

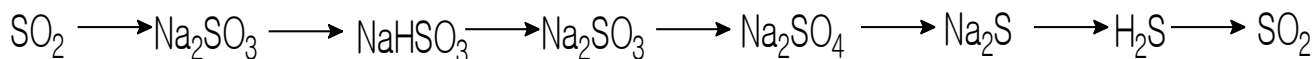
МАТЕРИАЛЫ ЗАДАНИЙ
отборочного этапа олимпиады школьников
«Инженерная олимпиада школьников Центра России»
по химии

Липецк 2017

ФГБОУ ВПО
«Липецкий государственный технический университет»
Инженерная олимпиада школьников Центра России
по химии
2016/17

Отборочный этап
Вариант 1
8 – 9 класс

Задание 1.



- 1) Напишите уравнения реакций, характеризующие данные превращения;
- 2) Элементы VI группы главной подгруппы Периодической системы Д.И. Менделеева называют «халькогены», что означает «рождающие руды». Приведите примеры (не менее 2-х) сульфидов (минералов), являющихся сырьем для черной и цветной металлургии, назовите эти минералы;
- 3) Попадание диоксида серы в атмосферу – одна из причин образования смога и кислотных дождей. Приведите уравнения химических реакций, описывающие образование кислотных осадков в атмосфере из SO_2 .
- 4) В диоксиде серы и сульфатах сера проявляет степень окисления +4, что говорит о ее способности к окислению и восстановлению. Приведите 2 примера реакций, в которых диоксид серы является окислителем, восстановителем. Укажите, в каком случае сера – окислитель, а в каком – восстановитель.

Решение

- 1) $\text{SO}_2 + 2 \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{NaHSO}_4$
- 3) $2 \text{NaHSO}_3 + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 4) $2 \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 = 2 \text{Na}_2\text{SO}_4$
- 5) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{C} \xrightarrow{700^\circ\text{C}} \text{Na}_2\text{S} + 4 \text{CO}$
- 6) $\text{Na}_2\text{S} + 2 \text{HCl} = 2 \text{NaCl} + \text{H}_2\text{S}$
- 7) $2 \text{H}_2\text{S} + 3 \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{SO}_2$

Ответы на вопросы:

- 2) FeS_2 – пирит; Sb_2S_3 – антимонит; PbS – галенит; HgS – киноварь; ZnS – сфалерит и вюрцит; CuS – ковеллин; Cu_2S – халькозин; CuFeS_2 – халькопирит и пр.
- 3) $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{SO}_3$
 $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$
- 4) $\text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{S} = 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{S}$, SO_2 – окислитель
 $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 = \text{SO}_3 + \text{NO}$, SO_2 – восстановитель; и любые другие реакции

Критерии оценивания:

- | | |
|---|--------------------------|
| 1. За каждое правильно написанное уравнение | 2 балла, всего 14 баллов |
| 2. За каждую правильную формулу минерала | 0,5 балла, всего 1 балл |

За правильное название минерала	0,5 балла, всего 1 балл
Названия типа «сульфид ртути» не принимаются	
3. За каждое уравнение превращения SO_2 в атмосфере	по 1 баллу, всего 2 балла
4. За каждое уравнение с указанием окислительно-восстановительной функции серы	по 1 баллу, всего 2 балла
Если уравнение написано правильно, а не указана окислительно-восстановительная функция серы	0,75 балла
ИТОГО	20 баллов

Задание 2. В 18,764 мл 5%-ного раствора (плотность 1,10 г/мл) сильной одноосновной кислоты $\text{H}\text{Э}\text{O}_3$ содержится $9,632 \cdot 10^{21}$ ионов.

- 1) Составьте формулу кислоты, назовите ее.
- 2) Приведите уравнения реакций, описывающие получение кислоты.
- 3) Изобразите структурную формулу кислоты. Является ли ее молекула плоской? Да или нет, почему?
- 4) Предположите окислительно-восстановительные свойства кислоты, подтвердите их уравнениями реакций (не менее 2-х).

Решение

1. Масса раствора $18,764 \cdot 1,1 = 20,64$ г

Масса кислоты в растворе: $20,64 \cdot 0,05 = 1,032$ г.

2. Так как кислота сильная, то при диссоциации из любого количества вещества образуется в 2 раза больше ионов, $\Rightarrow$ число молекул кислоты: $9,632 \cdot 10^{21} : 2 = 4,816 \cdot 10^{21}$

Количество кислоты: $4,816 \cdot 10^{21} : 6,02 \cdot 10^{23} = 8 \cdot 10^{-3}$ моль

3. Молярная масса кислоты: $1,032 : 0,008 = 129$ г/моль

4. Найдем элемент, образующий кислоту:

$M(\text{Э}) = 129 - (M(\text{H}) + 3 M(\text{O})) = 129 - (1 + 3 \cdot 16) = 129 - 49 = 80$ г/моль, $\Rightarrow \text{Br}$, $\Rightarrow \text{HBrO}_3$

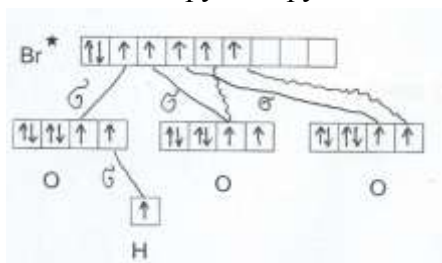
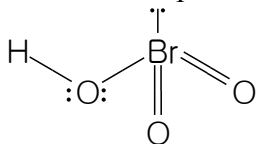
Это бромноватая кислота или бромат (V) водорода или триоксобромат водорода.

5. Получение бромноватой кислоты:

а) окисление бромной воды хлором: $\text{Br}_2 + 5 \text{Cl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{HBrO}_3 + 10 \text{HCl}$

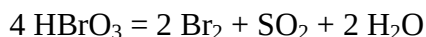
б) из солей: $3 \text{Br}_2 + 5 \text{AgBrO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = 5 \text{AgBr} \downarrow + 6 \text{HBrO}_3$ или из других солей

6. Молекула бромноватой кислоты не может быть плоской, т.к. у атома брома остается одна неподеленная пара электронов после образования всех связей с кислородом (sp^3 – гибридизация с 1 неподеленной парой электронов). Неподеленные электронные пары всех атомов кислорода будут отталкиваться друг от друга и от неподеленной пары брома.

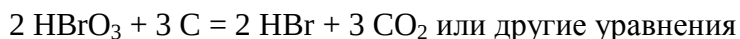


6. Поскольку степень окисления атома брома +5, по аналогии с соединениями хлора в этой степени окисления, бромноватая кислота – сильный окислитель:

- разлагается при нагревании



- взаимодействует с восстановителями:



Критерии оценивания:

- | | |
|---|-----------------------------|
| 1. Рассчитана масса вещества в растворе | 1 балл |
| 2. Рассчитано количество кислоты | 3 балла |
| 3. Рассчитана молярная масса кислоты | 1 балл |
| 4. Определен элемент, образующий кислоту | 1 балл |
| 5. Написана молекулярная формула кислоты | 1 балл |
| 6. Приведено любое ее название | 1 балл |
| 7. Приведен любой способ получения кислоты | 4 балла |
| 8. Приведена структурная формула | 1 балл |
| 9. Объяснено строение молекулы | 3 балла |
| 10. Указано, что соединения галогенов в степени окисления +5 – окислители | 1 балл |
| 11. Приведены любые 2 уравнения, иллюстрирующие окислительные свойства | по 1,5 балла, всего 3 балла |

ИТОГО

20 баллов

Задание 3. Сопоставьте формулы веществ и их тривиальные названия

- | | |
|---|-------------------------------------|
| 1. NH_3 , водный раствор | А. Известковое молоко |
| 2. Fe_3O_4 | Б. Синильная кислота |
| 3. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | В. Нашатырь |
| 4. Смесь CO и H_2 | Г. Сода кристаллическая |
| 5. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ | Д. Купоросное масло |
| 6. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ | Е. Квасцы алюмокалиевые |
| 7. $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | Ж. Олеум |
| 8. H_2SO_4 конц., техническая | З. Желтая кровяная соль |
| 9. Суспензия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в известковой воде | И. Глауберова соль |
| 10. NH_4Cl | К. Пирит, железный колчедан |
| 11. Раствор SO_3 в H_2SO_4 | Л. Железная окалина |
| 12. FeS_2 | М. Нашатырный спирт, аммиачная вода |
| 13. CaOCl_2 | Н. Водяной газ |
| 14. Na_2CO_3 | О. Термит |
| 15. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | П. Известь хлорная (белильная) |
| 16. NaHCO_3 | Р. Поташ |
| 17. K_2CO_3 | С. Известковая вода |
| 18. Смесь порошкообразных Al и Fe_3O_4 | Т. Сода питьевая |
| 19. Насыщенный водный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | У. Сода кальцинированная |
| 20. Водный раствор HCN | Ф. Красная кровяная соль |

Решение

1 – М; 2 – Л; 3 – И; 4 – Р; 5 – Ф; 6 – З; 7 – Е; 8 – Д; 9 – А; 10 – В; 11 – Ж; 12 – К; 13 – П; 14 – У; 15 – Г; 16 – Т; 17 – Р; 18 – О; 19 – С; 20 – Б.

Критерии оценивания:

За каждый правильный вариант сопоставления названия и формулы 1 балл

ИТОГО

20 баллов

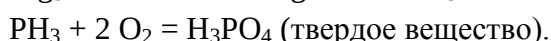
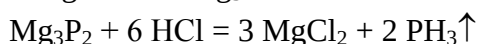
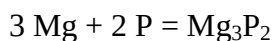
Задание 4. 31 г вещества X при взаимодействии с магнием образует 67 г соединения Mg_3X_2 , при обработке которого избытком соляной кислоты выделилось газообразное вещество. Сжиганием в избытке воздуха всего газообразного вещества получили твердое вещество – кислоту, которую полностью растворили в 100 г воды.

- 1) Определите исходное простое вещество.
- 2) Найдите концентрацию полученного раствора.
- 3) Объясните, почему высшая валентность, которую проявляет азот в своих соединениях, равна IV, а у фосфора высшая валентность равна V?
- 4) В чем сходство и в чем отличие свойств аммиака и фосфина? При ответе на вопрос рассмотрите: а) получение; б) отношение к воде; в) отношение к сильным кислотам.

Решение

1. Реакция взаимодействия магния с веществом X: $3 Mg + 2 X = Mg_3X_2$
2. Масса магния, вступившего в реакцию: $67 - 31 = 36$ г
Количество прореагировавшего магния: $36 : 24 = 1,5$ моль, =>
Количество вещества X: $1,5 : 1,5 = 1$ моль, =>
Молярная масса вещества X: $31 : 1 = 31$ г/моль, => это фосфор/

3. Реакции, которые протекают по условию задачи:



4. Расчет количества фосфорной кислоты

$$\nu(Mg_3X_2) = \nu(Mg)/3 = 1,5 : 3 = 0,5 \text{ моль}$$

$$\nu(PH_3) = \nu(Mg_3X_2) \cdot 2 = 0,5 \cdot 2 = 1 \text{ моль}$$

$$\nu(H_3PO_4) = \nu(PH_3) = 1 \text{ моль}$$

5. Масса фосфорной кислоты: $1 \cdot 98 = 98$ г

Масса раствора фосфорной кислоты: $98 + 100 = 198$ г

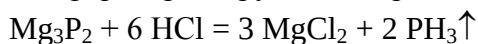
$$\omega(H_3PO_4) = 98/198 \cdot 100\% = 49,45\%$$

6. Азот и фосфор – элементы V группы главной подгруппы. У них одинаковое строение внешнего энергетического уровня – ns^2np^3 . Однако, азот – элемент II периода, => у него нет доступного d-подуровня, а фосфор, как элемент III периода, имеет доступный по энергии 3d-подуровень. Поэтому 3s-электроны фосфора могут распариться и образовать не 4, как у азота, а 5 связей.

7. Аммиак и фосфин – водородные соединения азота и фосфора, соответственно.

а) Аммиак получают прямым взаимодействием азота и водорода: $N_2 + 3 H_2 = 2 NH_3$

Фосфор не реагирует с водородом, и фосфин получают гидролизом фосфидов металлов:



б) Аммиак растворяется в воде в больших количествах и реагирует с ней, а фосфин мало растворим в воде и не реагирует с водой.

в) И аммиак и фосфин реагируют с сильными минеральными кислотами с образованием солей аммония и фосфония, соответственно.



Но соли фосфония менее прочные и в водном растворе распадаются.

Критерии оценивания:

1. Уравнения взаимодействий, указанных в задаче

по 2 балла, всего 8 баллов

- | | |
|--|---------|
| 2. Масса магния, вступившего в реакцию | 1 балл |
| 3. Найдено, что неизвестное вещество – фосфор | 2 балла |
| 4. Найдено количество фосфорной кислоты | 1 балл |
| 5. Рассчитана массовая доля кислоты в получившемся растворе | 3 балла |
| 6. Объяснение различия в высших валентностях азота и фосфора | 2 балла |
| 7. Объяснение сходств и различий аммиака и фосфина | |

по 1 баллу за каждый пункт, всего 3 балла

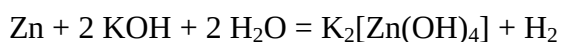
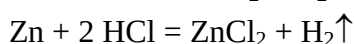
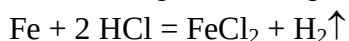
ИТОГО

20 баллов

Задание 5. При действии избытка хлороводородной кислоты на 20 г смеси меди, железа и цинка выделилось 4,48 л (н.у.) газа, а при обработке того же количества смеси избытком раствора едкого кали выделилось 2,24 л (н.у.) газа. Найдите массовые доли металлов в смеси.

Решение

1. Уравнения происходящих процессов:



2. Количество водорода, выделившегося при обработке смеси едким кали:

$$2,24 : 22,4 = 0,1 \text{ моль, } \Rightarrow \quad \mathcal{V}(\text{Zn}) = \mathcal{V}(\text{H}_2) = 0,1 \text{ моль,}$$

$$\text{Масса цинка:} \quad 0,1 \cdot 65 = 6,5 \text{ г}$$

3. Количество водорода, выделившегося при обработке смеси хлороводородной кислотой: $4,48 : 22,4 = 0,2 \text{ моль}$

Цинка в смеси 0,1 моль, $\Rightarrow$ при его взаимодействии с кислотой выделился 0,1 моль водорода. Тогда, количество водорода, выделившегося при взаимодействии железа с хлороводородной кислотой: $0,2 - 0,1 = 0,1 \text{ моль, } \Rightarrow \mathcal{V}(\text{Fe}) = 0,1 \text{ моль}$

$$\text{Масса железа:} \quad 0,1 \cdot 56 = 5,6 \text{ г}$$

$$4. \text{ Масса меди в смеси:} \quad 20 - (6,5 + 5,6) = 7,9 \text{ г}$$

5. Массовые доли металлов в смеси:

$$\omega(\text{Zn}) = 6,5/20 \cdot 100\% = 32,5\%$$

$$\omega(\text{Fe}) = 5,6/20 \cdot 100\% = 28\%$$

$$\omega(\text{Cu}) = 7,9/20 \cdot 100\% = 39,5\%$$

Критерии оценивания:

1. Уравнения происходящих процессов

с медью и железом

по 2 балла,

с цинком

4 балла, всего 8 баллов

2. Найдена масса цинка

3 балла

Найдена масса железа

3 балла

Найдена масса меди

3 балла

3. Рассчитаны массовые доли металлов в смеси

по 1 баллу, всего 3 балла

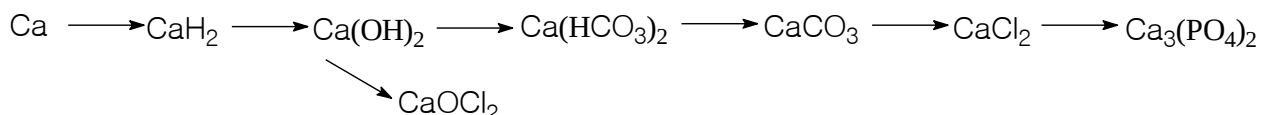
ИТОГО

20 баллов

ФГБОУ ВПО
«Липецкий государственный технический университет»
Инженерная олимпиада школьников Центра России
по химии
2016/17

Отборочный этап
Вариант 1
10 класс

Задание 1.

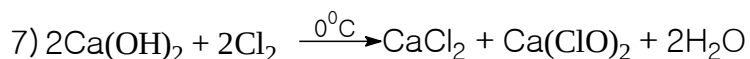
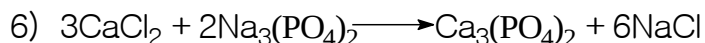
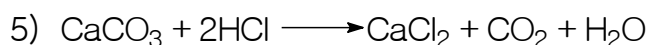
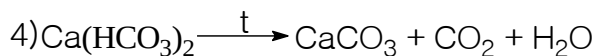
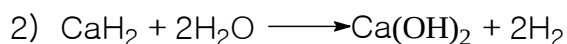
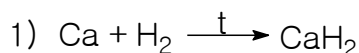


1) Напишите уравнения реакций, характеризующие данные превращения;

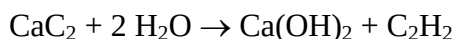
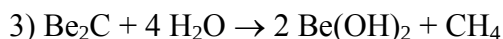
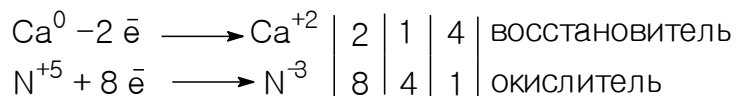
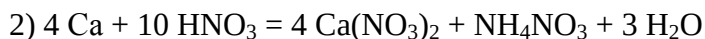
2) Известно, что кальций легко реагирует с кислотами, в том числе и с азотной. В зависимости от концентрации кислоты образуются различные продукты ее восстановления. При взаимодействии с разбавленной азотной кислотой среди продуктов значительную долю занимает аммиак, который растворяясь в кислоте, образует нитрат аммония. Напишите уравнение взаимодействия разбавленной азотной кислоты с кальцием, составьте электронный баланс, укажите окислитель и восстановитель, расставьте коэффициенты.

3) Все металлы II группы главной подгруппы образуют карбиды различного состава и строения. Например, известны Be_2C – производное метана, Mg_2C_3 – производное пропина, CaC_2 – производное ацетилена и др. Все карбиды необратимо разлагаются водой. Напишите уравнения взаимодействия выше указанных карбидов бериллия, магния и кальция с водой. Расставьте коэффициенты.

Решение



Вопросы:



Критерии оценивания:

1) За каждое правильно написанное уравнение цепочки	по 2 балла, всего 14 баллов
2) Задание 1:	
Расставлены коэффициенты	1 балл
Написан баланс	1 балл
Указан окислитель и восстановитель	1 балл
3) Задание 2:	
За каждое правильно написанное уравнение	1 балл, всего 3 балла
ИТОГО	20 баллов

Задание 2. Неорганическая соль железа (II) образует несколько кристаллогидратов, в том числе с массовой долей воды 45,32% и 10,59%.

- 1) Определите формулы кристаллогидратов.
- 2) Что такое купоросы? Какой из полученных кристаллогидратов является купоросом?
- 3) Что такое квасцы? Приведите пример квасцов, в состав которых входит железо.

Решение

1. Найдем формулу сухой соли, составив для этого систему уравнений по массовой доле воды в кристаллогидрате $\text{Fe}_x\text{An}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Fe}_x\text{An}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$:

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = 18y/M + 18y = 0,4532$$

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = 18z/M + 18z = 0,1059$$

$$18y = 0,4532M + 8,1576y$$

$$18z = 0,1059M + 1,9062z$$

$$\begin{cases} 9,843y = 0,4532M \\ 16,0938z = 0,1059M \end{cases}$$

$$\begin{cases} M = 21,72y \\ M = 151,97z \end{cases}$$

$$151,97z = 21,72y$$

$$7z = y \Rightarrow y : z = 7 : 1$$

2. Найдем молярную массу кислотного остатка:

$$0,4532 = 18 \cdot 7/M + 18 \cdot 7$$

$$0,4532 = 126/126 + M$$

$$0,4532M + 57,1032 = 126$$

$$0,4532M = 68,8968$$

$$M = 152$$

$$152 - 56 = 96, \Rightarrow \text{это сульфат}, \Rightarrow \text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}.$$

3. Купоросы – кристаллогидраты железа (II), цинка и меди (II). Из полученных кристаллогидратов $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – железный купорос.

4. Квасцы – это кристаллогидраты двойных сульфатов состава $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, где M^{I} – это однозарядный катион, чаще аммония или щелочного металла, а M^{III} – это трехзарядный катион Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} и др. Пример – железоаммонийные квасцы – $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Критерии оценивания:

1. Написаны формулы 2-х кристаллогидратов в общем виде	по 1 баллу, всего 2 балла
2. Составлена система из двух уравнений	по 2 балла за уравнение, всего 4 балла
3. Найдено количество воды в кристаллогидратах	5 баллов

4. Найдено, что кристаллогидраты – это сульфаты железа	3 балла
5. Написаны формулы кристаллогидратов	2 балла
6. Дано определение купоросам	1 балл
Указано, что купорос - $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1 балл
7. Дано определение квасцов, указана общая формула квасцов	1 балл
Приведен пример железосодержащих квасцов	1 балл
ИТОГО	20 баллов

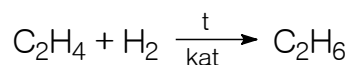
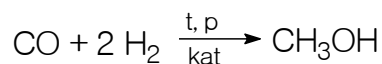
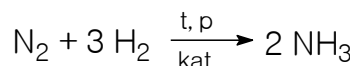
Задание 3. 10 л смеси (н.у.) водорода и неизвестного газа имеют массу 7,82 г. Известно, что на получение всего водорода, входящего в состав смеси, было израсходовано 11,68 г металлического цинка в его реакции с серной кислотой.

Задание:

- 1) Найдите молекулярную массу неизвестного газа.
- 2) Приведите 3 примера газообразных веществ, удовлетворяющих условию задачи.
- 3) Напишите реакции их взаимодействия с водородом, укажите условия протекания реакций.
- 4) Какой из указанных газов хорошо растворяется в воде? Как называется полученный раствор?

Решение

1. Реакция взаимодействия цинка с серной кислотой: $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$
2. $\nu(\text{Zn}) = 11,68 / 65 = 0,18$ моль, $\Rightarrow$
 $\nu(\text{H}_2) = 0,18$ моль, $\Rightarrow$
 $m(\text{H}_2) = 0,18 \cdot 2 = 0,36$ г,
 $V(\text{H}_2) = 0,18 \cdot 22,4 = 4,03$ л, $\Rightarrow$
 $m(\text{газа}) = 7,82 - 0,36 = 7,46$ г
 $V(\text{газа}) = 10 - 4,03 = 5,97$ л
3. $\nu(\text{газа}) = 5,97 : 22,4 = 0,267$ моль, $\Rightarrow$
 $M(\text{газа}) = 7,46 : 0,267 = 28$ г/моль
4. Молярную массу, равную 28 г/моль, имеют: угарный газ – CO, азот – N_2 и этилен (этен) – C_2H_4 .
5. Все перечисленные выше газы при определенных условиях взаимодействуют с водородом:



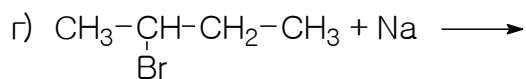
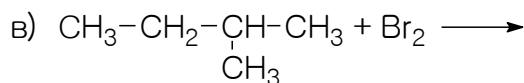
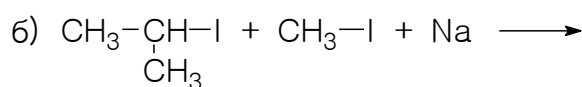
6. В 1 объеме воды растворяется 750 объемов аммиака. 3%-ный раствор аммиака - нашатырный спирт, концентрированный 25%-ный – аммиачная вода.

Критерии оценивания:

- | | |
|---|----------------------------|
| 1. Уравнение реакции получения водорода | 1 балл |
| 2. Расчет массы и объема водорода | по 2 балла, всего 4 балла |
| 3. Расчет массы и объема газа | по 2 балла, всего 4 балла |
| 4. Расчет молярной массы газа | 4 балла |
| 5. Формула одного газа | 0,5 балла, всего 1,5 балла |
| название | 0,5 балла, всего 1,5 балла |
| 6. Реакция газа с водородом с условиями | 1 балл, всего 3 балла |
| 7. Указан аммиак и дано любое название | 1 балл |

ИТОГО **20 баллов**

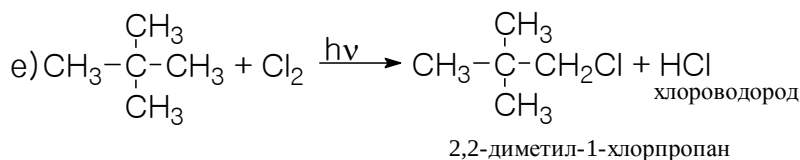
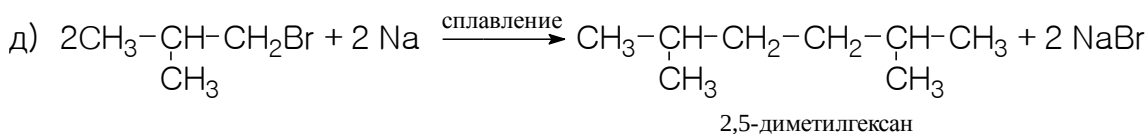
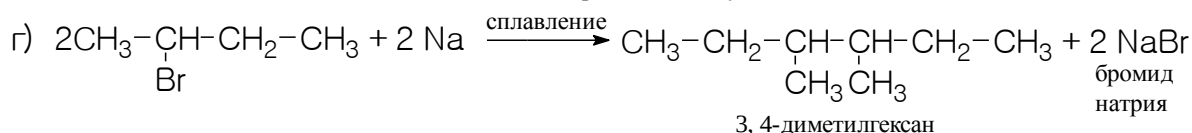
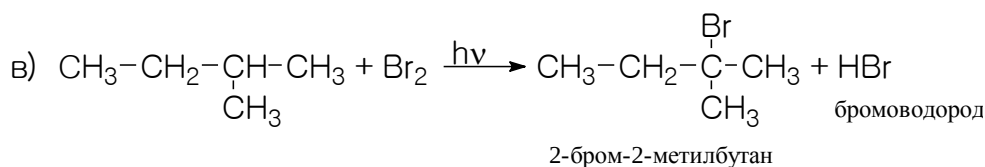
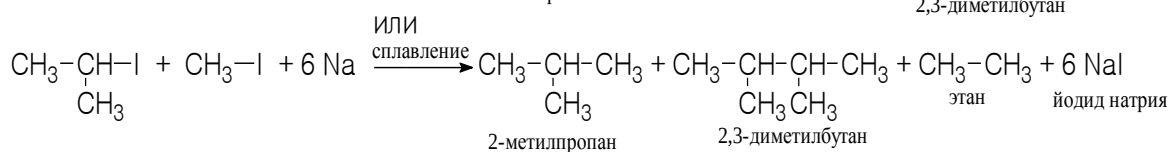
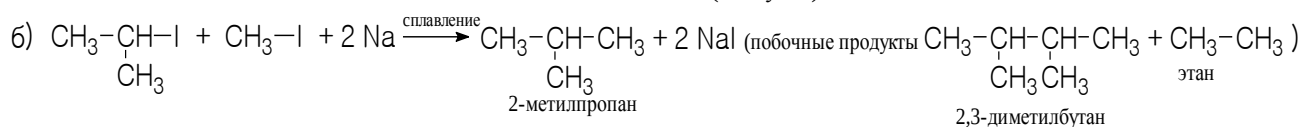
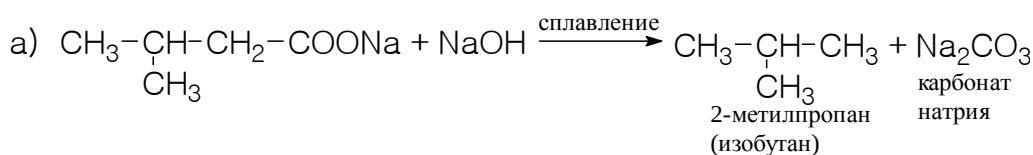
Задание 4. Запишите уравнения реакций, укажите условия их протекания и названия конечных продуктов; в случае необходимости расставьте коэффициенты:



д) получение 2,5-диметилгексана по Вюрцу (без побочных продуктов)

е) монохлорирование 2,2-диметилпропана

Решение



Критерии оценивания:

1) Каждое правильно написанное уравнение с коэффициентами 2 балла, всего 12 баллов

2) Указанные названия соединений 0,5 балла, всего 6,5 баллов

3) Указанные условия 0,25 балла, всего 1,5 балла

ИТОГО

20 баллов

Задание 5. Смешали 150 г раствора нитрата свинца (II) с массовой долей $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 8% и 70 г раствора сульфида натрия с массовой долей Na_2S 6%. Полученный осадок обработали избытком разбавленной азотной кислоты.

Задание:

- 1) Составьте уравнения всех происходящих реакций. В окислительно-восстановительных реакциях расставьте коэффициенты, используя электронный баланс. Укажите окислитель и восстановитель.
- 2) Вычислите массы сульфата свинца (II) и серы, получившихся после обработки веществ разбавленной азотной кислотой.
- 3) Что произойдет, если образовавшуюся реакционную смесь отфильтровать, и фильтрат упарить и прокалить?

Решение

1. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{PbS}\downarrow + 2 \text{Na}(\text{NO}_3)_2$
 $3 \text{PbS}\downarrow + 8 \text{HNO}_{3(\text{p-p})} \rightarrow 3 \text{PbSO}_4\downarrow + 8 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{S}^{-2} - 8\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{+6} \quad | 8 | 3 | \text{вос-ль}$
 $\text{N}^{+5} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{N}^{+2} \quad | 3 | 8 | \text{о-ль}$
2. $m(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 150 \cdot 0,08 = 12 \text{ г}$
 $\nu(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 12 : (207 + 62 \cdot 2) = 0,036 \text{ моль}$
3. $m(\text{Na}_2\text{S}) = 70 \cdot 0,06 = 4,2 \text{ г}$
 $\nu(\text{Na}_2\text{S}) = 4,2 : 78 = 0,054 \text{ моль}, \Rightarrow \text{Na}_2\text{S} \text{ в избытке}, \Rightarrow \text{он тоже реагирует с азотной кислотой.}$
4. $3 \text{Na}_2\text{S} + 8 \text{HNO}_3 \rightarrow 6 \text{NaNO}_3 + 3 \text{S}\downarrow + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{S}^{-2} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}^0 \quad | 2 | 3 | \text{вос-ль}$
 $\text{N}^{+5} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{N}^{+2} \quad | 3 | 2 | \text{о-ль}$
5. $\nu(\text{PbSO}_4) = \nu(\text{PbS}) = \nu(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,036 \text{ моль}$
 $m(\text{PbSO}_4) = 0,036 \cdot 303 = 10,91 \text{ г}$
6. $\nu(\text{Na}_2\text{S})_{\text{ост}} = 0,054 - 0,036 = 0,018 \text{ моль}$
 $\nu(\text{S}) = \nu(\text{Na}_2\text{S}) = 0,018 \text{ моль}$
 $m(\text{S}) = 0,018 \cdot 32 = 0,576 \text{ г}$
7. После отделения осадка фильтрат содержит нитрат натрия, который при прокаливании будет разлагаться с выделением кислорода:
 $2 \text{NaNO}_3 \rightarrow 2 \text{NaNO}_2 + \text{O}_2\uparrow$

Критерии оценивания:

- | | |
|--|---------------------------|
| 1. Уравнение взаимодействия $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2S | 1 балл |
| 2. Уравнения ОВР с коэффициентами | по 2 балла, всего 4 балла |
| 3. Электронный баланс с указанием окислителя и восстановителя | по 2 балла, всего 4 балла |
| 4. Рассчитано количество $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ | 1 балл |
| 5. Рассчитано количество Na_2S , указано, что он в избытке | 2 балла |
| 6. Рассчитано количество и масса PbSO_4 | по 1 баллу, всего 2 балла |
| 7. Рассчитан избыток Na_2S | 2 балла |
| 8. Рассчитаны количество и масса серы | по 1 баллу, всего 2 балла |
| 9. Уравнение разложения нитрата натрия | 2 балла |

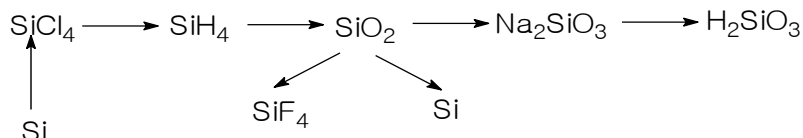
ИТОГО

20 баллов

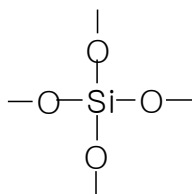
ФГБОУ ВПО
«Липецкий государственный технический университет»
Инженерная олимпиада школьников Центра России
по химии
2016/17

Отборочный этап
Вариант 1
11 класс

Задание 1.



- 1) Напишите уравнения реакций, характеризующие данные превращения;
- 2) Кристаллическая решетка SiO_2 и силикатов состоит из атомов кремния, окруженных четырьмя атомами кислорода – кремнекислородных тетраэдров $[\text{SiO}_4]$. Взаимное расположение этих тетраэдров, связанных общими вершинами, может быть различным, что обуславливает существование огромного многообразия структур силикатов. Представив проекцию SiO_4 на плоскость в виде



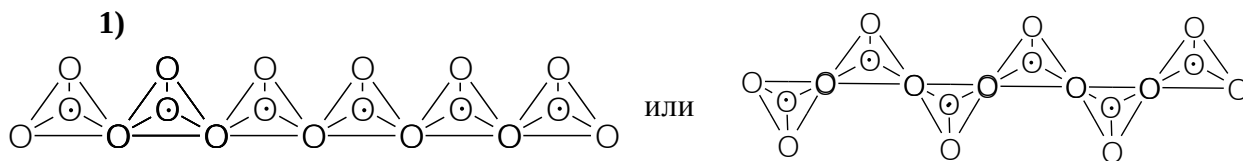
Изобразите строение линейного и циклического анионов, содержащих 6 атомов кремния.

Решение

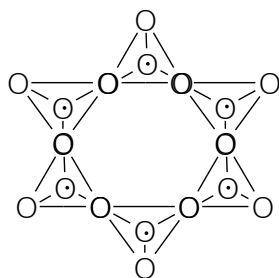
1)

- 1) $\text{Si} + 2\text{Cl}_2 \xrightarrow{t} \text{SiCl}_4$
- 2) $\text{SiCl}_4 + 4\text{H}_2 \xrightarrow{t, \text{кат.}} \text{SiH}_4 + 4\text{HCl}$
- 3) $\text{SiH}_4 + 2\text{O}_2 \xrightarrow{t} \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{SiH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{гор.}) \xrightarrow{\text{кат.}} \text{SiO}_2 + 4\text{H}_2$
- 4) $\text{SiO}_2 + 4\text{HF}(\text{газ}) \xrightarrow{t} \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 5) $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} \xrightarrow{t, \text{инерт. атм.}} \text{Si} + 2\text{MgO}$
- 6) $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \xrightarrow{t} \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 7) $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{SiO}_3$

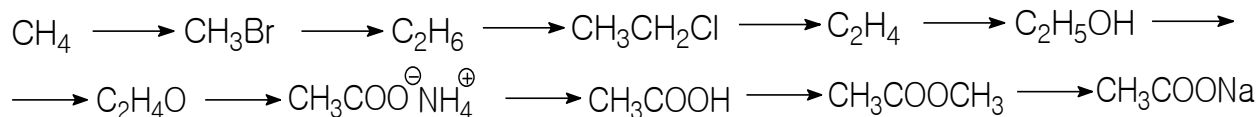
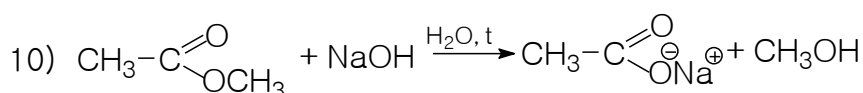
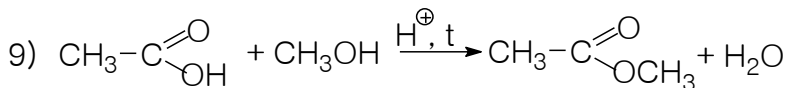
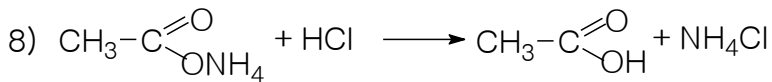
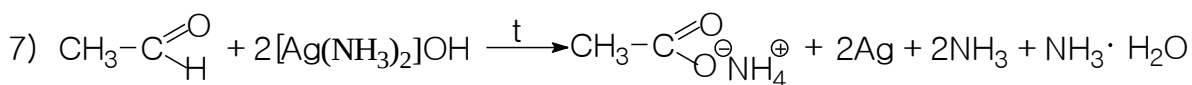
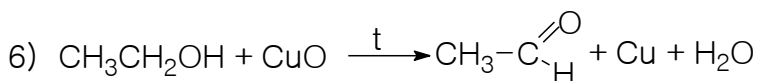
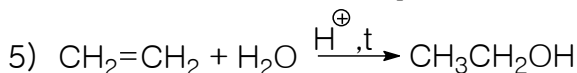
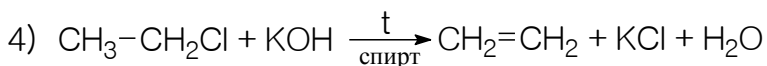
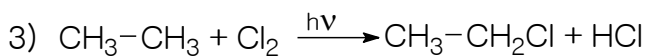
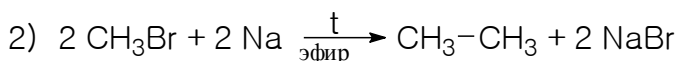
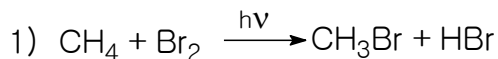
2)



2)

**Критерии оценивания:**

- | | |
|---|-----------|
| 1) За каждое правильно записанное уравнение с условиями | 2 балла |
| без условий | 1,5 балла |
| 2) Линейная структура тетраэдров в любом варианте | 3 балла |
| 3) Циклическая структура тетраэдров | 3 балла |

ИТОГО**20 баллов****Задание 2.** Осуществите цепочку превращений:**Решение****Критерии оценивания:**

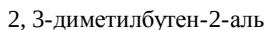
- | | |
|--|-----------|
| 1) За каждое правильно написанное уравнение с указанными условиями | 2 балла |
| без условий | 1,5 балла |

ИТОГО**20 баллов**

а) данное вещество взаимодействует с аммиачным раствором оксида серебра;
б) не имеет геометрических изомеров;
в) взаимодействует с водным раствором перманганата калия при 0 °С с выпадением бурого осадка;
г) при взаимодействии с перманганатом калия в кислой среде при нагревании углекислый газ не выделяется.

Решение

5. В условии сказано, что данное соединение взаимодействует с аммиачным раствором оксида серебра, => можно предположить, что это альдегид. Вещество реагирует с водным раствором перманганата калия при 0 °С, значит, оно должно содержать двойную связь. Но поскольку в условии сказано, что данное вещество не имеет геометрических изомеров, то двойная связь должна быть либо концевой, либо при одном из атомов углерода двойной связи должны быть одинаковые заместители. Однако, если двойная связь концевая, то при жестком окислении перманганатом калия одним из продуктов будет углекислый газ, => вещество должно иметь внутреннюю двойную связь. Этому соответствуют следующие структурные формулы:


$$3 \text{ CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} + 4 \text{ KMnO}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O} \xrightarrow{0^\circ\text{C}} 3 \text{ CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OK}}{\text{C}}} + 4 \text{ MnO}_2 + \text{ KOH}$$

Критерии оценивания:

- | | |
|--|---------------------------|
| 1) Найдено количество углерода и его масса | 2 балла |
| 2) Найдено количество водорода и его масса | 2 балла |
| 3) Сделана проверка на кислород и найдено его количество | 3 балла |
| 4) Выведена молекулярная формула вещества и доказана ее справедливость | 3 балла |
| 5) Доказана возможность существования 2-х структурных формул | 5 баллов |
| 6) Даны 2 названия | 1 балл |
| 7) Написаны 2 уравнения реакций (схемы не принимать) | по 2 балла, всего 4 балла |

ИТОГО**20 баллов**

Задание 4. Определите формулу кристаллогидрата сульфата металла, если известно, что массовая доля соли в нем равна 51,351% и масса воды в 0,5 моль кристаллогидрата на 9 г меньше массы безводной соли.

Решение

1. Формула кристаллогидрата: $Me_x(SO_4)_y \cdot zH_2O$

Молярная масса кристаллогидрата: $xM + 96y + 18z$

Массовая доля сухой соли в кристаллогидрате:

$$\omega = 0,51351 = \frac{xM + 96y}{xM + 96y + 18z}$$

2. Если масса воды в 0,5 моль кристаллогидрата меньше массы сухой соли на 9 г, то в 1 моль – на 18 г, $\Rightarrow xM + 96y = 18 + 18z$

3. Составим и решим систему уравнений:

$$\begin{cases} 0,51351 = \frac{xM + 96y}{xM + 96y + 18z} \\ xM + 96y = 18 + 18z \end{cases}$$

$$\begin{cases} z = 18 \\ xM + 96y = 342 \end{cases}$$

Далее перебираем значения x и y , получаем, что

$$\begin{cases} x = 27 \\ y = 3 \end{cases}$$

4. Формула кристаллогидрата $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$

Критерии оценивания:

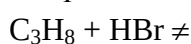
- | | |
|--|----------|
| 1. Составлена формула кристаллогидрата | 2 балла |
| 2. Составлено уравнение для расчета массовой доли соли в кристаллогидрате | 5 баллов |
| 3. Составлено уравнение по разнице масс сухой соли и воды в кристаллогидрате | 5 баллов |
| 4. Решена система уравнений | 5 баллов |
| 5. Записана истинная формула кристаллогидрата | 3 балла |

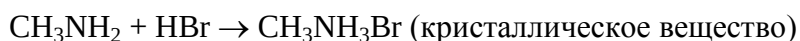
ИТОГО**20 баллов**

Задание 5. Смесь метиламина и пропана объемом 7,84 л (н.у.) смешали с газообразным бромоводородом. Полученная газовая смесь имеет плотность 2,955 г/л и объем 5,6 л (н.у.). Определите объемные доли компонентов в исходной смеси.

Решение

1. Уравнения реакций:





2. Молярная масса полученной газовой смеси:

$$M_{\text{смеси}} = 2,955 \cdot 22,4 = 66,192 \text{ г/моль}$$

Полученная газовая смесь может состоять из пропана и оставшегося после реакции с бромоводородом метиламина, если бромоводород был взят в недостатке; или же из пропана и оставшегося бромоводорода, если он был взят в избытке. Если смесь состоит из пропана и метиламина, то ее молярная масса должна быть в диапазоне от 31 до 44. В случае пропана и бромоводорода молярная масса должна быть в интервале от 44 до 81. Полученная молярная масса больше 44, следовательно, это смесь бромоводорода и пропана.

3. Количество полученной смеси: $\nu(\text{смеси}) = 5,6 / 22,4 = 0,25 \text{ моль}$.

4. Пусть $x - \nu(\text{C}_3\text{H}_8)$, $y - \nu(\text{HBr})$, тогда

$$x + y = 0,25$$

$$m(\text{C}_3\text{H}_8) = 44x, m(\text{HBr}) = 81y$$

$$M_{\text{смеси}} = \frac{m(\text{C}_3\text{H}_8) + m(\text{HBr})}{\nu(\text{C}_3\text{H}_8) + \nu(\text{HBr})}$$

$$66,192 = \frac{44x + 81y}{0,25}$$

$$x = 0,1$$

$$y = 0,15$$

5. $\nu(\text{C}_3\text{H}_8) = 0,1 \text{ моль}$

$$V(\text{C}_3\text{H}_8) = 2,24 \text{ л}$$

Тогда объем метиламина в исходной смеси равен:

$$V(\text{CH}_3\text{NH}_2) = 7,84 - 2,24 = 5,6 \text{ л}$$

6. Объемные доли веществ в исходной смеси:

$$\varphi(\text{C}_3\text{H}_8) = 5,6 / 7,84 = 0,71$$

$$\varphi(\text{HBr}) = 2,24 / 7,84 = 0,29$$

Критерии оценивания:

1. Уравнения реакций	2 балла
2. Найдена молярная масса смеси	2 балла
3. Доказано, что полученная газовая смесь состоит из C_3H_8 и HBr	6 баллов
4. Найдено количество смеси	1 балл
5. Найден объем пропана	5 баллов
6. Найден объем метиламина	1 балл
7. Рассчитаны объемные доли веществ в исходной смеси	3 балла
ИТОГО	20 баллов

ФГБОУ ВПО
«Липецкий государственный технический университет»
Инженерная олимпиада школьников Центра России
по химии
2016/17

Отборочный этап

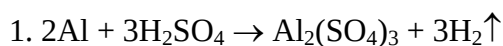
Вариант 2

8 – 9 класс

Задание 1. В раствор серной кислоты с массовой долей 15% поместили алюминиевый шарик массой 10,8 г. Через некоторое время, когда диаметр шарика уменьшился вдвое, массовая доля кислоты стала 6%.

Рассчитайте: а) массу исходного раствора серной кислоты; б) объем выделившегося водорода; в) массовую долю сульфата алюминия в получившемся растворе.

Решение



2. Исходное количество алюминия: $\nu(\text{Al}) = 10,8 / 27 = 0,4$ моль

3. Пусть начальный радиус шарика – R. Диаметр уменьшился в 2 раза, значит и радиус уменьшился в 2 раза. Начальный объем шарика – $V_0 = \frac{4}{3}\pi R^3$. Если радиус уменьшился в 2 раза, то конечный объем шарика – $V_1 = \frac{4}{3}\pi (R/2)^3 = \frac{4}{24}\pi R^3$, т.е. объем уменьшится в 8 раз. Плотность алюминия – величина постоянная, $\rho = m/V$. Если объем уменьшается в 8 раз, то плотность не изменится, если масса тоже уменьшится в 8 раз. Следовательно, конечная масса алюминия – $10,8 / 8 = 1,35$ г.

Конечное количество алюминия:

$$\nu(\text{Al}) = 1,35 / 27 = 0,05 \text{ моль, } \Rightarrow$$

$$\nu(\text{Al})_{\text{прореагировавшего}} = 0,4 - 0,05 = 0,35 \text{ моль}$$

$$m(\text{Al}) = 10,8 - 1,35 = 9,45 \text{ г}$$

4. $\nu(\text{H}_2) = 0,35 \cdot 1,5 = 0,525$ моль

Объем выделившегося водорода:

$$V(\text{H}_2) = 11,76 \text{ л}$$

$$m(\text{H}_2) = 0,525 \cdot 2 = 1,05 \text{ г}$$

5. $\nu(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{прореагировавшей}} = \nu(\text{H}_2) = 0,525$ моль

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{прореагировавшей}} = 0,525 \cdot 98 = 51,45 \text{ г}$$

6. Пусть начальная масса раствора серной кислоты – x г, тогда масса вещества в нем 0,15x г. В результате реакции масса серной кислоты в растворе уменьшилась на 51,45 г, $\Rightarrow$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{конеч.}} = 0,15x - 51,45 \text{ г}$$

В результате реакции в раствор перешло 9,45 г алюминия и ушло из раствора 1,05 г водорода, $\Rightarrow$ $m(\text{раствора})_{\text{конеч.}} = x + 9,45 - 1,05 = x + 8,4$ г

Конечная массовая доля раствора:

$$0,06 = \frac{0,15x - 51,45}{x + 8,4}$$

$$x = 577,3 \text{ г}$$

7. $\nu(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \nu(\text{H}_2) / 3 = 0,525 / 3 = 0,175$ моль

$$m(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 0,175 \cdot 342 = 59,85 \text{ г}$$

$$m(\text{раствора})_{\text{конеч.}} = 577,3 + 8,4 = 585,7 \text{ г}$$

$$\omega(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 59,85 / 585,7 = 0,102 \text{ или } 10,2\%$$

Критерии оценивания:

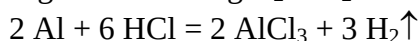
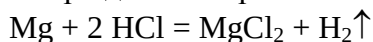
1. Уравнение реакции	1 балл
2. Найдено исходное количество алюминия	1 балл
3. Найдена оставшаяся масса алюминиевого шарика	5 баллов
4. Найдены количество и масса прореагировавшего алюминия	по 1,5 балла, всего 3 балла
5. Найдены объем и масса водорода	по 1 баллу, всего 2 балла
6. Найдены количество и масса прореагировавшей H_2SO_4	по 1 баллу, всего 2 балла
7. Рассчитана начальная масса раствора серной кислоты	4 балла
8. Рассчитана массовая доля сульфата алюминия	2 балла
ИТОГО	20 баллов

Задание 2. При взаимодействии 1 г смеси меди, алюминия и магния, взятых в виде порошков, с разбавленным раствором HCl выделяются 900 мл (н.у.) водорода. Из такой же массы указанной смеси можно получить 0,125 г оксида меди (II) в индивидуальном состоянии.

- 1) Рассчитайте массовую долю (%) каждого компонента смеси.
- 2) Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно из данной смеси выделить медь и получить оксид меди (II). Укажите условия получения оксида меди (II).
- 3) Почему при высокой температуре нельзя получить чистый CuO ?

Решение

1. При действии разбавленного раствора HCl реагируют лишь Mg и Al :



2. Пусть содержание магния и алюминия в смеси:

$$v(\text{Mg}) = x \text{ моль},$$

$$v(\text{Al}) = y \text{ моль}.$$

Тогда массы этих веществ составят:

$$m(\text{Mg}) = 24x, m(\text{Al}) = 27y \text{ г}$$

3. Количество вещества водорода: $v(\text{H}_2) = 0,9 / 22,4 = 0,04$ моль

$$v(\text{H}_2) = x + 1,5y = 0,04 \text{ моль}$$

$$x + 1,5y = 0,04$$

4. Количество CuO ($M = 80$ г/моль), которое можно получить из смеси, эквивалентно количеству содержащейся в смеси Cu ($M = 64$ г/моль):

$$v(\text{CuO}) = v(\text{Cu}) = 0,125 / 80 = 0,00156 \text{ моль}, \Rightarrow$$

$$v(\text{Cu}) = 0,00156 \text{ моль}$$

$$m(\text{Cu}) = 0,1 \text{ г}$$

Тогда масса магния и алюминия в смеси $1 - 0,1 = 0,9$ г, $\Rightarrow$

$$24x + 27y = 0,9$$

При решении системы получаем:

$$x = 0,03; y = 0,0067$$

$$5. m(\text{Mg}) = 0,72 \text{ г}$$

$$m(\text{Al}) = 0,18 \text{ г}$$

$$m(\text{Cu}) = 0,1 \text{ г}$$

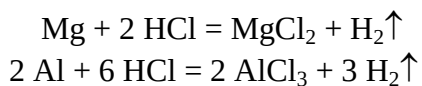
$$\omega(\text{Mg}) = 72\%$$

$$\omega(\text{Al}) = 18\%$$

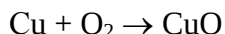
$$\omega(\text{Cu}) = 10\%$$

6. Способ получения оксида меди (II) из смеси

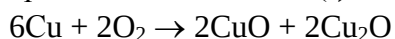
1) Обработать смесь соляной кислотой:



Медь при этом останется в осадке. После выделения меди из раствора ее нужно нагреть на воздухе при температуре не выше 350°C:



При более высокой температуре будет образовываться смесь черного оксида меди (II) и красного оксида меди (I):



Критерии оценивания:

- | | |
|---|---------------------------|
| 1. Уравнения взаимодействия Mg и Al с HCl | по 2 балла, всего 4 балла |
| 2. Составлена система и найдены количества или массы Al и Mg | 6 баллов |
| 3. Рассчитаны массовые доли Mg и Al | 2 балла |
| 4. Предложен способ выделения меди из смеси | 3 балла |
| 5. Приведено уравнение и указаны условия получения CuO | 3 балла |
| 7. Приведено уравнение окисления меди при $t > 400^\circ\text{C}$ | 2 балла |

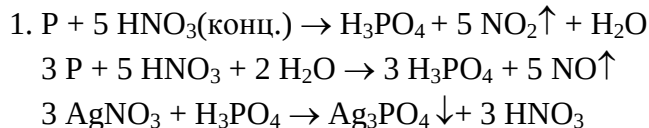
ИТОГО

20 баллов

Задание 3. 13,6 г образца фосфора прореагировало с азотной кислотой. При этом произошло выделение одинаковых объемов сначала бурого, затем бесцветного газов. По окончании реакции к полученному водному раствору добавили избыток нитрата серебра и получили 166,4 г осадка ярко-желтого цвета.

- 1) Какова массовая доля фосфора во взятом образце?
- 2) Запишите уравнения приведенных реакций.

Решение



2. Поскольку в конечный раствор был добавлен избыток нитрата серебра, то вся фосфорная кислота, образовавшаяся в результате двух реакций, прореагировала с получением ярко-желтого осадка фосфата серебра.

$$n(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 166,4 / 419 = 0,4 \text{ моль, } \Rightarrow$$

$$n(\text{P}) = 0,4 \text{ моль}$$

$$m(\text{P}) = 12,4 \text{ г}$$

$$\omega(\text{P}) = 12,4 \cdot 100 / 13,6 = 91,2\%$$

Критерии оценивания:

- | | |
|--|------------------------------|
| 1) Реакции взаимодействия фосфора с азотной кислотой | по 5 баллов, всего 10 баллов |
| 2) Реакция взаимодействия фосфорной кислоты с нитратом серебра | 3 балла |
| 3) Обоснование того, что весь фосфор перешел в фосфорную кислоту | 2 балла |
| 4) Определение состава осадка ярко-желтого цвета | 2 балла |
| 4) Рассчитана масса фосфора | 2 балла |
| 5) Рассчитана массовая доля фосфора | 1 балл |

ИТОГО

20 баллов

Задание 4. Вещество массой 14,9 г, образованное двумя видами химических частиц с одинаковым электронным строением $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, полностью прореагировало с 20,0 г 98 %-ной серной кислоты.

- 1) Напишите уравнение реакции.
- 2) Определите массу образовавшейся соли.
- 3) Напишите уравнение реакции водного раствора образовавшейся соли с металлическим магнием.

Решение

1. Электронному строению соответствуют KCl, CaS, ScP, K₂S и сочетания этих катионов и анионов.

2. Количество серной кислоты:

$$v(\text{H}_2\text{SO}_4) = 20 / 98 = 0,204 \text{ моль}$$

3. С вышеуказанными солями серная кислота реагирует в соотношении 1 : 1 или 1 : 2, тогда количество соли должно быть 0,2 или 0,4 моль.

$$v(\text{KCl}) = 14,9 / 74,5 = 0,2 \text{ моль}$$

$$v(\text{CaS}) = 14,9 / 72 = 0,207 \text{ моль}$$

$$v(\text{ScP}) = 14,9 / 76 = 0,196 \text{ моль}$$

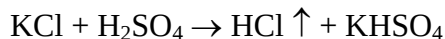
$$v(\text{K}_2\text{S}) = 14,9 / 110 = 0,135 \text{ моль}$$

По количеству подходит KCl. CaS тоже мог бы приблизительно подойти, но при его взаимодействии с серной кислотой будет получаться мало растворимый CaSO₄, который с магнием реагировать не будет.

ScP не может быть искомой солью, поскольку серная кислота в данном случае будет в недостатке.

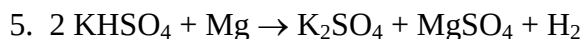
K₂S может быть искомой солью, тогда серная кислота будет в избытке, и при взаимодействии этих веществ будет образовываться смесь K₂SO₄ и KHSO₄. KHSO₄ будет реагировать с магнием.

4. Рассмотрим KCl. Твердая соль реагирует с концентрированной серной кислотой с выделением хлороводорода:



$$v(\text{KHSO}_4) = 0,2 \text{ моль}$$

$$m(\text{KHSO}_4) = 0,2 \cdot 136 = 27,2 \text{ г}$$



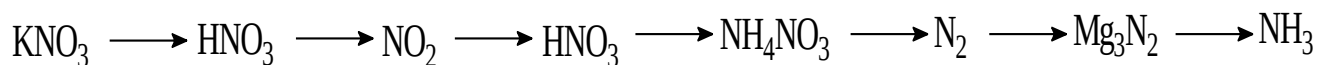
Критерии оценивания:

- | | |
|--|----------------------------|
| 1. Установлены формулы веществ (не менее 4) | по 1 баллу, всего 4 |
| 2. Рассчитано количество H ₂ SO ₄ и необходимое для реакции количество солей | 2 балла |
| 3. Рассчитано количество солей и приведено доказательство возможности реакции каждой соли с H ₂ SO ₄ | по 2 балла, всего 8 баллов |
| 4. Реакция KCl с H ₂ SO ₄ | 2 балла |
| 5. Количество KHSO ₄ | 2 балла |
| 6. Реакция KHSO ₄ с Mg | 2 балла |

ИТОГО

20 баллов

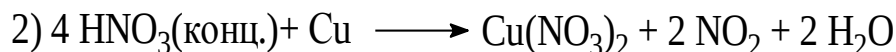
Задание 5. Осуществите следующие превращения:



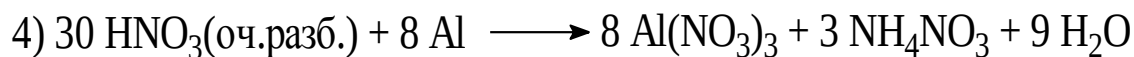
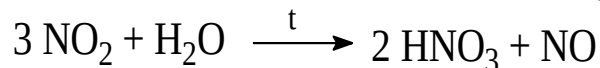
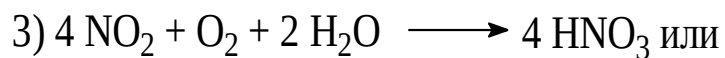
Решение



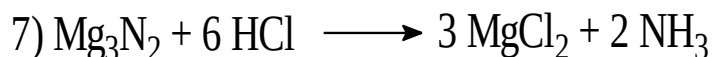
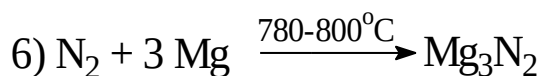
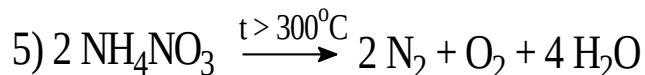
Образование средней соли не считать ошибкой.



или любое другое уравнение взаимодействия азотной кислоты с образованием оксида азота (IV).



Или взаимодействие очень разбавленной азотной кислоты с цинком.



Критерии оценивания:

1) Уравнение 1 с указанными условиями	2 балла
без условий	0 баллов
2) Все остальные уравнения с указанными условиями	3 балла, всего 18 баллов
без условий	1 балл

ИТОГО

20 баллов

ФГБОУ ВПО
«Липецкий государственный технический университет»
Инженерная олимпиада школьников Центра России
по химии
2016/17

Отборочный этап
Вариант 2
10 класс

Задание 1. Если к твердому нитрату натрия добавить концентрированную фосфорную кислоту, то при нагревании смеси из нее можно отогнать азотную кислоту.

- 1) Напишите уравнение реакции (фосфорная кислота в избытке).
- 2) Означает ли данный эксперимент, что фосфорная кислота сильнее азотной?
- 3) Можно ли получить азотную кислоту при реакции 30 %-ных растворов азотнокислого натрия и фосфорной кислоты?
- 4) Почему концентрированная азотная кислота на свету приобретает желтую окраску?
- 5) Все соли азотной кислоты – нитраты – хорошо растворимы в воде. Их растворы обладают незначительными окислительными свойствами. Цинк и алюминий в щелочном растворе восстанавливают нитраты и нитриты до аммиака. Приведите уравнения взаимодействия нитрата и нитрита калия с алюминием и цинком в щелочном растворе. Коэффициенты расставьте с помощью электронного баланса.

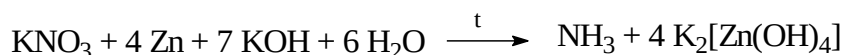
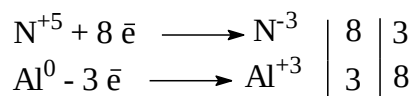
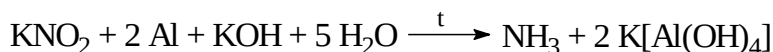
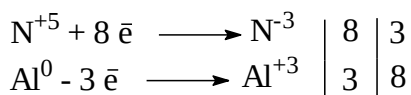
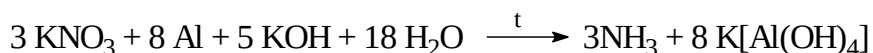
Решение

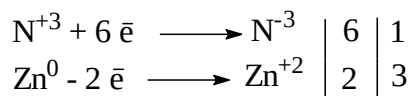
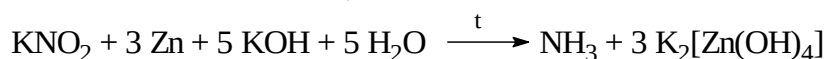
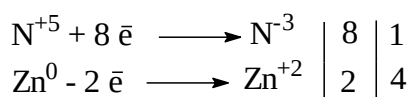
- 1) $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{конц.})} + \text{NaNO}_{3(\text{тв.})} \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3 \uparrow$ (при нагревании)
- 2) Сила кислоты определяется ее способностью диссоциировать в водном растворе, а в описанной реакции равновесие сдвигается вправо за счет разной летучести кислот (фосфорная менее летучая, чем азотная), но не их силы. Т.е. фосфорная кислота слабее по своей силе, чем азотная..
- 3) В водном растворе в равновесии будут находиться несколько ионов. Поскольку при реакции не будет выделяться газ, не будет осадка, и не будет образовываться слабого электролита или воды, то азотную кислоту в этом случае получить будет нельзя.
- 4) Азотная кислота – это бесцветная, дымящая на воздухе жидкость. На свету, как и при нагревании, азотная кислота разлагается:



Диоксид азота (NO_2), растворяясь в азотной кислоте, придает ей окраску от желтой до бурой.

5)





Критерии оценивания:

- | | |
|--|------------------------------------|
| 1) Реакция взаимодействия NaNO_3 и H_3PO_4 | 2 балла |
| 2) Показано, что H_3PO_4 более слабая, чем HNO_3 | 2 балла |
| 3) Показано, что в растворе по данной реакции HNO_3 получить нельзя | 2 балла |
| 4) Объяснение с уравнением
без уравнения | 2 балла
0,5 балла |
| 5) За каждое уравнение с балансом
без баланса | 3 балла, всего 12 баллов
1 балл |

ИТОГО

20 баллов

Задание 2. Качественный анализ минерала леонита показал присутствие в нем ионов калия, магния и сульфат-ионов. При прокаливании образца минерала массой 14,64 г его масса уменьшается на 2,88 г. Такая же навеска минерала при растворении в воде и последующем прибавлении избытка раствора хлорида бария образует 18,64 г осадка. Определите формулу леонита.

Решение

1. Анализ качественного состава говорит о том, что минерал состоит из сульфатов магния и калия. Они растворимы в воде, поэтому минерал должен тогда растворяться в воде. При прокаливании минерал теряет массу, это может быть только вода, значит минерал - кристаллогидрат.

$$2. \nu(\text{H}_2\text{O}) = 2,88 / 18 = 0,16 \text{ моль} \quad m(\text{MgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4) = 14,64 - 2,88 = 11,76 \text{ г}$$

3. При взаимодействии с хлоридом бария в осадок выпадает сульфат бария:

$$\nu(\text{BaSO}_4) = 18,64 / 233 = 0,08 \text{ моль}, \Rightarrow \nu(\text{SO}_4^{2-}) = 0,08 \text{ моль}, \Rightarrow \nu(\text{MgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4) = 0,08 \text{ моль}$$

4. Составим систему уравнений. Пусть x – количество MgSO_4 , а y – количество K_2SO_4 , $\Rightarrow$

$$x + y = 0,08$$

Тогда $m(\text{MgSO}_4) = 120 x \text{ г}$, а $m(\text{K}_2\text{SO}_4) = 174 y \text{ г}$, $\Rightarrow$

$$120 x + 174 y = 11,76$$

$$x = 0,04, y = 0,04, \Rightarrow$$

$$\nu(\text{MgSO}_4) : \nu(\text{K}_2\text{SO}_4) : \nu(\text{H}_2\text{O}) = 0,04 : 0,04 : 0,16 = 1 : 1 : 4, \Rightarrow$$

5. Формула минерала $\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Критерии оценивания:

- | | |
|---|----------|
| 1) Проанализирован состав минерала, вычислено количество воды | 4 балла |
| 2) Найдена масса сухих солей в минерале | 3 балла |
| 3) Найдено количество сульфата бария | 1 балл |
| 4) Найдено общее количество сухих солей в минерале | 3 балла |
| 5) Составлена и решена система уравнений | 5 баллов |
| 6) Выведена формула минерала | 4 балла |

ИТОГО

20 баллов

Задание 3. Смесь этена и пропена объемом 11,2 л имеет плотность по водороду 16,8. К смеси прибавили такой же объем водорода и пропустили ее над платиновым катализатором. Объем смеси на выходе из реактора составил 17,92 л. Определите состав начальной и конечной смеси газов (в % по объему) и степень превращения (в %), считая, что она одинакова для обоих алкенов. Все объемы измерены при н.у.

Решение

1. Средняя молярная масса смеси:

$$M = 16,8 \cdot 2 = 33,6 \text{ г/моль}$$

$$\nu(\text{смеси}) = 11,2 / 22,4 = 0,5 \text{ моль}$$

2. Пусть x – количество этена, $(0,5 - x)$ – количество пропена, тогда средняя молярная масса смеси:

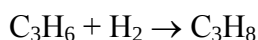
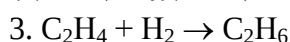
$$33,6 = \frac{x \cdot 28 + (0,5 - x) \cdot 42}{0,5}$$
$$x = 0,3$$

$$\nu(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,3 \text{ моль}, \nu(\text{C}_3\text{H}_6) = 0,2 \text{ моль}$$

3. Объемная доля и молярная доля равны между собой, поэтому

$$\varphi(\text{C}_2\text{H}_4) = \chi(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,3 / 0,5 = 0,6 \text{ (60\%)}$$

$$\varphi(\text{C}_3\text{H}_6) = \chi(\text{C}_3\text{H}_6) = 0,2 / 0,5 = 0,4 \text{ (40\%)}$$



Поскольку количество этилена и этана, а также пропилена и пропана равны, то расходуется в данных реакциях водород.

$11,2 + 11,2 = 22,4$ л – объем смеси после добавления водорода.

$22,4 - 17,92 = 4,48$ л – объем израсходованного водорода.

$$\nu(\text{H}_2)_{\text{изр.}} = 4,48 / 22,4 = 0,2 \text{ моль} - \text{это 40\% от исходного количества водорода, } \Rightarrow$$

Общее количество прореагировавших алкенов тоже 0,2 моль или 40% от их общего количества.

В условии сказано, степень превращения алкенов одинакова, значит для каждого алкена степень превращения 40%.

$$4. \nu(\text{C}_2\text{H}_4)_{\text{прореагир.}} = 0,3 \cdot 0,4 = 0,12 \text{ моль, } \Rightarrow$$

$$\nu(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,12 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{C}_3\text{H}_6)_{\text{прореагир.}} = 0,2 \cdot 0,4 = 0,08 \text{ моль, } \Rightarrow$$

$$\nu(\text{C}_3\text{H}_8) = 0,08 \text{ моль, } \Rightarrow$$

Конечная смесь состоит из C_2H_6 , C_3H_8 и оставшихся H_2 , C_2H_4 и C_3H_6 .

$$\nu(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,3 - 0,12 = 0,18 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{C}_3\text{H}_6) = 0,2 - 0,08 = 0,12 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{H}_2) = 0,5 - 0,2 = 0,3 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,12 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{C}_3\text{H}_8) = 0,08 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{смеси}) = 0,8 \text{ моль}$$

$$\varphi(\text{C}_2\text{H}_4) = \chi(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,18 / 0,8 = 0,225 \text{ (22,5\%)}$$

$$\varphi(\text{C}_2\text{H}_6) = \chi(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,12 / 0,8 = 0,15 \text{ (15\%)}$$

$$\varphi(\text{C}_3\text{H}_6) = \chi(\text{C}_3\text{H}_6) = 0,12 / 0,8 = 0,15 \text{ (15\%)}$$

$$\varphi(\text{C}_3\text{H}_8) = \chi(\text{C}_3\text{H}_8) = 0,08 / 0,8 = 0,1 \text{ (10\%)}$$

$$\varphi(\text{H}_2) = \chi(\text{H}_2) = 0,3 / 0,8 = 0,375 \text{ (37,5\%)}$$

Критерии оценивания:

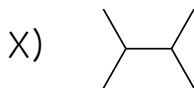
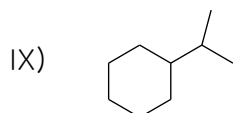
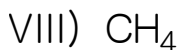
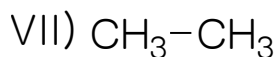
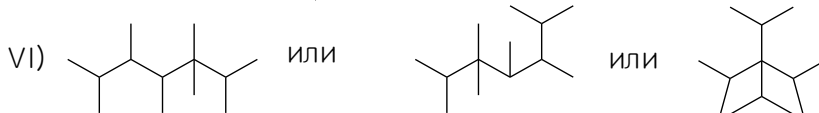
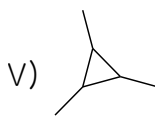
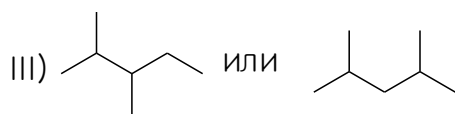
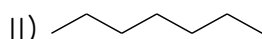
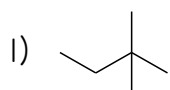
- | | |
|---|----------|
| 1) Найдена средняя молярная масса смеси | 1 балл |
| 2) Найдены количества алкенов в исходной смеси (любым способом) | 4 балла |
| 3) Рассчитан процентный состав исходной смеси | 2 балла |
| 4) Рассчитано количество прореагировавшего водорода | 2 балла |
| 5) Рассчитана степень превращения водорода и алкенов (любым способом) | 4 балла |
| 6) Рассчитаны количества веществ в конечной смеси | 5 баллов |
| 7) Рассчитан процентный состав конечной смеси | 2 балла |

ИТОГО**20 баллов**

Задание 4. Атом углерода в органических соединениях называют первичным, вторичным, третичным или четвертичным, в зависимости от того, с каким числом соседних углеродных атомов он связан (с одним, двумя, тремя или четырьмя). В таблице представлены сведения о структуре некоторых углеводородов, не содержащих кратных связей.

Алкан	Число первичных атомов С	Число вторичных атомов С	Число третичных атомов С	Число четвертичных атомов С
I	4	1	0	1
II	2	5	0	0
III	4	1	2	0
IV	1	2	1	0
V	3	0	3	0
VI	8	0	4	1
VII	2	0	0	0
VIII	0	0	0	0
IX	2	5	2	0
X	4	0	2	0

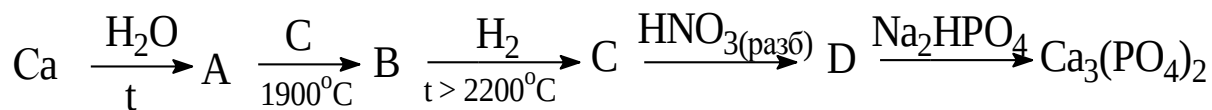
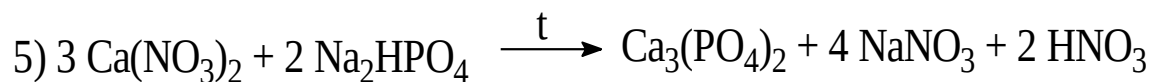
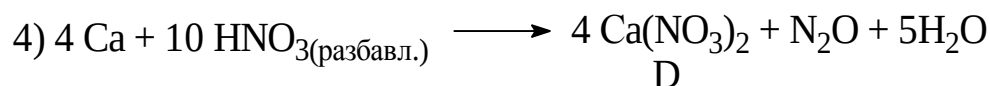
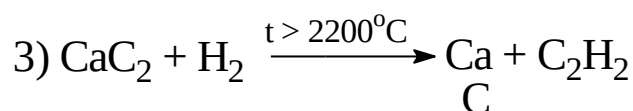
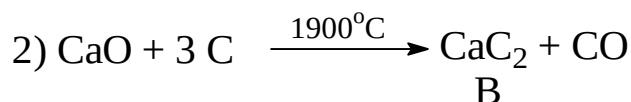
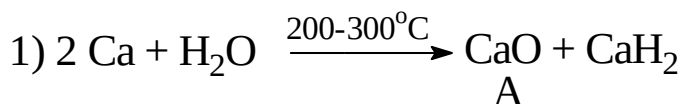
Изобразите структурные формулы углеводородов I – X.

Решение

Критерии оценивания:

1) За любую структурную формулу, отвечающую условию

2 балла, всего 20 баллов

ИТОГО**20 баллов****Задание 5.** Осуществите цепочку превращений:**Решение****Критерии оценивания:**

1) За каждое уравнение с условиями

4 балла, всего 20 баллов

без условий

1 балл, всего 5 баллов

В уравнении 4 принимать любой продукт, отвечающий условиям

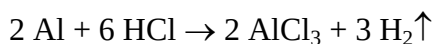
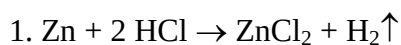
ИТОГО**20 баллов**

ФГБОУ ВПО
«Липецкий государственный технический университет»
Инженерная олимпиада школьников Центра России
по химии
2016/17

Отборочный этап
Вариант 2
11 класс

Задание 1. Образец сплава цинка с алюминием массой 10,55 г растворили в избытке соляной кислоты. При этом выделилось 7,28 л газа (приведено к н.у.). Определите массовые доли металлов в сплаве. Какой объем газа выделится при растворении того же сплава в горячем растворе концентрированной щелочи?

Решение



2. $\nu(\text{H}_2) = 7,28 / 22,4 = 0,325$ моль

Пусть $\nu(\text{Zn}) = x$, $\nu(\text{Al}) = y$, тогда $m(\text{Zn}) = 65x$, $m(\text{Al}) = 27y$,

$\nu(\text{H}_2)$ в реакции Zn с кислотой = x ,

$\nu(\text{H}_2)$ в реакции Al с кислотой = $1,5y$. Составим систему уравнений:

$$x + 1,5y = 0,325$$

$$65x + 27y = 10,55$$

$$x = 0,1$$

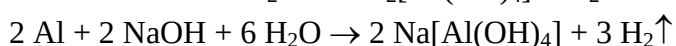
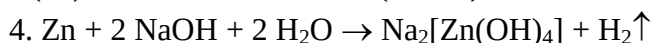
$$y = 0,15$$

3. $m(\text{Zn}) = 0,1 \cdot 65 = 6,5$ г

$$m(\text{Al}) = 0,15 \cdot 27 = 4,05$$
 г

$$\omega(\text{Zn}) = 6,5 / 10,55 = 0,616 \text{ (61,6\%)}$$

$$\omega(\text{Al}) = 4,05 / 10,55 = 0,384 \text{ (38,4\%)}$$



$$\nu(\text{H}_2) = 0,1 + 0,15 \cdot 1,5 = 0,1 + 0,225 = 0,325 \text{ моль}$$

$$V(\text{H}_2) = 0,325 \cdot 22,4 = 7,28 \text{ л}$$

Критерии оценивания:

- | | |
|---|------------------------------|
| 1) Уравнения взаимодействия Zn и Al с HCl | по 1,5 балла, всего 3 балла |
| 2) Уравнения взаимодействия Zn и Al с NaOH | по 2,5 балла, всего 5 баллов |
| 3) Расчет количества Al и Zn в сплаве | 7 баллов |
| 4) Расчет массовой доли металлов в сплаве | 2 балла |
| 5) Расчет объема выделившегося водорода в реакции сплава со щелочью | 3 балла |

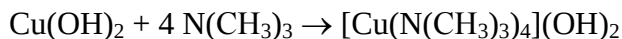
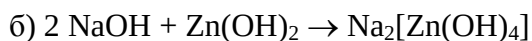
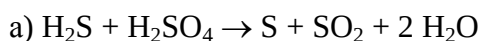
ИТОГО

20 баллов

Задание 2. Приведите по 1 примеру реакций между двумя кислотами при условии, что: а) обе кислоты – неорганические, б) одна кислота органическая, другая – неорганическая. Решите аналогичную задачу для двух оснований.

Решение

Наиболее простые примеры реакций между двумя кислотами – окислительно-восстановительные, а между двумя основаниями – реакции комплексообразования:



Критерии оценивания:

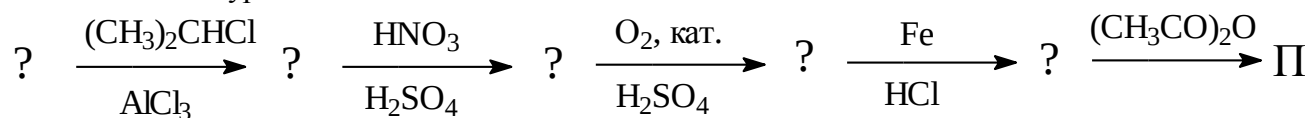
1) За каждую реакцию

по 5 баллов, всего 20 баллов

ИТОГО

20 баллов

Задание 3. Ниже представлена схема синтеза вещества **II** – основного компонента многих жаропонижающих и болеутоляющих препаратов (Панадол, Тайленол, Эффералган и т.д.). Известно, что **II** содержит 63,6 % углерода, 5,94 % водорода, 21,2 % кислорода и 9,26 % азота, а на нейтрализацию водного раствора 1,51 г **II** расходуется 10,0 мл одномолярного раствора NaOH. Расшифруйте цепочку превращений и назовите вещество **II** по номенклатуре ИЮПАК.



Решение

1. Вывод молекулярной формулы вещества **II**:

$$\nu(\text{C}) = 63,6 / 12 = 5,3 \text{ моль}$$

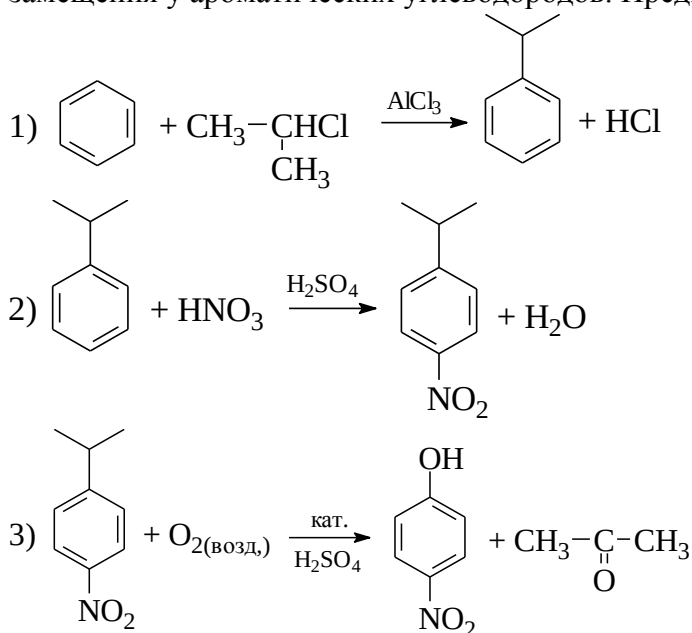
$$\nu(\text{H}) = 5,94 / 1 = 5,94 \text{ моль}$$

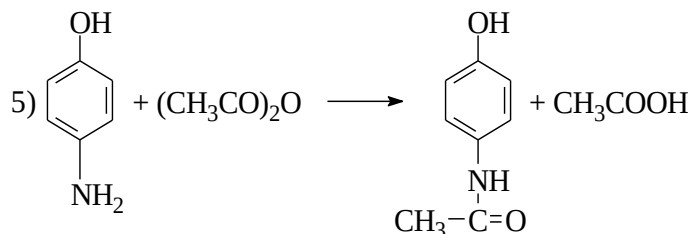
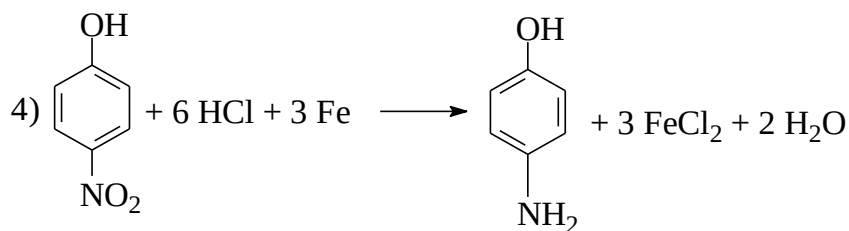
$$\nu(\text{O}) = 21,2 / 16 = 1,325 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{N}) = 9,26 / 14 = 0,66 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{C}) : \nu(\text{H}) : \nu(\text{O}) : \nu(\text{N}) = 5,3 : 5,94 : 1,325 : 0,66 = 8 : 9 : 2 : 1, \Rightarrow \text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$$

2. Соединение сильно ненасыщено, стоит предположить, что это производное бензола. Тем более, что условия 1-ой реакции указывают на реакцию электрофильного замещения у ароматических углеводородов. Предположим, что это бензол:





При нитровании изопропилбензола образуется в основном *para*-изомер, так как объемная изопропильная группа блокирует *орто*-положение. На последней стадии существует возможность ацелирования как OH- так и -NH₂ группы. Однако, данные титрования **II** однозначно указывают его кислотные свойства, т.е. на наличие фенольного фрагмента. Таким образом, должна ацелироваться -NH₂ группа.

Наиболее распространенное тривиальное название **II** – парацетамол. Номенклатурное название – **N-ацетил-1,4-аминогидроксibenзол** (принимаются и другие верные названия).

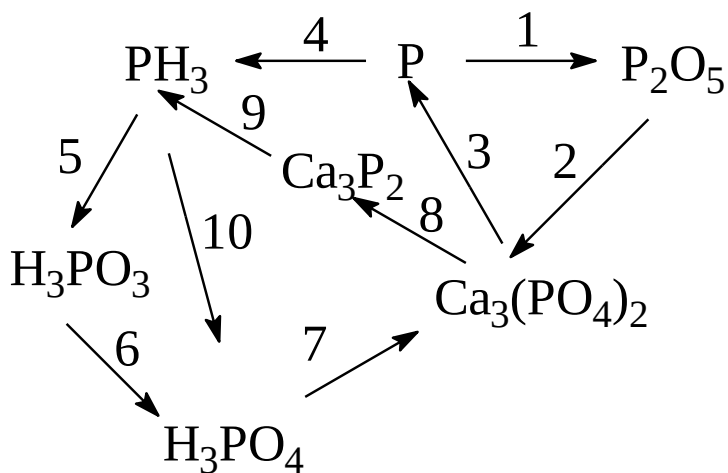
Критерии оценивания:

- | | |
|--|--------------------------|
| 1) Выведена молекулярная формула соединения | 2 балла |
| 2) Установлено, что II – ароматическое соединение – производное бензола | 2 балла |
| 3) За каждую правильно написанную реакцию | 3 балла, всего 15 баллов |
| 4) Дано любое правильное номенклатурное название II | 1 балл |

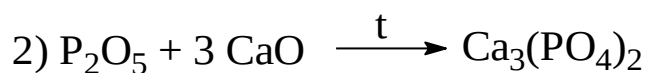
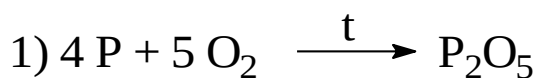
ИТОГО

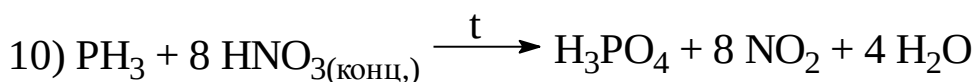
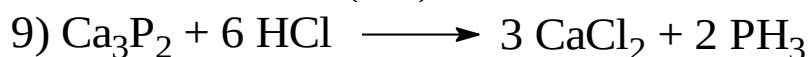
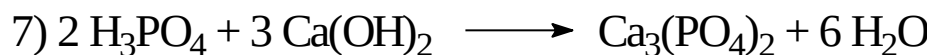
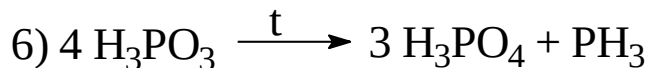
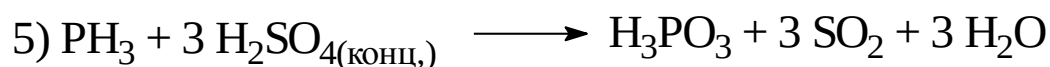
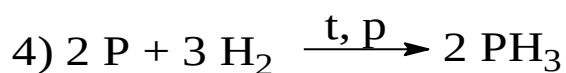
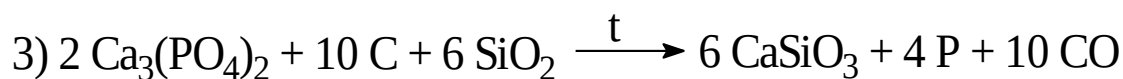
20 баллов

Задание 4. Осуществите следующие превращения:



Решение





Критерии оценивания:

1) Каждое уравнение с указанными условиями

2 балла, всего 20 баллов

Без условий

1 балл

ИТОГО

20 баллов

Помимо указанных принимать любые другие возможные способы получения необходимых веществ.

Задание 5. Три изомерных вещества А, Б и В содержат 49,0% углерода, 2,7% водорода и элемент Х. Продукты сгорания этих веществ в кислороде не содержат нелетучего остатка и полностью поглощаются раствором щелочи. Плотность паров этих веществ в пересчете на нормальные условия равна 6,56 г/л. Молекула соединения А имеет нулевой дипольный момент, дипольный момент молекулы Б больше, чем молекулы В. Установите структурные формулы этих трех изомеров.

Решение

1. Молярная масса всех трех веществ:

$$M = 6,56 \cdot 22,4 = 147 \text{ г/моль.}$$

$$2. m(\text{C}) = 147 \cdot 0,49 = 72 \text{ г}$$

$$v(\text{C}) = 72 / 12 = 6 \text{ моль}$$

$$m(\text{H}) = 147 \cdot 0,027 = 4 \text{ г/моль}$$

$$v(\text{H}) = 4 / 1 = 4 \text{ моль}$$

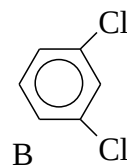
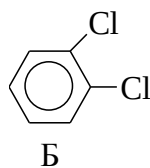
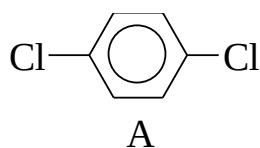
$$m(\text{X}) = 147 - (72 + 4) = 71 \text{ г}$$

Логично предположить, что это Х – это атом хлора и в молекулах всех изомеров содержится по 2 атома хлора. При сгорании хлорорганических веществ образуются только летучие продукты, которые полностью будут поглощаться растворами щелочей, о чем и сказано в условии задачи, => других вариантов нет.

3. Таким образом, формула каждого из веществ $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$. Это изомеры дихлорбензола: 1,2-, 1,3-, 1,4-дихлорбензолы.

4. Дипольный момент молекулы представляет собой сумму векторов дипольных моментов отдельных связей. Нулевой дипольный момент соответствует 1,4-изомеру, т.е. А -

1,4-дихлорбензол. Дипольный момент 1,2-дихлорбензола больше, чем 1,3-дихлорбензола, т.к. угол между связями меньше. $\Rightarrow$ **Б** - 1,2 - дихлорбензол, **В** - 1,3 - дихлорбензол.



Критерии оценивания:

1. Найдена молярная масса изомеров	2 балла
2. Найдены количества углерода и водорода	по 2 балла, всего 4 балла
3. Найдена масса элемента Х и доказано, что это 2 атома хлора	6 баллов
4. Выведена молекулярная формула изомеров	2 балла
5. Установлены структурные формулы изомеров	по 2 балла, всего 6 баллов
ИТОГО	20 баллов

ФГБОУ ВПО
«Липецкий государственный технический университет»
Инженерная олимпиада школьников Центра России
по химии
2016/17

Отборочный этап
Вариант 3
8 – 9 класс

Задача 1. Калий, в отличие от натрия, при сгорании на воздухе образует надпероксид. Качественный состав надпероксида калия совпадает с качественным составом оксида калия. Содержание калия в надпероксиде составляет 54,93% (по массе).

Надпероксид калия является сильным окислителем и реагирует со многими простыми и сложными веществами. При этом одним из продуктов таких реакций часто (но не всегда) является продукт реакции оксида калия с этими же веществами.

1. Определите эмпирическую формулу надпероксида калия.

2. Запишите уравнение реакций надпероксида калия с:

- а) оксидом водорода
- б) оксидом углерода(IV)
- в) оксидом углерода(II)
- г) оксидом азота(IV)
- д) соляной кислотой
- е) серой
- ж) металлическим калием

Решение

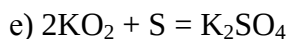
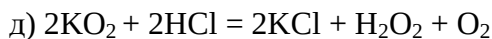
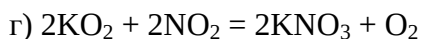
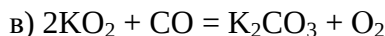
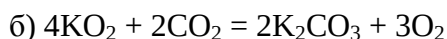
1. Если качественный состав надпероксида калия совпадает с качественным составом оксида калия, то состоит он только из калия и кислорода. Массовая доля кислорода - 45,07%. Если масса надпероксида 100 г, то

$$\nu(\text{K}) = 54,93 / 39 = 1,4 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{O}) = 45,07 / 16 = 2,8 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{K}) : \nu(\text{O}) = 1,4 : 2,8 = 1 : 2, \Rightarrow \text{формула надпероксида калия } \text{KO}_2.$$

2. Уравнения реакций:



Критерии оценивания:

1) Выведена формула надпероксида калия 2,5 балла

2) За каждое правильное уравнение с коэффициентами 2,5 балла, всего 17,5 баллов

За правильное уравнение без коэффициентов 1,5 балла

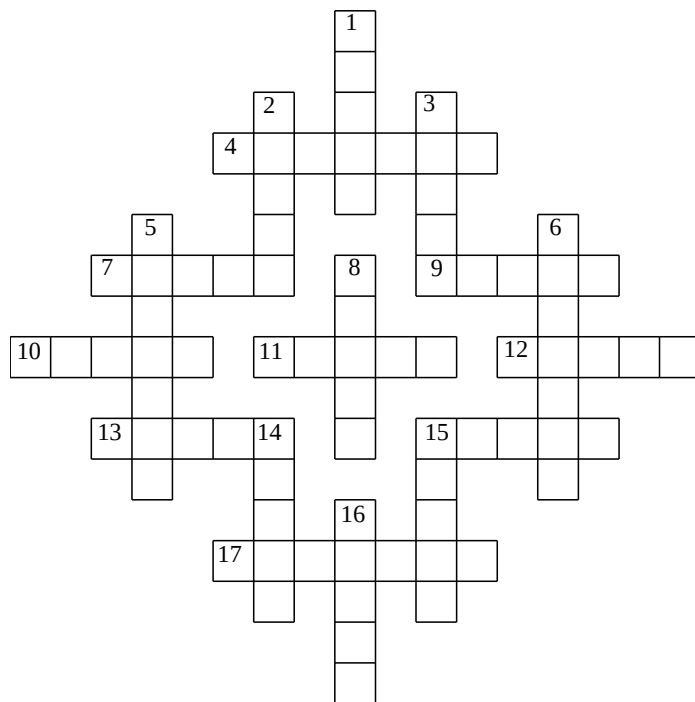
ИТОГО

20 баллов

Задача 2. Кроссворд.

По горизонтали: 4. Простые вещества, обладающие характерным блеском. 7. Благородный металл, спутник платины. 9. Сложное вещество, состоящее из двух элементов. 10. Единица измерения массы. 11. Драгоценный камень. 12. Жидкость, применяемая для производства и разбавления масляных красок. 13. Природная смесь, сырье для керамической промышленности. 15. Древнерусское название золота. 17. Реакция, сопровождающаяся выделением света и тепла.

По вертикали: 1. Сложное вещество растительного происхождения. 2. Газ, применяемый для наполнения аэростатов. 3. Мягкий, ковкий серебристо-белый металл. 5. Условная запись в химии. 6. Вещество, в растворе которого метиловый оранжевый окрашивается в желтый цвет. 8. Физическое свойство. 14. Благородный газ. 15. Деталь лабораторного штатива. 16. Болотный газ.



Решение

По горизонтали: 4. Металлы. 7. Родий. 9. Оксид. 10. Грамм. 11. Топаз. 12. Олифа. 13. Глина. 15. Злато. 17. Горение.

По вертикали: 1. Сахар. 2. Гелий. 3. Олово. 5. Формула. 6. Кислота. 8. Запах. 14. Аргон. 15. Зажим. 16. Метан.

Критерии оценивания:

1) Каждый правильный ответ

1 балл, всего 17 баллов

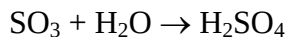
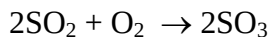
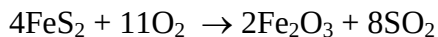
ИТОГО

17 баллов

Задача 3. Определите массу пирита, содержащего 10% примесей, необходимого для получения 1 т олеума с массовой долей серного ангидрида 10%.

Решение

1. Уравнения реакций:



2. Олеум – это 100%-ная H_2SO_4 , содержащая SO_3 . В 1 т олеума с $\omega(\text{SO}_3) = 10\%$

$$m(\text{SO}_3) = 100 \text{ кг} (v = 1,25 \text{ кмоль}), m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 900 \text{ кг}$$

$$v(\text{H}_2\text{SO}_4) = 9,184 \text{ кмоль} = v(\text{SO}_3), \text{ необходимого для ее получения по реакции (3).}$$

$$m(\text{SO}_3) = 734,7 \text{ кг.}$$

Общая масса SO_3 , необходимого для получения олеума, равна $100 + 734,7 = 834,7 \text{ кг}$

$$v_{\text{общ}}(\text{SO}_3) = 1,25 + 9,184 = 10,434 \text{ кмоль, } \Rightarrow$$

$$v(\text{SO}_2) = v(\text{SO}_3) = 10,434 \text{ кмоль, } \Rightarrow$$

$$v(\text{FeS}_2) = 0,5v(\text{SO}_2) = 5,217 \text{ кмоль}$$

$$3. m(\text{пирита}) = 5,217 \cdot 120 / 0,9 \approx 696 \text{ кг}$$

Критерии оценивания:

1) За каждое уравнение	3 балла, всего 9 баллов
2) Рассчитаны масса H_2SO_4 и SO_3 в олеуме	2 балла
3) Рассчитано общее количество SO_3 , необходимое, для получения 1 т олеума	4 балла
4) Рассчитано количество FeS_2	3 балла
5) Рассчитана масса пирита	2 балла

ИТОГО

20 баллов

Задача 4. Чистая азотная кислота неустойчива и при нагревании или под действием света способна разлагаться. Одним из продуктов ее разложения является газообразный (при н.у.) оксид А, который в 1,6 раза тяжелее воздуха. Массовая доля кислорода в нем – 69,55%. При взаимодействии азотной кислоты с медью выделяется оксид Б, который незначительно тяжелее воздуха, а массовая доля азота в нем равна 46,68%. При полном растворении меди массой 3,81 г в избытке азотной кислоты выделилось 896 см^3 (н.у.) этого газа.

- 1) Установите формулы оксидов А и Б;
- 2) При разложении азотной кислоты кроме оксида А также образуются вода и кислород. Составьте уравнение разложения азотной кислоты.
- 3) Составьте уравнение упомянутой в задаче реакции растворения меди в азотной кислоте.
- 4) Какой объем газов образуется при разложении 10 г азотной кислоты при н.у.?

Решение

$$1. M(\text{A}) = 29 \cdot 1,6 \approx 46,4 \text{ г/моль. Это оксид азота.}$$

$$2. \omega(\text{O}) = 69,55, \Rightarrow$$

$$\omega(\text{O}) = \frac{16n}{46,4} = 0,6955$$

$$n = 2$$

$$3. \omega(\text{N}) = 30,45, \Rightarrow$$

$$\omega(\text{N}) = \frac{14n}{46,4} = 0,3045$$

$$n = 1, \Rightarrow$$

Формула А – NO_2

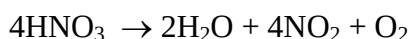
4. Оксид Б – незначительно тяжелее воздуха. Примем его молярную массу за 29, тогда

$$\omega(\text{N}) = \frac{14n}{29} = 0,4668$$

$$n = 1, \Rightarrow$$

Фрмула Б – NO .

5. Уравнение разложения HNO_3 :



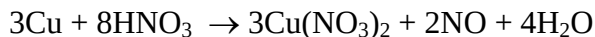
$v(\text{HNO}_3) = 10/63 = 0,159$ моль, $\Rightarrow v(\text{NO} + \text{O}_2) = 0,159 + 0,159/4 = 0,19875$ моль
 $V(\text{газов}) = 4,45$ л

6. Растворение меди в азотной кислоте:

$v(\text{Cu}) = 3,81 / 64 = 0,06$ моль

$v(\text{NO}) = 0,896/22,4 = 0,04$ моль

$v(\text{Cu}) : v(\text{NO}) = 0,06 : 0,04 = 3 : 2, \Rightarrow$



Критерии оценивания:

1) Выведена формула А	5 баллов
2) Выведена формула Б	5 баллов
3) Написано полное уравнение разложения азотной кислоты уравнение без коэффициентов	3 балла 1 балл
4) Рассчитан объем выделившихся газов	2 балла
5) Найдено соотношение между количеством меди и количеством NO	3 балла
6) Написано полное уравнение взаимодействия меди с HNO_3 Уравнение без коэффициентов	3 балла 1 балл

ИТОГО

21 балл

Задача 5. Закончите уравнения реакций:

- 1) $2\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots + \dots$
- 2) $\text{Br}_2 + 2\text{NaOH}_{(\text{разб.})} \rightarrow \dots + \dots + \dots$
- 3) $3\text{Br}_2 + 6\text{NaOH}_{(\text{конц.})} \rightarrow \dots + \dots + \dots$
- 4) $3\text{Br}_2 + 3\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{конц, гор.})} \rightarrow \dots + \dots + \dots$
- 5) $\text{Br}_2 + 3\text{F}_2 \rightarrow \dots$
- 6) $\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \dots$
- 7) $\text{Br}_2 + 5\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{гор.})} \rightarrow \dots + \dots$
- 8) $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \dots + \dots$
- 9) $\text{Br}_2 + \text{I}_2 \rightarrow \dots$

Решение

- 1) $2\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HBr} + \text{O}_2$
- 2) $\text{Br}_2 + \text{NaOH}_{(\text{разб.})} \rightarrow \text{NaBr} + \text{NaBrO} + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $3\text{Br}_2 + 6\text{NaOH}_{(\text{конц.})} \rightarrow 5\text{NaBr} + \text{NaBrO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 4) $3\text{Br}_2 + 3\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{конц, гор.})} \rightarrow 5\text{NaBr} + \text{NaBrO}_3 + 3\text{CO}_2$
- 5) $\text{Br}_2 + 3\text{F}_2 \rightarrow 2\text{BrF}_3$
- 6) $\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{BrCl}$
- 7) $\text{Br}_2 + 5\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{гор.})} \rightarrow 2\text{HBrO}_3 + 10\text{HCl}$
- 8) $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{HBr} + \text{S}$
- 9) $\text{Br}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{IBr}$

Критерии оценивания:

1) 1, 5, 6, 8, 9 уравнения	по 2 балла, всего 10 баллов
2) 2, 3, 4, 7 уравнения	по 3 балла, всего 12 баллов

ИТОГО

22 балла

ФГБОУ ВПО
«Липецкий государственный технический университет»
Инженерная олимпиада школьников Центра России
по химии
2016/17

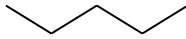
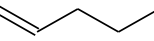
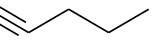
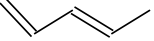
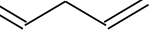
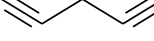
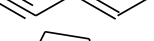
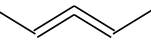
Отборочный этап
Вариант 3
10 класс

Задача 1. Многообразие органических соединений связано с уникальным свойством углерода образовывать цепочки из атомов, что в свою очередь обусловлено высокой прочностью связи углерод-углерод, которая может быть как одинарной, так и кратной – двойной или тройной.

1. Запишите структурные формулы десяти углеводородов состава C_5H_n (содержащих пять атомов углерода и любое правильное количество атомов водорода), относящихся к различным классам этих органических соединений.

2. Назовите класс, к которому относится написанное вами соединение и дайте его название по номенклатуре IUPAC.

Решение

- 1)  - алканы, пентан
- 2)  - циклоалканы, циклопентан
- 3)  - алкены, пентен-1
- 4)  - пентины, пентин-1
- 5)  - сопряженные диены, пентадиен-1,3
- 6)  - изолированные диены, пентадиен-1, 4
- 7)  - диины, пентадиин-1,4
- 8)  - енины, пентен-3-ин-1
- 9)  - циклоалкены, циклопентен
- 10)  - кумулированные диены, пентадиен-2,3

Критерии оценивания:

- | | |
|---|---------|
| 1) За любую правильную формулу с названием и названием класса | 2 балла |
| Формула без названия | 1 балл |

ИТОГО

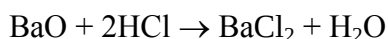
20 баллов

Задача 2. Смесь BaO и $BaCO_3$ полностью прореагировала со взятой в стехиометрическом количестве соляной кислотой. При этом выделилось 8.04 л углекислого газа (объем измерен при температуре 290 К и давлении 120 кПа), а масса полученного $BaCl_2$ на 20% больше, чем масса исходной смеси.

1. Определите состав исходной смеси (по молям).
2. Чему равен масса объем раствора HCl с концентрацией 4% и плотностью 1,02 г/мл, использованного в этой реакции?

Решение

1. Уравнения реакций:



2. Рассчитаем количество выделившегося CO_2 :

$$\nu(\text{CO}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{8,04 \cdot 120}{8,31 \cdot 290} = 0,4 \text{ моль}$$

3. $\nu(\text{CO}_2) = \nu(\text{BaCO}_3) = 0,4 \text{ моль}$, =>

$\nu(\text{BaCl}_2)$ из $\text{BaCO}_3 = 0,4 \text{ моль}$

$m(\text{BaCl}_2)$ из $\text{BaCO}_3 = 0,4 \cdot 208 = 83,2 \text{ г}$

$m(\text{BaCO}_3) = 197 \cdot 0,4 = 78,8 \text{ г}$

4. Пусть количество BaO x моль, тогда $\nu(\text{BaCl}_2) = x \text{ моль}$, $m(\text{BaCl}_2) = 208 x \text{ г}$,

$m(\text{BaO}) = 153x \text{ г}$

Масса исходной смеси: $(78,8 + 153x) \text{ г}$

Масса конечной смеси $(83,2 + 208x) \text{ г}$

Масса конечной смеси на 20% больше, чем начальной, т.е. $m_2 / m_1 = 1,2$, =>

$$83,2 + 208x / 78,8 + 153x = 1,2 \quad 83,2 + 208x = 94,56 + 183,6x \quad 24,4x = 11,36$$

$x \approx 0,466 \text{ моль}$

5. $\nu(\text{HCl}) = 2 \nu(\text{BaO} + \text{BaCO}_3) = (0,4 + 0,466) \cdot 2 = 1,732 \text{ моль}$

$m(\text{HCl}) = 1,732 \cdot 3665 = 62,218 \text{ г}$

$m(\text{HCl})_{\text{раствора}} = 62,218 / 0,04 = 1580,45 \text{ г}$

$V(\text{HCl}) = 1580,45 / 1,02 = 1549,5 \text{ мл}$

Критерии оценивания:

1. За каждое уравнение	1 балл, всего 2 балла
2. Найденное количество углекислого газа	3 балла
3. Рассчитанная масса BaCO_3	5 баллов
4. Найденное количество BaO	7 баллов
5. Рассчитанный объем раствора HCl	3 балла
ИТОГО	20 баллов

Задача 3. Какова эмпирическая формула ациклического углеводорода, содержащего пять углеродных атомов и имеющего наибольшее число структурных изомеров? Назовите изомеры. Ответ обоснуйте.

Решение

1. C_5H_{12} – пентан – имеет 3 изомера:

1) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ - н-пентан

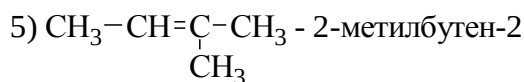
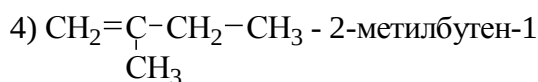
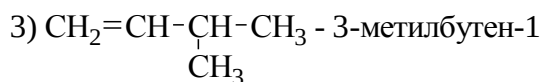
2) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—CH}_3 \end{array}$ - 2-метилбутан

3) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ - 2,2-диметилпропан

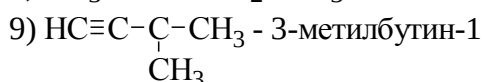
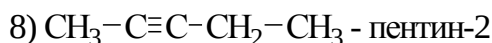
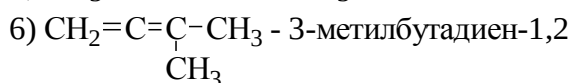
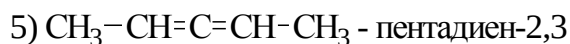
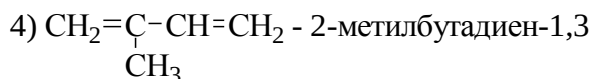
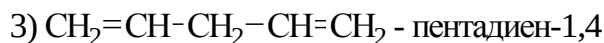
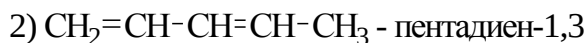
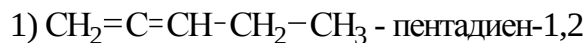
2. C_5H_{10} – имеет 5 изомеров:

1) $\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ - пентен-1

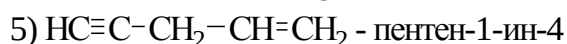
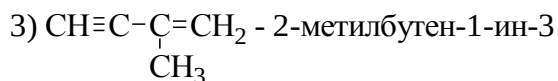
2) $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_2\text{—CH}_3$ - пентен-2



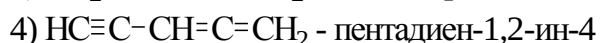
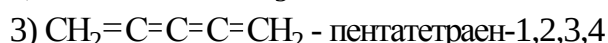
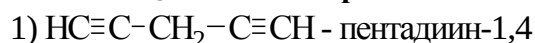
3. C_5H_8 – 9 изомеров:



4. C_5H_6 – 5 изомеров:



5. C_5H_4 – 4 изомера



Изомер C_5H_8 имеет наибольшее количество изомеров – 9.

Критерии оценивания:

1) Каждая правильно написанная формула с названием вещества	1 балл
без названия	0,5 балла

ИТОГО

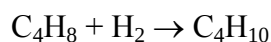
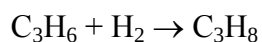
26 баллов

Задача 4. Смесь этана, пропена и изобутилена имеет плотность по водороду 19,4. К этой смеси добавили равный объем водорода и полученную смесь пропустили над платиновым катализатором. В результате объем смеси уменьшился на 25%. Рассчитайте состав исходной смеси органических веществ в объемных долях.

Решение

1. $M(\text{исх. смеси}) = 19,4 \cdot 2 = 38,8 \text{ г/моль}$

2. После добавления водорода при пропускании над платиновым катализатором в реакцию с водородом вступят пропен и изобутилен:



Уменьшение объема смеси произошло за счет израсходованного водорода.

3. Пусть исходное количество смеси 1 моль, тогда к ней добавили 1 моль водорода. Общее количество смеси при этом стало 2 моль. Объем, а значит и количество, смеси уменьшилось в итоге на 25% - 0,5 моль. Это количество израсходованного водорода. Пропен и изобутилен вступают в реакцию с водородом в соотношении 1:1, => общее количество пропена и изобутилена тоже равно 0,5 моль.

Если $\nu(\text{C}_3\text{H}_6) = x$ моль, а $\nu(\text{C}_4\text{H}_8) = y$ моль, $\nu(\text{C}_2\text{H}_6) = z$, то

$$x + y = 0,5$$

$$x + y + z = 1$$

$$42x + 56y + 30z = 38,8$$

$$z = 0,5$$

$$42x + 42y = 21$$

$$42x + 56y + 15 = 38,8$$

$$z = 0,5$$

$$14y = 2,8$$

$$z = 0,5$$

$$y = 0,2$$

$$x = 0,3$$

4. Объемные доли углеводородов в газовой смеси:

$$\varphi(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,5 \text{ (50\%)}$$

$$\varphi(\text{C}_4\text{H}_8) = 0,2 \text{ (20\%)}$$

$$\varphi(\text{C}_3\text{H}_6) = 0,3 \text{ (30\%)}$$

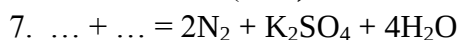
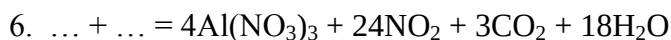
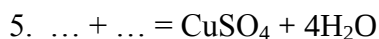
Критерии оценивания:

- | | |
|--|---------------------------|
| 1) Найдена молярная масса смеси | 2 балла |
| 2) Написаны уравнения реакций | по 2 балла, всего 4 балла |
| 3) Найдено количество прореагировавшего водорода | 4 балла |
| 4) Составлена и решена система | 8 баллов |
| 5) Рассчитаны объемные доли веществ в исходной смеси | 2 балла |

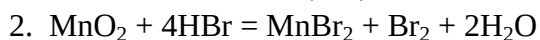
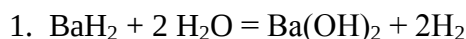
ИТОГО

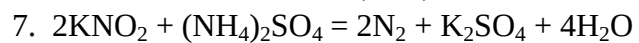
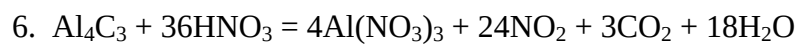
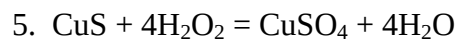
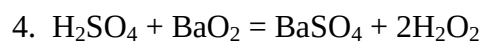
20 баллов

Задача 5. Определите реагирующие вещества и составьте уравнения реакций по их правым частям (все вещества указаны с коэффициентами в уравнении реакции).



Решение





Критерии оценивания:

1) За каждое правильное уравнение -

2 балла, всего 14 баллов

ИТОГО

14 баллов

ФГБОУ ВПО
«Липецкий государственный технический университет»
Инженерная олимпиада школьников Центра России
по химии
2016/17

Отборочный этап
Вариант 3
11 класс

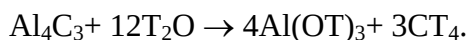
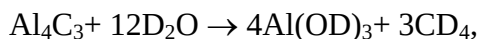
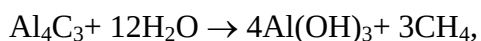
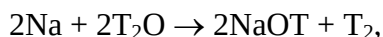
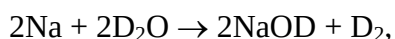
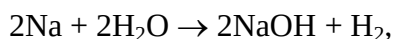
Задача 1. В трех стаканах находятся бинарные соединения А, Б, В, которые при комнатной температуре являются жидкостями. К каждой из них добавили металлический натрий, при этом выделились газы 1, 2 и 3 (газ 1 при взаимодействии натрия с А, газ 2 – при взаимодействии с Б, газ 3 - с В). Если к жидкостям А, Б, В добавить карбид алюминия, также выделяются газы 4, 5 и 6, соответственно. При сжигании всех этих газов в кислороде образуется углекислый газ. Также из газа 4 образуется вещество А, из газа 5 – вещество Б, из газа 6 – вещество С. Молярные массы соединений А, Б, В меньше 30 г/моль.

- 1) Предложите возможные жидкости А, Б, В. Напишите уравнения всех реакций.
- 2) Напишите уравнения реакций, с которыми в промышленности добывают соединения Б и В.

Решение

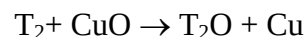
1. Поскольку один из продуктов сгорания газов 4, 5, 6 - углекислый газ, то в состав этих газов обязательно входит углерод. Продуктами сгорания являются жидкости А, Б, В. Известно, что они являются бинарными соединениями, $\Rightarrow$, газы 4, 5, 6 содержат, кроме углерода, еще один химический элемент. Водород и его соединения удовлетворяют условию задачи. А - вода, Б - тяжелая вода, В - сверхтяжелая вода (оксид трития), газ 1 - H_2 , газ 2 - D_2 , газ 3 - T_2 , газ 4 - CH_4 , газ 5 - CD_4 , газ 6 - CT_4 .

2. Уравнения реакций:



3) D_2O получают при длительном электролизе природной воды (тяжелая вода накапливается в остатке электролита).

T_2O получают, пропуская T_2 над раскаленным CuO :



Критерии оценивания:

За правильно названные вещества А, Б, В и газы 1 – 6	по 1 баллу, всего 9 баллов
За правильно написанные уравнения реакций	по 2 балла, всего 12 баллов
За способ получения D_2O	1 балл
За способ получения T_2O	2 балла
ИТОГО	24 балла

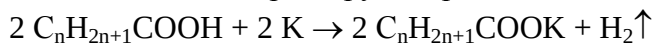
Задача 2. Смесь двух изомеров, один из которых является монокарбоновой кислотой, а другой сложным эфиром, при обработке избытком калия образует 0.672 л (н.у.) газа. Такую же смесь такой же массы обработали избытком раствора щелочи при

нагревании. Продукт реакции нагрели с концентрированной серной кислотой, при этом образовалось 0.448 л непредельного углеводорода.

Вычислить массовые доли веществ в исходной смеси.

Решение

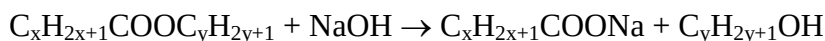
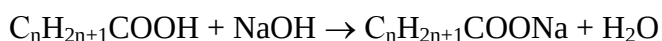
1. С калием реагирует карбоновая кислота:



$$v(\text{H}_2) = 0.672 / 22.4 = 0.03 \text{ моль}$$

$$v(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}) = 2 v(\text{H}_2) = 0.06 \text{ моль}$$

2. Со щелочью реагируют кислота и эфир:



3. Непредельный углеводород получается из спирта при нагревании с конц. H_2SO_4 :



4. Так как сложный эфир и кислота являются изомерами, то их мольные доли равны массовым долям: $v(\text{эфира}) = 0.02 \text{ моль}$

$$\omega(\text{эфира}) = \frac{0.02}{0.02+0.06} = 0.25 \text{ (25\%)}$$

$$\omega(\text{кислоты}) = 1 - 0.25 = 0.75 \text{ (75\%)}$$

Критерии оценивания:

- | | |
|---|---------------------------|
| 1) Уравнение взаимодействия карбоновой кислоты с калием | 2 балла |
| 2) Найденное количество карбоновой кислоты | 3 балла |
| 3) Уравнения взаимодействия со щелочью кислоты и эфира | по 2 балла, всего 4 балла |
| 4) Уравнение получения алкена | 2 балла |
| 5) Найденное количество алкена | 1 балл |
| 6) Расчет массовых долей кислоты и эфира | по 2 балла, всего 4 балла |

ИТОГО

16 баллов

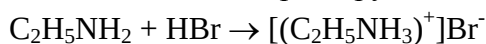
Задача 3. К 30 л смеси, состоящей из аргона и этиламина, добавили 20 л бромоводорода, после чего плотность первой смеси по воздуху стала 1.814. Вычислите объемные доли газов в исходной смеси.

Решение

1. Пусть в исходной смеси содержалось x л аргона и y л этиламина.

Тогда общий объем смеси: $x + y = 30 \text{ л.}$

2. Этиламин реагирует с HBr с образованием твердой соли бромид этиламмония:



Средняя молярная масса полученной газовой смеси равна: $1.814 \cdot 29 = 52.6 \text{ г/моль, } \Rightarrow,$

В газовой смеси остались аргон ($M = 40 \text{ г/моль}$) и HBr ($M = 81 \text{ г/моль}$). Если бы остались аргон и этиламин ($M = 45 \text{ г/моль}$), то средняя молярная масса смеси была бы в пределах:

$$40 < M_{\text{ср.}} < 45.$$

3. Итак, y литров HBr прореагировало с амином, осталось $(20-y)$ литров аргона. Получаем систему из двух уравнений:

$$\begin{aligned} x + y &= 30 \\ M_{\text{ср}} &= \frac{40x + 81(20 - y)}{x + (20 - y)} = 52.6 \end{aligned}$$

$$x = 18, \quad y = 12$$

$$4. \varphi(\text{Ar}) = 18/30 = 0.6 \text{ (60\%)}$$

$$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2) = 1 - 0.6 = 0.4 \text{ (40\%)}$$

Критерии оценивания:

1) Уравнение взаимодействия этиламина с бромоводородом	2 балла
2) Вычислена средняя молярная масса смеси	3 балла
3) проанализирован состав конечной газовой смеси	5 баллов
4) Составлена и решена система уравнений	7 баллов
5) Найдены объемные доли газов в исходной смеси	по 1,5 балла, всего 3 балла
ИТОГО	20 баллов

Задача 4. Получите этиловый эфир бензойной кислоты на основе натриевой соли уксусной кислоты, не используя других органических соединений. Дайте название промежуточно образующимся органическим веществам, укажите условия проведения реакций.

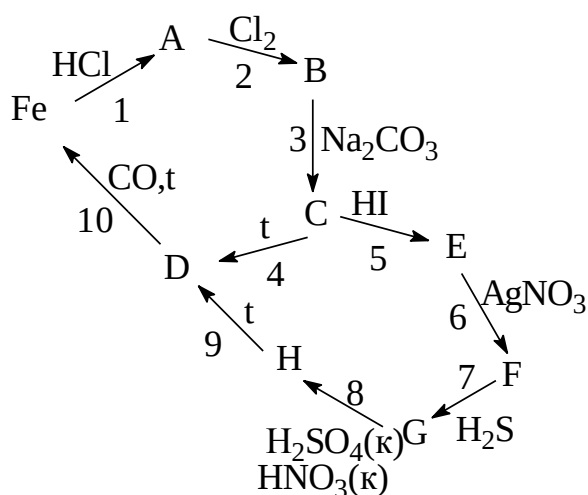
Решение

- $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{NaOH} \xrightarrow{t} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CH}_4$
метан
- $2\text{CH}_4 \xrightarrow{1500^\circ\text{C}} \text{CH}\equiv\text{CH} + 3\text{H}_2$
ацетилен
- $3\text{CH}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{C}_{\text{акт}}, 600^\circ\text{C}} \text{C}_6\text{H}_6$
бензол
- $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$
хлорметан
- $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{Cl} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{HCl}$
метилбензол (толуол)
- $5 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + 6 \text{KMnO}_4 + 9 \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t} 5 \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + 3 \text{K}_2\text{SO}_4 + 6 \text{MnSO}_4 + 14 \text{H}_2\text{O}$
бензойная кислота
- $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pd}, t} \text{C}_2\text{H}_4$
этилен
- $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}_3\text{PO}_4, t} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
этанол
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightleftharpoons[t, \text{H}_2\text{SO}_4]{} \text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$
этилбензоат (этиловый эфир бензойной кислоты)

Критерии оценивания:

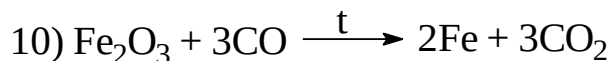
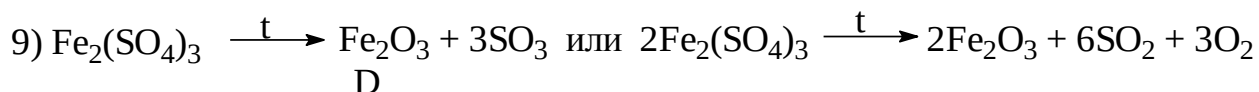
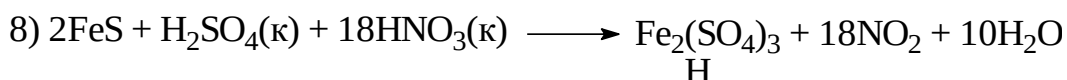
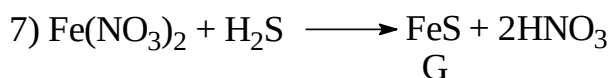
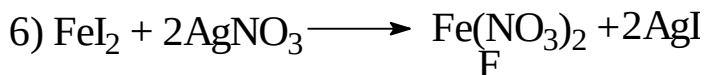
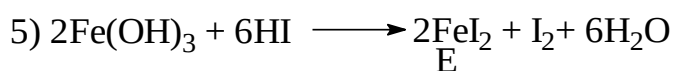
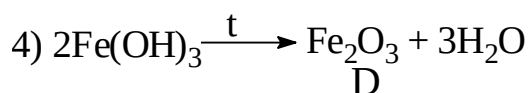
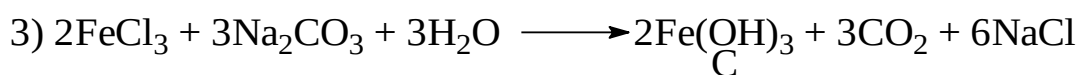
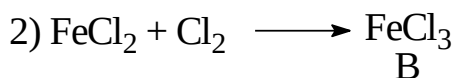
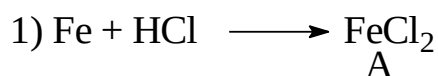
1) За реакции 1-5, 7-9 с условиями и названиями продуктов	по 2 балла, всего 16 баллов
Без условий и названий	по 1 баллу, всего 8 баллов
2) За 6 реакцию, написанную полностью с названием продукта	4 балла
В виде схемы	1 балл
ИТОГО	20 баллов

Задача 5. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующим превращениям:



Укажите формулы, соответствующие веществам А – Н.

Решение



Критерии оценивания:

1) За каждое уравнение с указанием вещества, соответствующего указанной букве, 2 балла
всего 20 баллов

ИТОГО

20 баллов

ФГБОУ ВПО
«Липецкий государственный технический университет»
Инженерная олимпиада школьников Центра России
по химии
2016/17

Заключительный этап

Вариант 1

8 – 9 класс

Задача 1. При взаимодействии навески простого вещества А с хлороводородом образуется простое вещество Б и 0,448 л (н.у.) водорода. При взаимодействии такой же навески А с хлором образуется вещество В с массой в 1,254 раза большей, чем у вещества Б. При взаимодействии с водой веществ Б и В образуется осадок Д, который после прокаливании имеет массу в 2,143 раза большую, чем исходная навеска А. Для полного осаждения хлорид-ионов из фильтрата после отделения Д в случае вещества В требуется в 1,33 раза больший объем раствора нитрата серебра, чем в случае вещества Б.

1. Установите, что представляет собой вещество А и какова его масса.
2. Определите качественный и количественный состав Б и В.
3. Сколько граммов 10%-ного раствора нитрата серебра потребуется для обработки фильтрата вещества Б?
4. Напишите уравнения всех описанных превращений.

Решение

1. Простое вещество реагирует с хлором с образованием хлорида; при взаимодействии с хлороводородом образуются водород и хлорид иного состава. Образующиеся хлориды взаимодействуют с водой, вероятно, протекает процесс гидролиза, в результате которого образуется нерастворимый осадок (гидратированный оксид). Прокаливание полученного осадка дает оксид состава AO_x . Для нахождения молярной массы исходного простого вещества проще всего воспользоваться законом эквивалентов.

$$M_3(AO_x) = M_3(A) + M_3(O), M_3(O) = 8 \text{ г/мольЭ}$$

По условию задачи:

$$\begin{aligned}\frac{M_3(A) + M_3(O)}{M_3(A)} &= 2,143 \\ \frac{M_3(A) + 8}{M_3(A)} &= 2,143 \\ M_3(A) &= 7 \frac{\text{г}}{\text{мольЭ}}\end{aligned}$$

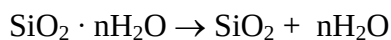
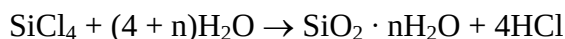
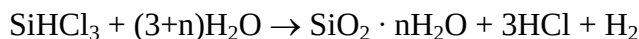
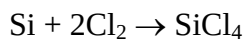
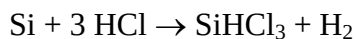
Молярная масса элемента кратна этой величине. Перебирая возможные валентности элемента, приходим к единственно разумной величине $M = 28 \text{ г/моль}$ – это кремний.

2. Итак, А – это Si. Тогда при взаимодействии кремния с хлором получается тетрахлорид кремния $SiCl_4$ вещество В. В воде он гидролизует с образованием $SiO_2 \cdot nH_2O$ – это осадок Д.

Молярная масса В в 1,254 раза больше, чем у Б, $\Rightarrow M(B) = (28 + 35,5 \cdot 4) / 1,254 = 170 / 1,254 = 135,5 \text{ г/моль}$.

$M(B) = M(SiX_n)$, $\Rightarrow M(X_n) = 135,5 - 28 = 107,5 \text{ г/моль}$. Логично предположить, что данный остаток содержит в себе 3 атома хлора и 1 атом водорода, $\Rightarrow B - SiHCl_3$.

3. Уравнения всех реакций:



$$4. n(\text{H}_2) = 0,448 : 22,4 = 0,02 \text{ моль} = n(\text{SiHCl}_3)$$

$$N(\text{Cl}^-) = 3 n(\text{SiHCl}_3) = 0,02 \cdot 3 = 0,06 \text{ моль} = n(\text{AgNO}_3)$$

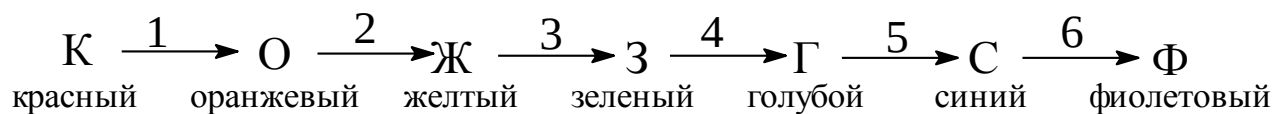
$$m(\text{AgNO}_3) = 0,06 \cdot 170 = 10,2 \text{ г}$$

$$m_{\text{р-ра}}(\text{AgNO}_3) = 10,2 : 0,1 = 102 \text{ г}$$

Критерии оценивания:

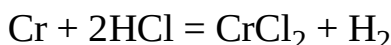
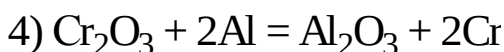
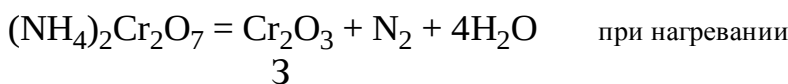
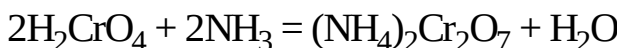
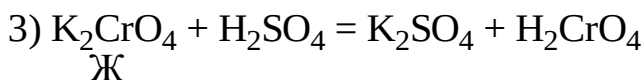
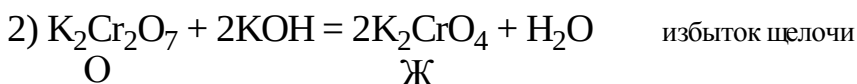
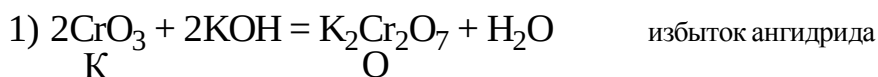
1. Расчет вещества А	4 балла
2. Вещества В и Д	по 1 баллу, всего 2 балла
3. Вещество Б с расчетом	2 балла
без расчета	1 балл
4. Уравнения реакций	по 2 балла, всего 10 баллов
5. Расчет массы раствора AgNO ₃	2 балла
ИТОГО	20 баллов

Задача 2. Имеется ряд твердых индивидуальных веществ, окрашенных в соответствующие цвета.

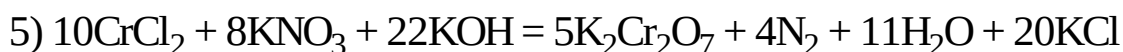


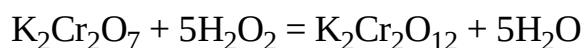
Все вещества содержат один и тот же элемент. Напишите уравнения реакций и условия их проведения. Каждое из превращений можно провести в 1 – 3 стадии.

Решение

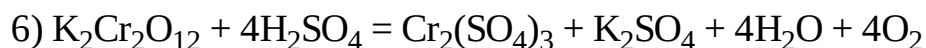


При охлаждении до 0 °С без доступа воздуха выпадает голубой $\underset{\text{Г}}{\text{CrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$





При охлаждении до 0 °С выпадают взрывчатые синие кристаллы $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
С



Из раствора кристаллизуются фиолетовые квасцы $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Ф

Критерии оценивания:

1. Превращения К → О, О → Ж с условиями	по 2 балла, всего 4 балла
без условий	по 1 баллу, всего 2 балла
2. Превращение Ж → З с условием	6 баллов
без условия	5 баллов
3. Превращение З → Г с указанием голубого осадка	4 балла
без указания	3 балла
4. Превращение Г → С с указанием синего осадка	4 балла
без указания	3 балла
5. Превращение С → Ф с указанием квасцов	2 балла
без указания	1 балл
ИТОГО	20 баллов

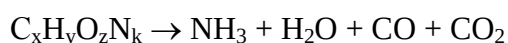
Задача 3. Неизвестная соль X при нагревании до 250 °С разлагается с образованием газообразных при данной температуре продуктов А, Б, В и Г, каждого по 1 моль на 1 моль X. Растворение в воде, как и приведение смеси к н.у., дает соль Д. Газ Б при этом остается неизменным, но при сжигании он превращается в газ В. Газ Б можно получить при нагревании В с углем. Раствор щелочи при комнатной температуре может поглотить газ В и жидкость Г. Смесь, полученная при нагревании X, дает осадок с известковой водой. Вещество Д и само вещество X также при взаимодействии с известковой водой дают осадок. Расшифруйте, что за вещества скрываются под буквами X, А, Б, В, Г, Д. Напишите уравнения всех приведенных реакций.

Решение

1. Вещество Г – газообразное при 250 °С и жидкое при комнатной температуре, скорей всего, вода. Газ Б при сжигании превращается в газ В, а газ В при прокаливании с С дает газ Б – это оксиды углерода, тем более, что газ Б не растворяется в воде (СО), а В (СО₂) поглощается известковой водой. Итак, Г – Н₂О, Б – СО, В – СО₂.

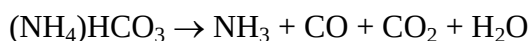
Вещество А – тоже газ, который растворяется в воде и вместе с водой и углекислым газом должен при этом образовать соль Д, значит, это газ, который должен дать катион при взаимодействии с водой. Единственный газ, удовлетворяющий этому условию – аммиак NH₃, => А - NH₃, тогда Д – это карбонат или гидрокарбонат аммония. Поскольку в образовании соли участвует вода, то гидрокарбонат.

2. Уравнение разложение соли X:

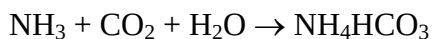


В условии задачи сказано, что из 1 моля X образуется по 1 моль всех газов, =>, Формула соли NH₅C₂O₄. Это соль аммония, СО₂ может выделяться при разложении карбонатов или оксалатов (при этом выделяется и СО). Поскольку при разложении соли одновременно выделились СО и СО₂, то соль – гидрооксалат аммония – (NH₄)НСО₃.

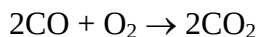
3. Уравнения приведенных реакций:



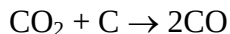
X A Б В Г



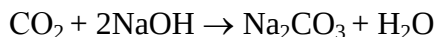
Д



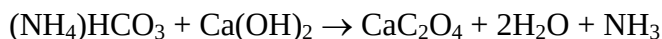
Б В



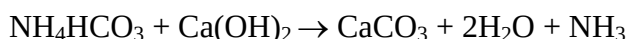
В Б



В



Х



Д

Критерии оценивания:

1. Каждая формула X, A, Б, В, Г, Д
2. Каждое уравнение

по 1 баллу, всего 6 баллов
по 2 балла, всего 14 баллов

ИТОГО

20 баллов

Задача 4.

А. Юный Химик решил определить в растворе концентрацию хлорид-ионов. Зная, что качественным реагентом на хлориды является раствор нитрата серебра, он провел реакцию осаждения. Однако, по неопытности, Юный Химик оставил полученный раствор с осадком на столе и с удивлением заметил, что осадок через некоторое время потемнел. Вспомнив, что галогениды серебра на свету неустойчивы, он понял, что идет процесс разложения выпавшего хлорида серебра на металл и свободный хлор. Однако характерного запаха галогенов не ощущалось. Тогда Юный Химик решил, что в водном растворе хлор подвергается диспропорционированию с образованием хлорат- и хлорид-ионов. Для подтверждения своей догадки он снова добавил в исследуемый раствор избыток нитрата серебра. При этом в растворе опять образовалось некоторое количество характерного белого творожистого осадка хлорида серебра (хлорат-ионы остались в растворе).

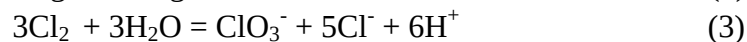
1. Напишите ионные уравнения всех отмеченных реакций.
2. Определение хлорид-ионов Юный Химик проводил в избытке ионов серебра. Рассчитайте относительную погрешность определения, если известно, что 12% (масс.) осажденного вещества разложилось под действием света.

Б. Юный Химик решил определить количество кристаллизационной воды в кристаллической соде. Первый образец кристаллической соды массой 1,287 г он обработал избытком хлороводородной кислоты. Объем выделившегося газа при этом составил 100,8 мл (н.у.). Другой образец кристаллогидрата соды массой 0,715 г Юный Химик обработал 50 мл 0,1 М раствора серной кислоты. По окончании реакции избыток кислоты он нейтрализовал (по метиловому оранжевому) 50 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия.

1. Сколько молекул кристаллизационной воды содержит молекула первого кристаллогидрата?
2. Одинаков или различен состав обоих образцов кристаллической соды?

Решение А

1. В задаче описан гравиметрический метод определения хлорид-ионов. При проведении гравиметрического анализа хлорид-ионов протекают следующие реакции:



Пусть в реакции (1) образовалось 100 г AgCl. По условию в реакции (2) разложилось 12 г AgCl и тогда его осталось $100 - 12 = 88$ г.

Количество разложившегося AgCl:

$$n(\text{AgCl})_{\text{разл.}} = 12 : 143,5 = 0,0836 \text{ моль}$$

2. Рассчитаем количество и массу веществ, образовавшихся в реакции (2):

$$n(\text{Ag}) = n(\text{AgCl}) = 0,0836 \text{ моль}$$

$$m(\text{Ag}) = 0,0836 \cdot 108 = 9,03 \text{ г}$$

$$n(\text{Cl}_2) = n(\text{Ag}) / 2 = 0,0418 \text{ моль}$$

3. Количество хлорид-ионов, образовавшихся в реакции (3), и соответствующие количество и масса AgCl, вторично образующегося по реакции (1), составят:

$$n(\text{Cl}^-) = n(\text{AgCl}) = 5n(\text{Cl}_2) / 3 = 5 \cdot 0,0418 / 3 = 0,0697 \text{ моль}$$

$$m(\text{AgCl}) = 0,0697 \cdot 143,5 = 10,0 \text{ г}$$

4. Осадок, взвешиваемый при гравиметрическом определении хлорид-ионов, состоит из неразложившегося хлорида серебра, серебра, выделенного в реакции (2), и вторично образовавшегося хлорида серебра. Масса этого осадка равна:

$$m = 88 + 9,03 + 10,0 = 107,03 \text{ г}$$

Относительная погрешность определения составит:

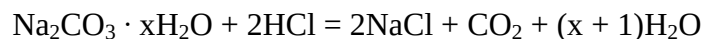
$$\delta = \pm \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100 = \frac{107,03 - 100}{100} \cdot 100 = +7,03\%$$

Критерии оценивания:

1. Уравнения происходящих реакций	по 1 баллу, всего 3 балла
2. Расчет количества разложившегося AgCl	1 балл
3. Расчет $m(\text{Ag})$ и $n(\text{Cl}_2)$ при разложении AgCl	по 0,5 балла, всего 1 балл
4. Расчет массы вторично образовавшегося AgCl	2 балла
5. Расчет массы конечного осадка	2 балла
6. Расчет погрешности	1 балл
ИТОГО	10 баллов

Решение Б

1. При обработке кристаллической соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ хлороводородной кислотой происходит реакция:



В соответствии с уравнением Менделеева-Клайперона количество CO_2 , полученное в результате реакции, составит (при н.у.):

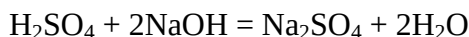
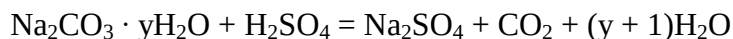
$$n(\text{CO}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{101,3 \cdot 100,8 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 273} = 0,0045 \text{ моль}$$

Согласно реакции, $n(\text{CO}_2) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = 0,0045$ моль, $\Rightarrow$ можно найти молярную массу $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = 1,287 : 0,0045 = 286 \text{ г/моль, } \Rightarrow$$

$$x = (286 - 106) : 18 = 180 : 18 = 10, \Rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$$

2. Во втором опыте с другим образцом кристаллической соды протекает реакция:



Общее количество серной кислоты:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{общее}} = 0,05 \cdot 0,1 = 0,005 \text{ моль}$$

$$n(\text{NaOH}) = 0,05 \cdot 0,1 = 0,005 \text{ моль}$$

В последней реакции с 0,005 моль NaOH провзаимодействовало 0,0025 моль H_2SO_4 , =>

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{реакция 2}} = 0,005 - 0,0025 = 0,0025 \text{ моль, } \Rightarrow n(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}) = 0,0025 \text{ моль, } \Rightarrow$$

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}) = 0,715 : 0,0025 = 286 \text{ г/моль, } \Rightarrow y = 10.$$

Таким образом, оба образца соды представляют собой один и тот же кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Критерии оценивания:

1. Уравнения реакций	по 2 балла, всего 6 баллов
2. Расчет количества CO_2	1 балл
3. Расчет молярной массы 1-го образца и его формула	1 балл
4. Расчет молярной массы 2-го образца и его формула	2 балла
ИТОГО	10 баллов
ИТОГО задача 4	20 баллов

Задача 5. Смесь двух твердых простых веществ массой 1,52 г обработали хлороводородной кислотой, взятой в избытке. В результате реакции выделилось 0,896 л газа и осталось 0,56 г вещества, не вступившего в реакцию.

Такую же навеску смеси обработали избытком 10%-ного раствора NaOH. При этом также выделилось 0,896 л газа, а масса твердого остатка составила 0,96 г.

В третьем опыте такую же навеску смеси прокаливали в отсутствие воздуха. Получено вещество, полностью растворяющееся в хлороводородной кислоте с выделением 0,448 л некоторого газа. Газ собрали и ввели в герметически закрываемый сосуд, емкостью 1 л, наполненный кислородом. После взаимодействия газа с кислородом давление в сосуде уменьшилось в ≈ 10 раз.

Напишите уравнения проведенных реакций и подтвердите их правильность соответствующими расчетами. (При решении задачи считайте, что объемы газов измерены при н.у.).

Решение

1. Из простых твердых веществ в реакцию с HCl с выделением газа (водорода) вступают металлы: $M + z \text{HCl} = \text{MCl}_z + 0,5 z\text{H}_2$

Масса металла, прорегировавшего с кислотой в 1-ом опыте:

$$m(M) = 1,52 - 0,56 = 0,96 \text{ г}$$

При этом выделилось водорода:

$$n(\text{H}_2) = 0,896 : 22,4 = 0,04 \text{ моль}$$

По уравнению реакции 1 моль металла эквивалентен $0,5 z\text{H}_2$, тогда количество металла, прорегировавшего в реакции (1), равно:

$$n(M) = \frac{2n(\text{H}_2)}{z} = \frac{2 \cdot 0,04}{z} = \frac{0,08}{z} \text{ моль}$$

=>, Молярная масса металла равна:

$$M(M) = \frac{m(M)}{n(M)} = \frac{0,96z}{0,08} = 12z \text{ г/моль}$$

Найдем металл путем перебора возможных его валентностей (z):

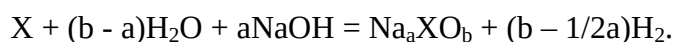
Z (валентность)	A _r	Элемент
I	12	C
II	24	Mg
III	36	Cl

(Рассматривать валентности IV и более не имеет смысла, т.к. HCl не является окислителем и в растворе галогениды с высокими степенями окисления не образует).

Из полученных элементов в исходной смеси может только магний. Он реагирует с HCl, согласно уравнению: $\text{Mg} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2$

2. Во втором опыте с NaOH в растворе может взаимодействовать неметалл (второй компонент смеси). Наличие в смеси второго металла, способного реагировать с раствором NaOH, исключается, т.к. этот металл реагировал бы также с кислотой HCl в первом опыте.

Обозначим неметалл символом X и запишем в общем виде его реакцию с раствором NaOH:



При этом:

$$n(\text{H}_2) = 0,896 : 22,4 = 0,04 \text{ моль}$$

$$m(\text{X}) = 1,52 - 0,96 = 0,56 \text{ г}$$

Масса 1 моль вещества X составит:

$$M(\text{X}) = \frac{0,56 \cdot z}{2 \cdot 0,04} = 7z$$

Возможные решения по результатам второго опыта:

Z(валентность)	A _r	Элемент
I	7	Li
II	14	N
III	21	Ne
IV	28	Si

Из указанных элементов в исходной смеси вторым компонентом не может быть литий (см. выше), а также азот и неон, которые не реагируют с NaOH. => второе простое вещество в смеси – это кремний, который окисляется раствором щелочи:

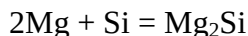


Таким образом, в исходной смеси было 0,96 г магния и 0,56 г кремния.

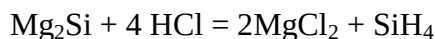
3. В третьем опыте при прокаливании происходит взаимодействие компонентов смеси с образованием силицида магния Mg_xSi_y . Очевидно магний и кремний полностью взаимодействуют между собой. Тогда формула силицида будет следующая:

$$x : y = \frac{0,96}{24} : \frac{0,56}{28} = 0,04 : 0,02 = 2 : 1,$$

=> Mg_2Si . Тогда уравнение взаимодействия между магнием и кремнием:



При растворении силицида магния в HCl протекает реакция с выделением газообразного силана:



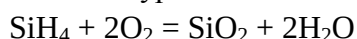
Правильность написанного уравнения подтвердим расчетом:

$$n(\text{Mg}_2\text{Si}) = 1,52 : 76 = 0,02 \text{ моль}$$

$$n(\text{SiH}_4) = 0,448 : 22,4 = 0,02 \text{ моль}$$

$$n(\text{Mg}_2\text{Si}) : n(\text{SiH}_4) = 1 : 1, \text{ что и отражено в уравнении.}$$

Силан горит в кислороде, согласно уравнению:



Из условия:

$$n(\text{O}_2) = 1 : 22,4 = 0,0446 \text{ моль}$$

$$n(\text{SiH}_4) = 0,02 \text{ моль}$$

При горении силана израсходуется 0,04 моль кислорода и образуется 0.04 моль воды и 0,02 моль оксида кремния, которые при н.у. не являются газами. =>

$$n(\text{O}_2)_{\text{ост.}} = 0,0446 - 0,04 = 0,0046 \text{ моль}$$

В соответствии с законом Бойля-Мариотта при $T = \text{Const}$ давление в сосуде по окончании реакции равно:

$$p_2 = \frac{n_{\text{ост.}} \cdot p_1}{n_1} = \frac{0,0046}{0,0446} \approx 0.1 p_1$$

что согласуется с условием задачи.

Критерии оценивания:

- | | |
|---|----------------------------|
| 1. Доказано, что одним из компонентов смеси, является металл,
установлено (расчет), что это магний | 5 баллов |
| 2. Доказано, что вторым компонентом смеси является неметалл,
установлено (расчет), что это кремний | 5 баллов |
| 3. Уравнения проведенных реакций | по 1 баллу, всего 5 баллов |
| 4. Расчет состава силицида магния | 3 балла |
| 5. Расчет изменения давления | 2 балла |
| ИТОГО | 20 баллов |

ФГБОУ ВПО
«Липецкий государственный технический университет»
Инженерная олимпиада школьников Центра России
по химии
2016/17

Заключительный этап

Вариант 1

10 класс

Задача 1. Алхимик Шарль Атан решил получить золото из свинца с помощью синтезированного им философского камня (вещество **X**), представляющего собой практически нерастворимый в воде красный порошок. Для этого он смешал 1 унцию философского камня и 0,93 унции свинца, поместил смесь в закрытый тигель и прокалил в печи (реакция 1). В результате получилось 0,68 унции сплава золота с серебром с массовой долей золота 64,6% и 1,24 унции белого порошка (вещество **A**), почти не растворяющегося в воде, но растворимого в концентрированной соляной кислоте с образованием комплексного соединения **B** с массовой долей хлора 40,5% (реакция 2).

- 1) Определите формулы веществ **A**, **B**, **X** и составьте уравнения реакций 1, 2.
- 2) Предложите способ синтеза вещества **X**.

(Для справки: 1 унция = 28,35 г)

Решение

1. Масса полученного сплава: $m = 0,68 \cdot 28,35 = 19,28$ г
 $m(\text{Au}) = 19,28 \cdot 0,646 = 12,45$ г, $n(\text{Au}) = 12,45 : 197 = 0,0632$ моль
 $m(\text{Ag}) = 19,28 - 12,45 = 6,83$ г, $n(\text{Ag}) = 0,0632$ моль, $n(\text{Au}) : n(\text{Ag}) = 1 : 1$.

2. Свинец, поскольку материя не исчезает, очевидно, вошёл в состав вещества **A** и затем в состав **B**.

Попробуем вывести состав **B**. Если в состав вещества входит:

- 1 атом хлора, $\Rightarrow M(\text{B}) = 35,5 : 0,405 = 87,65$, но при такой молярной массе вещество не может содержать свинец;
- 2 атома хлора, $\Rightarrow M(\text{B}) = 71 : 0,405 = 175,3$ — аналогично;
- 3 атома хлора, $\Rightarrow M = 263,0$; вычитаем 3 атома хлора, остаётся 156,5 — тоже не может быть свинца;
- 4 атома хлора, $\Rightarrow M = 142 : 0,405 = 351$; вычитаем 4 атома хлора, получаем 209; если вычесть атомную массу свинца (207), то останется 2, что может соответствовать 2 атомам водорода, тем более, что вещество получено растворением **A** в концентрированной HCl . Тогда получаем формулу вещества **B** - $\text{H}_2[\text{PbCl}_4]$. Этот комплекс может быть получен растворением хлорида свинца, свойства которого соответствуют свойствам вещества **A**.

3. Реакция 2: $\text{PbCl}_2 + 2\text{HCl} = \text{H}_2[\text{PbCl}_4]$

Если, вступая в реакцию 1, свинец образовал хлорид, то в состав вещества **X** должен был входить хлор.

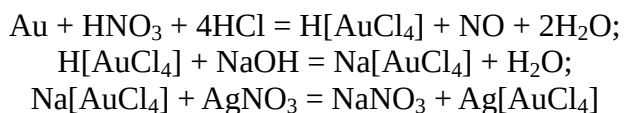
$m(\text{PbCl}_2) = 1,24 \cdot 28,35 = 35,154$ г; $n(\text{PbCl}_2) = 0,1265$ моль, а атомов хлора в нём 0,253 моль.
 $n(\text{Cl}) : n(\text{Au}) = 0,253 : 0,0632 = 4$. Тогда состав вещества **X** — $\text{Ag}[\text{AuCl}_4]$.

4. Реакция 1: $\text{Ag}[\text{AuCl}_4] + 2\text{Pb} = \text{Ag} + \text{Au} + \text{PbCl}_2$

Проверим, соответствует ли стехиометрия реакции условию задачи.

$n(\text{Ag}[\text{AuCl}_4]) = 28,35 : 447 = 0,063$ моль, $n(\text{Pb}) = 0,93 \cdot 28,35 : 207 = 0,127$ моль = $2n(\text{Ag}[\text{AuCl}_4])$, что соответствует уравнению.

5. Возможный способ синтеза **X**:



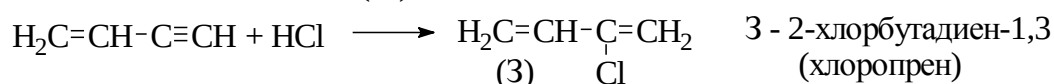
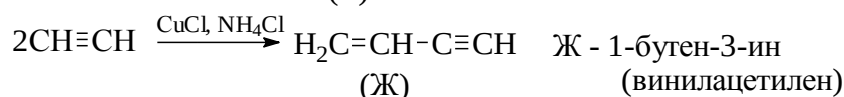
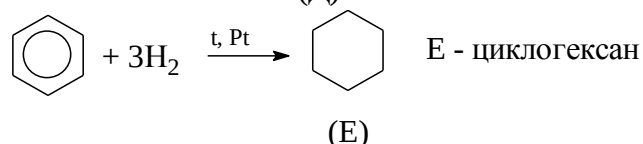
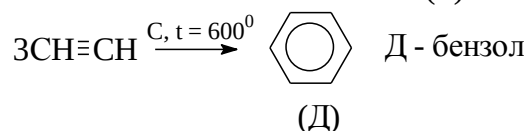
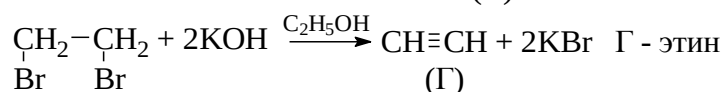
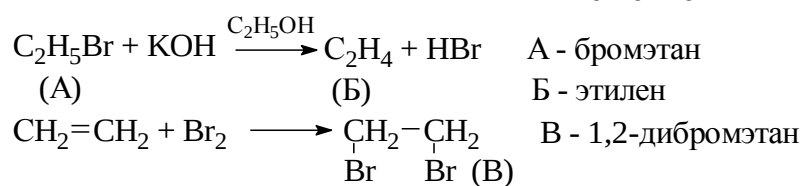
Критерии оценивания:

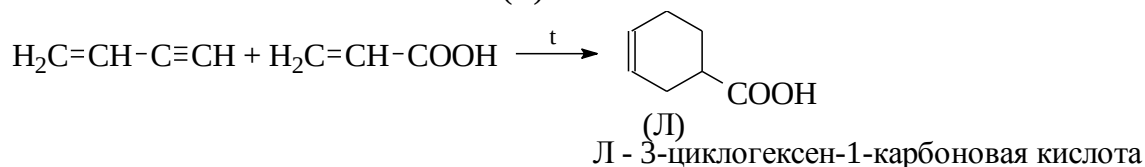
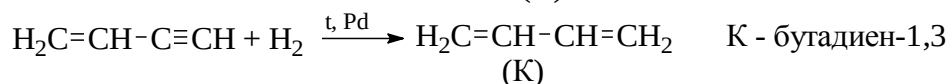
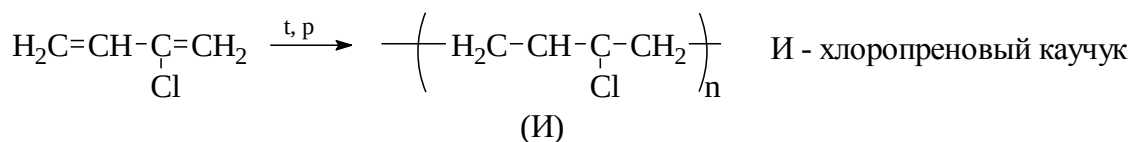
1. Найдена масса сплава золота с серебром	1 балл
2. Рассчитано количество золота	1 балл
количество серебра	1 балл
соотношение металлов в сплаве	1 балл
3. Обоснована и выведена формула вещества В	4 балла
без обоснования	1 балл
4. Реакция 2	1,5 балла
5. Найдена формула вещества Х	2 балла
6. Реакция 1 с доказательством ее стехиометрии	2,5 балла
без доказательства	1 балл
7. Способ синтеза Х: за каждое уравнение	по 2 балла, всего 6 баллов

ИТОГО**20 баллов**

Задача 2. Вещество А под действием некоторого реагента превращается в летучий алкен Б, после бромирования которого эквимольным количеством брома образуется вещество В. При обработке В спиртовым раствором едкого кали получается простейший алкин Г. Часть образовавшегося соединения Г при определенных условиях может превратиться в Д (родоначальника некоторого гомологического ряда), способного восстанавливаться на платиновом катализаторе в соединение Е. Вещество Г в каталитических условиях способно полимеризоваться с образованием соединения Ж, при реакции которого с хлороводородом имеется возможность получить важный мономер 3 для синтеза распространенного синтетического каучука И. При частичном гидрировании Ж образуется соединение К, также используемое для синтеза каучуков. Вещество К, участвуя в реакции Дильса-Альдера с акриловой кислотой, образует вещество Л.

Напишите уравнения упомянутых превращений и назовите соединения А – Л. Укажите условия протекания реакций.

Решение



Критерии оценивания:

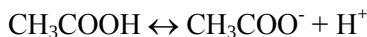
1) За каждое уравнение с условиями и названием продукта	2 балла, всего 20 баллов
Название продукта, условия	по 0,5 баллов
Уравнение без названия и без условий	1 балл
ИТОГО	20 баллов

Задача 3. Селеновая кислота H_2SeO_4 – кристаллическое вещество, смешивается с водой в любых соотношениях. По силе сеновая кислота близка к серной. По 1-ой ступени диссоциирует полностью. В одном из методов определения константы диссоциации по 2-ой ступени готовят 400 мл раствора, содержащего 211,68 г селената натрия и 0,17 мл безводной азотной кислоты (плотность 1,50 г/мл). В раствор добавляют метилоранж и наблюдают за изменением его окраски. В указанном растворе метилоранж принимает такой же цвет, что и в растворе, содержащем в 250 мл 0,357 г ацетата натрия и 1.500 г уксусной кислоты.

Рассчитайте по этим данным константу диссоциации селеновой кислоты по 2-ой ступени, если константа диссоциации уксусной кислоты равна $1,74 \cdot 10^{-5}$.

Решение

1. Найдем концентрацию ионов H^+ в растворе уксусной кислоты:



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{1,5}{60 \cdot 0,25} = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{0,357}{82 \cdot 0,25} = 1,74 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

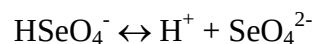
$$[\text{H}^+] = \frac{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}{1,74 \cdot 10^{-2}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

2. Рассчитаем концентрацию селеновой и азотной кислот в приготовленном растворе:

$$[\text{Na}_2\text{SeO}_4] = \frac{211,68}{190 \cdot 0,4} = 2,79 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

$$[\text{HNO}_3] = \frac{0,17 \cdot 1,5}{63 \cdot 0,4} = 0,01 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

В данном растворе наблюдается равновесие:



Оно протекает в присутствии азотной кислоты, $\Rightarrow$ должно быть сдвинуто по принципу Ле-Шателье влево. Поскольку метилоранж окрашен в такой же цвет, как и в растворе уксусной кислоты и ацетата натрия, то «свободными» в растворе должны оставаться $1 \cdot 10^{-4}$

моль/л катионов водорода, а остальные в присутствии азотной кислоты будут связываться в гидроселенат-анион, $\Rightarrow [\text{HSeO}_4^-] = 0,01 - 0,0001 = 0,0099$ моль/л.

2. Рассчитаем константу диссоциации селеновой кислоты по 2-ой ступени:

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{SeO}_4^{2-}]}{[\text{HSeO}_4^-]} = \frac{0,0001 \cdot (2,79 - 0,0099)}{0,0099} = 0,028 = 2,8 \cdot 10^{-2}$$

Критерии оценивания:

- | | |
|---|----------------------------|
| 1. Рассчитаны концентрации уксусной кислоты, ацетата натрия, селената натрия, азотной кислоты | по 1 баллу, всего 4 балла |
| 2. Рассчитана концентрация ионов водорода в ацетатном буферном растворе | 4 балла |
| 3. Рассчитана концентрация ионов водорода и гидроселенат-ионов в растворе селената натрия и азотной кислоты | по 4 балла, всего 8 баллов |
| 4. Рассчитана константа диссоциации по 2-ой ступени | 4 балла |
| ИТОГО | 20 баллов |

Задача 4. Углеводород X имеет несколько монохлорпроизводных, но среди них выделяются 3 изомера А, В и С, обладающие следующими свойствами. Все 3 изомера при кипячении с подкисленным раствором перманганата калия образуют только одну органическую кислоту Y. На титрование 0,204 г данной кислоты расходуется 200 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 0,01 моль/л. В результате взаимодействия изомеров с амидом натрия образуется только 1 углеводород Z, причем А и В превращаются в Z в жидком аммиаке с близкими скоростями, а С переходит в Z гораздо медленнее и в более жестких условиях – при нагревании с твердым амидом натрия. Изомеры В и С присоединяют хлороводород с образованием дихлорпроизводного D, а изомер А образует при взаимодействии с хлороводородом дихлорпроизводное E.

- 1) Приведите структурные формулы соединений А – Z.
- 2) Напишите уравнения осуществленных реакций, реакцию окисления напишите в молекулярном виде (1 уравнение для всех изомеров).
- 3) Объясните возможные причины разной скорости взаимодействия изомеров А, В и С с амидом натрия.

Решение

1. Поскольку монохлорпроизводные присоединяют хлороводород, они – непредельные соединения. Но при окислении все 3 изомера образуют одну органическую кислоту Y:

$$n(\text{KOH}) = n(\text{к-ты}) = 0,2 \cdot 0,01 = 0,002 \text{ моль}$$

$$M(\text{к-ты}) = 0,204 : 0,002 = 102 \text{ г/моль, } \Rightarrow$$

$$M(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}) = 102$$

$$12n + 2n + 1 + 12 + 32 + 1 = 102$$

$$14n + 46 = 102$$

$$14n = 56$$

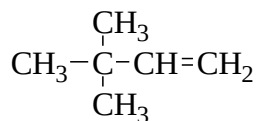
$$n = 4, \Rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{COOH, } \Rightarrow$$

Исходный углеводород содержит 6 атомов углерода, непредельная связь – концевая. При окислении подкисленным раствором перманганата калия один атом углерода окисляется до углекислого газа.

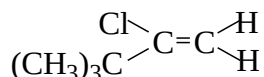
2. Поскольку все 3 изомера при взаимодействии с амидом натрия дают один и тот же углеводород, то в ходе процесса не происходит миграции связей и параллельного образования диена и ацетилена.

Условию задачи удовлетворяет 3,3-диметилбутен-1, для которого могут существовать 3 изомера с хлором при ненасыщенных атомах углерода:

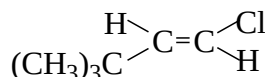
Углеводород X: 3,3-диметилбутен-1



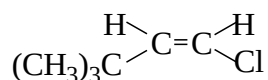
Изомер А: 2-хлор-3,3-диметилбутен-1



Изомер В: транс-1-хлор-3,3-диметилбутен-1



Изомер С: цис-1-хлор-3,3-диметилбутен-1

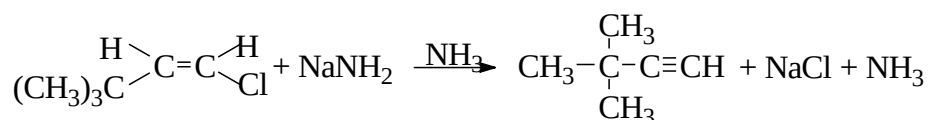
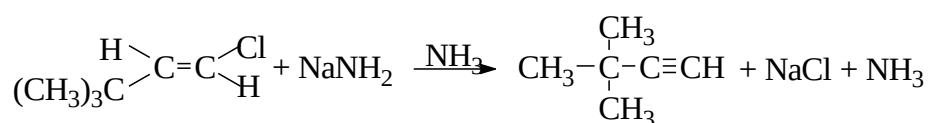
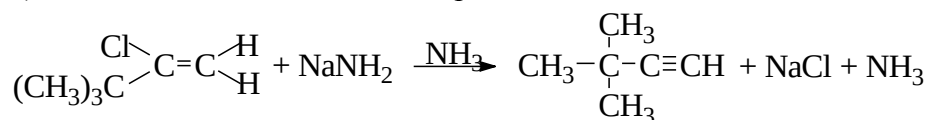


Уравнения реакций:

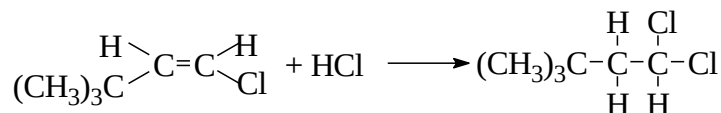
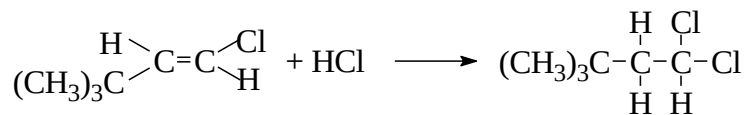
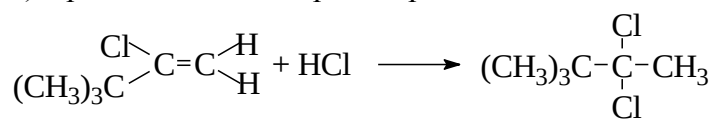
1) Окисление подкисленным раствором перманганата калия:



2) Взаимодействие с амидом натрия:

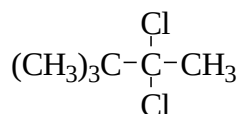


3) Присоединение хлороводорода:

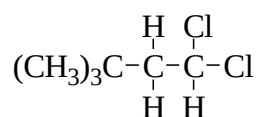


Таким образом, соединение Е – это 2,2-дихлор-3,3-диметилбутан, а D – 1,1-дихлор-3,3-диметилбутан:

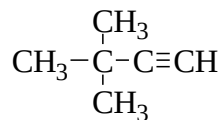
Соединение Е:



Соединение D:



Соединение Z – 3,3-диметилбутин-1:



3. В реакциях дегидрогалогенирования отщепление начинается с атаки по C – H-связи хлоралкена. В случае нахождения атома галогена в цис-положении к трет-бутильной группе отщепление будет протекать гораздо медленнее и в более жестких условиях (изомер C).

Критерии оценивания:

- | | |
|---|----------------------------|
| 1. Дано обоснование строения углеводорода X | 3 балла |
| 2. Приведены структурные формулы соединений
A, B, C, D, E, X, Z | по 1 баллу, всего 7 баллов |
| 3. Написаны указанные в задаче уравнения, кроме окисления
Реакции принимать только со структурными формулами | по 1 баллу, всего 7 баллов |
| 4. Приведено полное уравнение окисления X перманганатом калия
без коэффициентов | 2 балла
1 балл |
| 5. Объяснена причина разной скорости в реакциях отщепления | 1 балл |
| ИТОГО | 20 баллов |

Задача 5. Белое твердое кристаллическое вещество X проявляет следующие свойства:

- а) окрашивает пламя газовой горелки в интенсивно-желтый цвет;
- б) водный раствор вещества X проявляет нейтральную реакцию. При медленном введении сернистой кислоты (раствор SO₂ в воде) раствор становится темно-коричневым. Окраска исчезает при избытке сернистой кислоты;
- в) если к обесцвеченному раствору, подкисленному HNO₃ добавить раствор AgNO₃, то выпадает желтый осадок, не растворимый в водном аммиаке, но хорошо растворимый в присутствии цианид-ионов CN⁻ или тиосульфат-ионов S₂O₃²⁻;
- г) при введении в водный раствор исходного вещества X иодида калия и разбавленной кислоты появляется темно-коричневое окрашивание; раствор можно обесцветить добавлением сернистой кислоты или раствора тиосульфата натрия;
- д) навеску исходного вещества X массой 0,1000 г растворили в воде. В полученный раствор добавили 0,5 г KI и некоторое количество разб. H₂SO₄. Образовавшийся темно-коричневый раствор оттитровали раствором тиосульфата натрия с концентрацией 0,1000 моль/л до полного обесцвечивания; на титрование ушло 37,40 мл раствора тиосульфата.

1. На основании наблюдаемых качественных изменений в опытах определите, из каких химических элементов состоит вещество X. Напишите в ионной форме уравнения реакций, протекающих в опытах б) - г).

2. По экспериментальным данным установите формулу исходного соединения X.

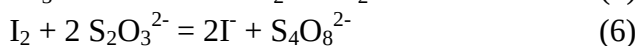
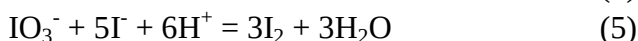
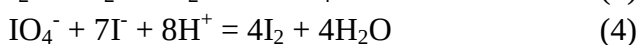
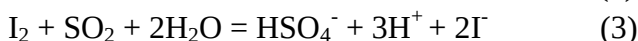
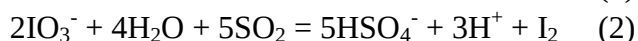
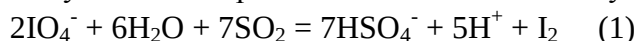
Решение

1. В состав исходного вещества X входит натрий (желтое окрашивание пламени горелки в опыте а) и йод (образование желтой соли серебра, выпадающей в осадок в азотнокислом растворе и растворимой лишь в присутствии сильных комплексообразователей – ионов CN⁻ или S₂O₃²⁻, опыт в). Однако вещество X не может быть NaI, т.к. при действии сернистой кислоты это соединение не способно выделять йод (темно-коричневое окрашивание в опыте б). вероятно, в состав вещества X входит кислород.

Описанные в пунктах б) и г) превращения подтверждают, что вещество X является солью кислородсодержащей кислоты, причем в анион этой кислоты входит йод, =>, можно предположить, что вещество X – это соль NaIO_x . Как SO_2 , так и йодиды окисляются солями соль NaIO_x , при этом в обоих случаях выделяется свободный йод I_2 (либо образуется раствор, содержащий комплексный ион $\Gamma \cdot n\text{I}_2$). Окраска йода исчезает при действии восстановителей (SO_2 или $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

По условию задачи водный раствор вещества A имеет нейтральную реакцию, значит, соль NaIO_x образована сильной кислотой. Такой кислотой может быть йодноватая или йодная кислота, и, соответственно, вещество X может иметь формулу соль NaIO_3 ($M = 198$ г/моль) или соль NaIO_4 ($M = 214$ г/моль).

2. Для этих солей с указанными реагентами возможны следующие реакции:



3. По результатам опыта д) количество $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшее на титрование выделенного йода, равно $n_1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = cV = 0,1 \cdot 0,0374 = 3,74 \cdot 10^{-3}$ моль

Если исходное вещество – соль NaIO_3 , то ее количество, взятое для титрование и эквивалентное количество $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в соответствии с уравнениями 5 и 6 должны составить:

$$n(\text{NaIO}_3) = \frac{m(\text{NaIO}_3)}{M(\text{NaIO}_3)} = \frac{0,1000}{198} = 5,05 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$n_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 6 \cdot 5,05 \cdot 10^{-4} = 3,03 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Поскольку рассчитанные количества n_1 и n_2 тиосульфата натрия не получились равными, то соль X не может быть соль NaIO_3 .

Если исходное вещество – соль NaIO_4 , то аналогичные расчеты с учетом стехиометрии в уравнениях 4 и 6 приводят к следующим результатам:

$$n(\text{NaIO}_4) = \frac{m(\text{NaIO}_4)}{M(\text{NaIO}_4)} = \frac{0,1000}{214} = 4,67 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$n_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 8 \cdot 4,67 \cdot 10^{-4} = 3,74 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Количество вещества n_3 совпадает с количеством $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, рассчитанным по результатам титрования, => вещество X - периодат натрия соль NaIO_4 .

Критерии оценивания:

1. Уравнения реакций	по 2 балла, всего 12 баллов
2. Доказательство состава X ($X = \text{NaIO}_x$)	2 балла
3. Расчет количества тиосульфата натрия (по условию)	1 балл
4. Доказательство, что X – это не NaIO_3 (с расчетом)	2,5 балла
5. Доказательство, что X – это NaIO_4 (с расчетом)	2,5 балла
ИТОГО	20 баллов

ФГБОУ ВПО
«Липецкий государственный технический университет»
Инженерная олимпиада школьников Центра России
по химии
2016/17

Заключительный этап

Вариант 1

11 класс

Задача 1. Существует несколько теорий кислот и оснований. Одна из них – теория сольвосистем. Эта теория применима для любых растворителей, в которых протекает процесс автодиссоциации (автопротолиза):



Согласно этой теории, кислота – это вещество, образующее при диссоциации в данном растворителе ион H_2Sol^+ , а основание – Sol^- . Например, в воде процесс автодиссоциации описывается уравнением:



Кислота – это любое вещество, при диссоциации которого в воде образуется ион H_3O^+ , а основание – это любое вещество, при диссоциации которого в воде образуется ион OH^- .

В спирте процесс автодиссоциации описывается уравнением:



поэтому кислотой будет любое вещество, дающее в спирте ион $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$, а основанием – $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$.

По теории сольвосистем реакция нейтрализации – это взаимодействие кислоты и основания с образованием молекулы растворителя и соли. По этой же теории $\text{pH} = -\lg[\text{H}_2\text{Sol}^+]$.

1) Приведите пример кислоты и основания в жидком аммиаке. Запишите реакцию нейтрализации между ними.

2) Ионное произведение аммиака – 10^{-29} . Каково значение pH в чистом жидком аммиаке?

3) Вода будет кислотой или основанием в жидком аммиаке? Обоснуйте.

4) Будет ли уксусная кислота CH_3COOH кислотой в жидком аммиаке? Если да, то она будет более сильной кислотой, чем в воде или более слабой?

5) Может ли сильная кислота в воде оказаться слабой кислотой в жидком аммиаке? Если нет, то почему, если да, то приведите пример.

6) Докажите, что NaOH в жидком аммиаке – соль и приведите пример реакции нейтрализации, в которой он образуется.

7) Может ли существовать вещество, которое в воде было бы основанием, а в жидком аммиаке – кислотой? Если нет, то почему, если да, то приведите пример.

8) Может ли существовать растворитель, в котором вода – основание? Если нет, то почему, если да, то приведите пример.

9) Может ли существовать реакция нейтрализации, в которой образуется вода и при этом она является солью? Если нет, то почему, если да, то приведите пример.

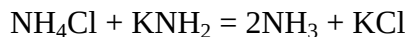
10) Могут ли кислоты и основания существовать в растворе четыреххлористого углерода CCl_4 ? Если нет, то почему, если да, то приведите пример.

Решение

1) В растворе жидкого аммиака протекает реакция автодиссоциации:



По определению, кислотой будет любое вещество, дающее при диссоциации ион NH_4^+ , например NH_4Cl , основанием – любое вещество, дающее ион NH_2^- , например, KNH_2 . Между ними будет протекать следующая реакция:



2) ИП (NH_3) = $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{NH}_2^-] = 10^{-29}$. При этом в среде жидкого аммиака $[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_2^-]$,
 $\Rightarrow \text{pH} = -\lg[\text{NH}_4^+] = -\lg\sqrt{\text{ИП}(\text{NH}_3)} = -\lg(10^{-29})^{1/2} = 29/2 = 14,5$.

3) Вода будет кислотой, т.к. на атоме азота в аммиаке есть неподеленная электронная пара, $\Rightarrow$ аммиак проявляет основные свойства и присоединяет к себе катион водорода:



Донор катионов водорода (вещество, способствующее образованию частиц NH_4^+) – кислота.

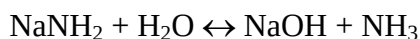
4) Уксусная кислота в среде жидкого аммиака будет проявлять кислотные свойства и отдавать катион водорода:



Аммиак гораздо более сильный донор электронной пары, чем вода, поэтому процесс диссоциации уксусной кислоты в аммиаке будет протекать в большей степени, чем в воде, $\Rightarrow$ константа диссоциации кислоты станет больше, чем в воде, $\Rightarrow$ уксусная кислота в среде жидкого аммиака будет сильнее, чем в воде.

5) Нет, не может. Аммиак – основной растворитель, поэтому он усиливает кислотные свойства кислот, т.е. их способность отдавать протон, $\Rightarrow$ любая сильная кислота в воде будет еще более сильной в аммиаке.

6) Реакция нейтрализации с образованием NaOH :



осн. к-та соль р-тель

7) Такое вещество в воде должно давать при диссоциации ион OH^- , а в аммиаке – NH_4^+ . В качестве такого соединения можно предложить бифункциональное соединение, содержащее основную группу, более слабую, чем аммиак. И кислотную группу, более слабую, чем кислота, сопряженная основной группе. Таким соединением может быть гидроксилламин. В воде будет существовать равновесие:



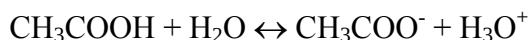
Аммиак более сильный акцептор протонов, чем донор, поэтому равновесие будет следующим:



8) Да, это любая кислота, например, уксусная или серная. Автодиссоциация (автопротолиз) уксусной кислоты:



Уксусная кислота более сильная, чем вода, поэтому вода в данном случае будет основанием:



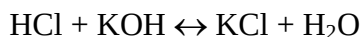
Автопротолиз серной кислоты:



Серная кислота еще более сильная кислота, чем уксусная, поэтому вода в данном случае еще более слабое основание:



9) Реакция хлороводорода с гидроксидом калия в расплаве KCl:



осн. к-та р-тель соль

10) Нет, т.к. в CCl_4 невозможен автопротолиз.

Критерии оценивания:

1) За ответ на каждый вопрос

2 балла, всего 20 баллов

ИТОГО

20 баллов

Задача 2. Газ, образовавшийся при термическом разложении нитрата аммония (реакция 1), вступил в реакцию с амидом натрия (реакция 2). Образовалось бинарное соединение **А** с массовой долей натрия 35,4%. Если к раствору вещества **А** добавить серную кислоту (реакция 3), то из полученной смеси можно отогнать ядовитое взрывчатое вещество **Б**, проявляющее кислотные свойства и способное в смеси с соляной кислотой растворять золото (реакция 4). При смешивании растворов **А** и нитрата свинца выпадает белый кристаллический осадок **В**, используемый в качестве иницирующего взрывчатого вещества (реакция 5). Если же к раствору **А** добавить нитрат серебра, выпадет осадок **Г** (реакция 6). 0,1000 г вещества **Г** взаимодействует в инертном органическом растворителе с 0,1693 г простого вещества **Д**, образуя 0,1127 г взрывчатого соединения **Е** и жёлтый осадок **Ж** (реакция 7). **Е** содержит 75,12% элемента, образующего вещество **Д**. Известно, что **Е** имеет такой же качественный (но другой количественный) состав, что и взрывчатое вещество **З**, часто получаемое начинающими химиками (в виде комплекса с аммиаком) реакцией раствора аммиака с **Д** (реакция 8).

1. Определите вещества **А-З** и напишите уравнения реакций 1-8.

2. Определите массу нитрата аммония, вступившего в реакцию 1, если в реакции 4 образовалось 366 мл газа (19°C, 746 мм рт. ст.), выход реакции 1 составляет 75%, реакции 2 - 90%, реакции 3 – 80%, а реакция 4 протекает количественно.

3. Охарактеризуйте геометрическое строение молекулы вещества **Б** и его аниона. Определите тип гибридизации неконцевых атомов в молекуле **Б**.

Решение

Вопрос 1.

Реакция 1: $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

Бинарное соединение **А**, полученное из N_2O и NaNH_2 , может, кроме натрия, содержать водород, азот или кислород. При одном атоме натрия:

$$M(\text{A}) = 23 : 0,354 = 65; 65 - 23 = 42,$$

что соответствует 3 атомам азота — NaN_3 — **А** - азид натрия, =>

Реакция 2: $\text{N}_2\text{O} + \text{NaNH}_2 = \text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Реакция 3: $2\text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HN}_3$, азидоводород - **Б**

Реакция 4: $2\text{Au} + 3\text{HN}_3 + 10\text{HCl} = \text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{NH}_4[\text{AuCl}_4] + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{N}_2$

Реакция 5: $2\text{NaN}_3 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{Pb}(\text{N}_3)_2 + 2\text{NaNO}_3$, **В** — азид свинца.

Реакция 6: $\text{NaN}_3 + \text{AgNO}_3 = \text{AgN}_3 + 2\text{NaNO}_3$, **Г** — азид серебра.

Взрывчатое вещество **З**, часто получаемое начинающими химиками (в виде комплекса с аммиаком) реакцией раствора аммиака с **Д** — очевидно, нитрид иода $\text{I}_3\text{N} \cdot x\text{NH}_3$. Тогда простое вещество **Д** — I_2 .

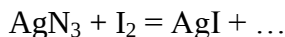
Реакция 8: $4\text{NH}_3 + 3\text{I}_2 = \text{I}_3\text{N} + 3\text{NH}_4\text{I}$, возможны другие варианты записи этого уравнения, например $3\text{I}_2 + 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 3\text{NH}_4\text{I} + \text{NH}_3 \cdot \text{I}_3\text{N} + 5\text{H}_2\text{O}$

Тогда в реакции (7) азид серебра взаимодействует с иодом, причём, исходя из состава реагирующих веществ, жёлтый осадок — это, скорее всего, **AgI (Ж)**, а Е — ещё одно соединение иода с азотом.

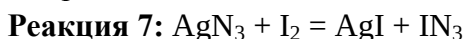
Для установления второго продукта реакции найдём количества участвующих в ней веществ:

$$n(\text{AgN}_3) = 0,1000 : 150 = 0,000667 \text{ моль},$$

$$n(\text{I}_2) = 0,1623 : 254 = 0,000639, \text{ т. е. практически } 1:1.$$



Если вычесть из элементного состава веществ в левой части иодид серебра, останется 1 атом иода и 3 атома азота. Тогда формула вещества Е предположительно IN_3 (азид иода), а уравнение реакции:



Согласно этому уравнению, $n(\text{IN}_3) = n(\text{I}_2) = n(\text{AgN}_3) = 0,000667 \text{ моль}$.

Проверим: $n(\text{IN}_3) = 0,1127 : 169 = 0,000667$, что подтверждает предположение о формуле вещества Е (**Е – IN_3**)

Вопрос 2.

В реакции 4: давление:

$$p = (746 : 760) \cdot 101,3 = 99,43 \text{ кПа};$$

$$n(\text{N}_2) = pV/RT = 0,015 \text{ моль}$$

$$n(\text{HN}_3) = n(\text{N}_2) = 0,015 \text{ моль. Тогда, учитывая выход реакции } 3 - 80\%:$$

$$n_{\text{теор}}(\text{HN}_3) = 0,0187 \text{ моль};$$

$$n(\text{NaN}_3) = 0,0187 \text{ моль.}$$

В реакции 2, с учётом её выхода 90%:

$$n_{\text{теор}}(\text{NaN}_3) = 0,0187 : 0,9 = 0,0208 \text{ моль.}$$

Тогда в реакции 2:

$$n(\text{N}_2\text{O}) = 0,0208 \text{ моль.}$$

В реакции 1 с учётом её выхода 75%:

$$n_{\text{теор}}(\text{N}_2\text{O}) = 0,0208 : 0,75 = 0,0278 \text{ моль, и тогда}$$

$$n(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 0,0278 \text{ моль};$$

$$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 0,0278 \cdot 80 = 2,22 \text{ г.}$$

Вопрос 3.

Анион N_3^- :

- имеет линейное строение $-\text{N}=\text{N}^+=\text{N}-$, так как центральный атом азота находится, как видно из структурной формулы, в sp -состоянии гибридизации (как углерод в алленах). Если теперь к крайнему атому азота присоединить протон, из-за sp^2 -гибридизации данного атома азота угол Н-Н-Н должен быть близок к 120° . Гибридизация центрального атома азота не изменится, и фрагмент из 3 атомов азота останется линейным.

Критерии оценивания:

- | | |
|--|----------------------------|
| 1. За определение веществ А – Ж | по 1 баллу, всего 7 баллов |
| 2. За каждое уравнение реакции – | по 1 баллу, всего 8 баллов |
| 3. Расчет массы нитрата аммония | 3 балла |
| 4. Объяснение строения азидоводорода | 1 балл |
| 5. Определение типа гибридизации неконцевых атомов N в HN_3 | 1 балл |

ИТОГО

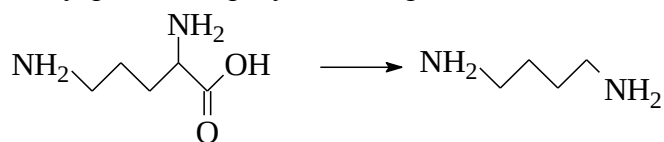
20 баллов

Задача 3. При гниении белков под действием микроорганизмов образуются диамины – путресцин (бутандиамин-1,4) и кадаверин (пентандиамин-1,5). И тот, и другой ядовиты и обладают отвратительным запахом.

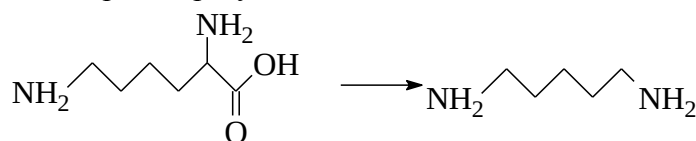
1. Из каких α -аминокислот и в результате каких реакций получают эти диамины?
2. Какой полимер получают из мономера - аналога этих соединений?
3. Почему люди “одеваются” в изделия из этого полимера?
4. Почему материалы из этого полимера не пахнут гниющим мясом и не ядовиты?

Решение

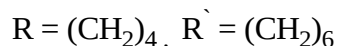
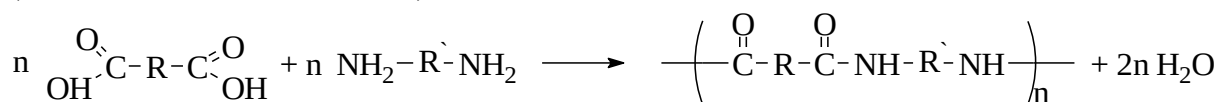
1. Путресцин образуется из орнитина:



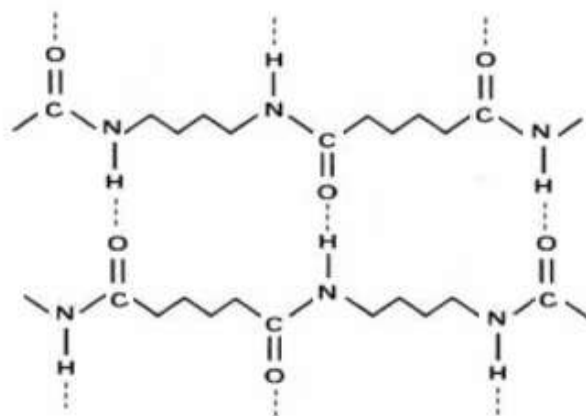
Кадаверин образуется из лизина:



2. Наиболее известным аналогом путресцина и кадаверина является гексаметилендиамин, который сополимеризуется с адипиновой кислотой с образованием нейлона-6,6 (полигексаметиленадипаида):



3. Параллельные цепи полигексаметиленадипаида связываются за счет водородных связей между амидными группами. Это придает волокнам большую прочность и эластичность и позволяет изготавливать из них нейлоновые чулки.



4. Нейлон-6,6 представляет собой прочный, упругий, устойчивый к истиранию материал с умеренной водостойкостью. Полипептид не содержит аминогрупп, поэтому материалы из него не пахнут гниющим мясом и не ядовиты.

Критерии оценивания:

1. За названия «орнитин» - 2,5-диаминпентановая кислота
и «лизин» - 2,6-диамингексановая кислота
2. Уравнения получения диаминов
3. Уравнение получения нейлона

по 1 баллу, всего 2 балла
по 2 балла, всего 4 балла
4 балла

4. Объяснение прочности нейлона	3 балла
5. Схема водородных связей между цепями нейлона	4 балла
6. Объяснение отсутствия дурного запаха у нейлона	3 балла
ИТОГО	20 баллов

Задача 4. Углеводород $C_{16}H_{16}$ при окислении дихроматом калия в сернокислом растворе образует в качестве единственного продукта органическую кислоту. На нейтрализацию 33,2 мг этой кислоты расходуется 4,00 мл гидроксида калия с концентрацией 0,1 моль/л. Согласно данным протонного резонанса, как исходный углеводород, так и продукт его окисления содержат лишь два типа структурно неэквивалентных протонов.

- 1) Установите структуру этого углеводорода.
- 2) Напишите уравнение окисления исходного углеводорода раствором дихромата калия в сернокислой среде.

Решение

1. Рассчитаем эквивалентное количество органической кислоты:

$$n_3(KOH) = 0,1 \cdot 0,004 = 0,0004 \text{ мольЭ} = n_3(\text{к-ты}), \Rightarrow$$

$$M_3(\text{к-ты}) = 0,0332 : 0,0004 = 83 \text{ г/мольЭ.}$$

Формула кислоты в общем виде: $C_xH_y(COOH)_z$. Молярная масса органической кислоты должна быть четной, поэтому для начала удвоим полученную молярную массу эквивалента кислоты:

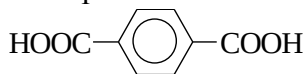
$$M = 83 \cdot 2 = 166 \text{ г/моль. Рассчитаем массу радикала:}$$

$$M(R) = 166 - M(COOH) = 166 - 45 = 121 \text{ г/моль.}$$

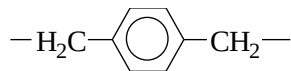
Исходная формула углеводорода $C_{16}H_{16}$ говорит о крайней его ненасыщенности (C_nH_{2n-16}). Скорей всего в состав радикала должно входить бензольное кольцо. Полученная масса радикала содержит заместители в кольце, но это противоречит данным протонного резонанса. Поэтому логично предположить, что кислота дикарбоновая. Тогда

$$M(R) = 166 - 90 = 76 \text{ г/моль, что отвечает молярной массе бензольного кольца с двумя заместителями (2 -COOH), \Rightarrow \text{продукт окисления - бензолдикарбоновая кислота.}$$

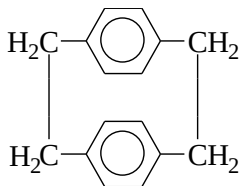
Среди бензолдикарбоновых кислот только *пара*-изомер (терефталевая) содержит два типа структурно неэквивалентных протонов:



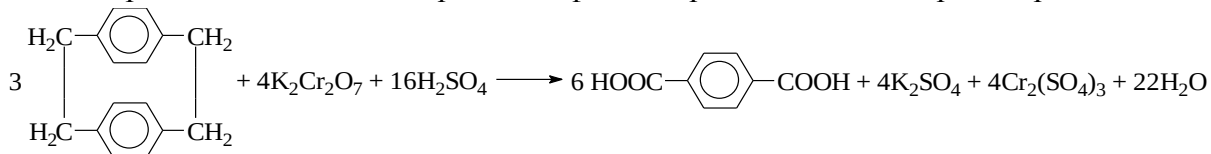
Значит, исходный углеводород составлен из остатков *n*-ксилилена:



Симметричная структура, имеющая только два типа неэквивалентных протонов – *пара*-циклофан:



Уравнение окисления *пара*-циклофана дихроматом калия в среде серной кислоты:



Критерии оценивания:

1. Рассчитана молярная масса эквивалента кислоты	4 балла
2. Доказано, что кислота должна быть двухосновной	4 балла
3. Доказано, что кислота – бензолдикарбоновая	3 балла
4. Доказано, что кислота – терефталевая	2 балла
5. Приведена структурная формула исходного углеводорода	4 балла
6. Написано уравнение окисления с коэффициентами	3 балла
без коэффициентов	1 балл
ИТОГО	20 баллов

Задача 5. При сгорании 1 л пропана в избытке кислорода выделяется 99,11 кДж, а при сгорании 1 г *n*-октана в тех же условиях выделяется 48 кДж.

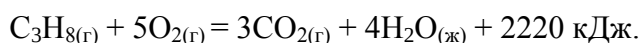
1. Вычислите средние энергии связей С – С и С – Н, если теплоты образования H_2O и CO_2 равны, соответственно, 286 кДж/моль и 394 кДж/моль, а энергия атомизации графита и водорода составляют 715 кДж/моль и 436 кДж/моль, соответственно (тепловые эффекты приведены для стандартной температуры 25⁰С, первоначальный объем пропана измерен при н.у.)

2. Объясните, почему по этим данным можно вычислить только примерные средние значения энергии разрыва и образования связей.

3. Применимы ли полученные вами значения для циклопропана и циклобутана? Ответ мотивируйте.

Решение

1. Вычислим энергию сгорания 1 моль пропана: $Q_1 = 99,11 \cdot 22,4 = 2220$ кДж
Используя полученное значение, вычислим теплоту образования пропана. Пропан горит по уравнению:



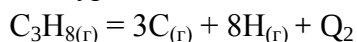
Тепловой эффект рассчитывают как разность между теплотами образования продуктов и реагентов с учетом коэффициентов, т.е. для данной реакции:

$$\Delta Q_p = 3Q(\text{CO}_2) + 4Q(\text{H}_2\text{O}) - Q(\text{C}_3\text{H}_8), \Rightarrow$$

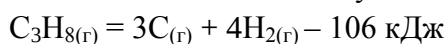
$$Q(\text{C}_3\text{H}_8) = 3Q(\text{CO}_2) + 4Q(\text{H}_2\text{O}) - \Delta Q_p$$

$$Q(\text{C}_3\text{H}_8) = 3 \cdot 394 + 4 \cdot 286 - 2220 = 106 \text{ кДж.}$$

2. Рассчитаем энергии разрыва С – Н и С – С связей в молекуле пропана. Для этого воспользуемся значениями энергии, соответствующей полному распаду вещества на элементарные углерод и водород, по уравнению:



Для расчета воспользуемся уравнениями, отражающими затраты энергий на распад 1 моля пропана на графит и молекулярный водород, полное испарение (атомизацию) графита до атомарного углерода и диссоциацию молекул водорода на атомы:



$$\text{C}_{(\text{графит})} = \text{C}_{(\text{г})} - 715 \text{ кДж}$$

$$\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_{(\text{г})} - 436 \text{ кДж.}$$

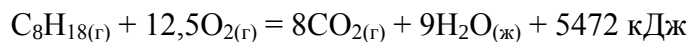
$$\text{Тогда } Q_2 = 3 \cdot (-715) + 4 \cdot (-436) - 106 = -3995 \text{ кДж}$$

В пропане 2 связи С – С и 8 связей С – Н. Пусть энергия разрыва связей С – С $Q(\text{C-C}) = x$, а энергия разрыва связей С – Н $Q(\text{C-H}) = y$. Тогда получим уравнение:

$$2x + 8y = -3995.$$

3. Теплота сгорания 1 моля *n*-октана ($M = 114$ г/моль): $Q_3 = 48 \cdot 114 = 5472$ кДж.

Исходя из уравнения сгорания *n*-октана

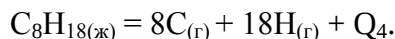


вычислим теплоту образования *n*-октана

$$Q(C_8H_{18}) = 8Q(CO_2) + 9Q(H_2O) - \Delta Q_p$$

$$Q(C_8H_{18}) = 8 \cdot 394 + 9 \cdot 286 - 5472 = 254 \text{ кДж}$$

Вычислим теплоту атомизации *n*-октана по уравнению



Комбинируя уравнения разложения *n*-октана:



с уравнениями:

$$C_{(графит)} = C_{(г)} - 715 \text{ кДж}$$

$$H_{2(г)} = 2H_{(г)} - 436 \text{ кДж.}$$

получаем:

$$Q_4 = 8 \cdot (-715) + 9 \cdot (-436) - 254 = -9898 \text{ кДж}$$

В молекуле *n*-октана происходит разрыв 7 связей C – C и 18 связей C – H. Отсюда следует 2-е алгебраическое уравнение:

$$7x + 18y = -9898 \text{ кДж.}$$

Решая систему уравнений, получаем $y = -408,5$ кДж – энергия разрыва связей C – H

$$x = 363,5 \text{ кДж – энергия разрыва связей C – C.}$$

4. Полученные энергии весьма приблизительны, т.к. расчет проведен в предположении, что энергии разрыва и образования любой C – C и C – H связи в молекуле одинаковы. В тоже время известно, что энергия разрыва C – H связи при первичном, Вторичном и третичном атомах углерода отличаются примерно на 10%. Кроме того, последующий отрыв атомов водорода от возникающих радикалов, например, переходы $CH_3 \cdot \rightarrow CH_2 \cdot \rightarrow \cdot CH \rightarrow C$ будут сопровождаться разными энергетическими затратами на каждом из этапов процесса.

5. Полученные средние значения энергий связей C – C и C – H мало применимы для циклопропана и циклобутана, т.к. в этих углеводородах имеется сильное угловое и торсионное напряжение (заслоненность атомов водорода в плоской молекуле циклопропана), которые вызовут сильное искажение величин энергий связей.

Критерии оценивания:

1. Вычислены энергии сгорания 1 моль пропана и <i>n</i> -октана	по 1 баллу, всего 2 балла
2. Рассчитаны теплоты образования пропана и <i>n</i> -октана	по 2 балла, всего 4 балла
3. Рассчитаны теплоты атомизации пропана и <i>n</i> -октана	по 4 балла, всего 8 баллов
4. Составлена и решена система уравнений, вычислены энергии разрыва связей C-H и C-C	3 балла
5. Объяснено, почему полученные значения энергий разрыва связей – средние	2 балла
6. Объяснено, почему полученные значения энергий разрыва связей нельзя применять для циклопропана и циклобутана	1 балл
ИТОГО	20 баллов

ФГБОУ ВПО
«Липецкий государственный технический университет»
Инженерная олимпиада школьников Центра России
по химии
2016/17

Заключительный этап

Вариант 2

8 – 9 класс

Задача 1. Для проведения химических опытов Буратино потребовался газ X, образующийся при сжигании сероводорода. Перед тем, как набрать полученный газ X в закрытую притертой крышкой колбу объемом 1,12 л, Буратино взвесил колбу. Масса колбы, закрытой крышкой, составила 257,90 г. Затем Буратино взвесил колбу, заполненную газом X с пробкой. Масса колбы оказалась равна 259,65 г. После этого Буратино растворил собранный в колбе газ X в 18,2 мл раствора NaOH с массовой долей 10 % ($\rho = 1,1002 \text{ г/см}^3$). Измерения массы и заполнение газом колбы Буратино проводил при н.у.

1. Рассчитайте молекулярную массу неизвестного для Буратино газа X, используя полученные им данные.
2. Определите массу газа X и назовите его.
3. Назовите образовавшуюся соль при растворении газа в щелочи, запишите уравнение реакции образования данной соли. Какова ее массовая доля в растворе?
4. Какую соль получит Буратино, если он использует для опыта 40,6 мл, а не 18,2 мл раствора NaOH (запишите уравнение реакции)?

Решение

1. Истинная масса колбы равна массе колбы, взвешенной Буратино, за вычетом массы содержащегося в ней воздуха. Принимая $M(\text{возд.}) = 29 \text{ г/моль}$ (28 г/моль), получаем: $v(\text{возд.}) = pV/RT$;

При н.у. $v(\text{возд.}) = 101300 \cdot 1,12 \cdot 10^{-3} / 8,314 \cdot 273,15 = 0,05 \text{ моль}$;

$m(\text{возд.}) = 29 \cdot 0,05 = 1,45 \text{ г}$.

$m(\text{колбы}) = 257,90 - 1,45 = 256,45 \text{ г}$.

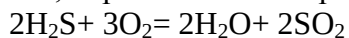
Масса сернистого газа равна:

$m(\text{SO}_2) = 259,65 - 256,45 = 3,2 \text{ г}$.

$v(\text{SO}_2) = 0,05 \text{ моль}$.

$M(\text{SO}_2) = m(\text{SO}_2) / v(\text{SO}_2) = 3,2 / 0,05 = 64 \text{ г/моль}$.

Газ, образовавшийся при сжигании, – сернистый газ:



$M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль}$;

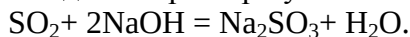
Из условия задачи количество NaOH в растворе составляет $v(\text{NaOH}) = 18,2 \cdot 1,1002 \cdot 0,1 / 40 = 0,05 \text{ моль}$. Таким образом, реакция протекает по уравнению $\text{SO}_2 + \text{NaOH} = \text{NaHSO}_3$.

Из уравнения реакции следует, что количество гидросульфита натрия равно количеству SO_2 и составляет 0,05 моль $\rightarrow m(\text{NaHSO}_3) = 0,05 \cdot 104 = 5,2 \text{ г}$.

Общая масса раствора составляет: $m(\text{р-ра}) = 18,2 \cdot 1,1002 + 3,2 = 23,2236 \text{ г}$;

$\omega(\text{NaHSO}_3) = 5,2 \cdot 100 / 23,2236 = 22,39 \%$.

Поглощение сернистого газа гидроксидом натрия при условии избытка последнего протекает по реакции:



Образуется сульфит натрия Na_2SO_3 .

Критерии оценивания:

Название газа X	2 балла
Определение молекулярной массы газа X	6 баллов
Определение массы газа X	4 балла
Уравнение реакции образования NaHSO_3	2 балла

Определение массовой доли соли NaHSO_3 в растворе

4 балла

Уравнение реакции $\text{SO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

2 балла

ИТОГО

20 баллов

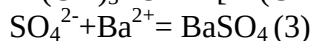
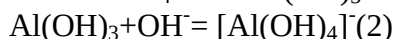
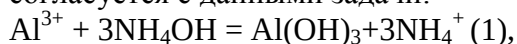
Задача 2. Бесцветное кристаллическое вещество X, окрашивающее пламя в фиолетовый цвет, хорошо растворимо в воде. При добавлении к его раствору хлорида бария образуется белый кристаллический осадок, не растворимый в кислотах. При добавлении раствора аммиака к раствору X образуется белый аморфный осадок, который растворим в избытке щелочи. Известно, что массовая доля серы в веществе X – 13,5%, а кислорода – 67,5%.

Определите формулу вещества X. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.

Решение

В фиолетовый цвет окрашивают пламя соли калия. Мольное соотношение серы и кислорода в соединении $n(\text{S}) : n(\text{O}) = 13,5/32 : 67,5/16 = 1:10$.

Вещество содержит анионы SO_4^{2-} , так как образуется осадок при реакции с BaCl_2 , причём в этом осадке $n(\text{S}) : n(\text{O}) = 1:4$ т.е. остальной кислород входит в состав кристаллизационной воды $6\text{H}_2\text{O}$. Масса сульфат-аниона и кристаллизационной воды ($\text{SO}_4^{2-} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в 1 моль вещества X составляет $96+108=204$ г/моль. Массовая доля водорода $(13,5/32) \cdot 16 = 5,06\%$. Массовая доля сульфат-аниона и кристаллизационной воды в соединении X равна $13,5+67,5+5,06=86,06\%$. Тогда молярная масса соединения $204/0,8606=237$ г/моль. Если считать, что нет других анионов кроме сульфата, масса катионов в 1 моль X должна составлять $237-204=33$ г/моль < 39 г/моль (A(K)). Найденное мольное соотношение сохраняется при удвоении количеств элементов $2:20:24$ ($2\text{SO}_4^{2-} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Тогда молярная масса $237 \cdot 2=474$ г/моль, масса катионов $474-408=66$ г/моль. Из них один калий, второй имеет атомную массу $66-39=27$ г/моль, т.е. это Al. Вывод согласуется с данными задачи:



Ответ: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Критерии оценивания:

- | | |
|---|----------|
| 1. Вывод о наличии ионов калия | 1 балл |
| 2. Вывод о наличии сульфат-ионов | 1 балл |
| 3. Вывод о наличии кристаллизационной воды и расчёт | 2 балла |
| 4. Расчёт молекулярной массы соли | 4 балла |
| 5. Нахождение алюминия как второго катиона | 6 баллов |
| 6. Реакции 1-3 по 2 балла, всего | 6 баллов |

ИТОГО

20 баллов

Задача 3. Элемент X образует большое количество кислородсодержащих кислот. Примерами этих кислот являются неорганические кислоты **1–4**, причём все они имеют разную основность. В состав молекул кислот **1–3** входит по три атома водорода, а число атомов кислорода в ряду кислот **1–3** увеличивается на единицу.

Ниже приведены данные о содержании водорода и элемента X в кислотах **3** и **4**.

Кислота	Содержание элементов (% по массе)	
	Н	X
3	3,09	31,6
4	2,27	34,8

Вопросы:

1. Назовите элемент X. Напишите уравнение реакции промышленного получения простого вещества, образованного элементом X.

2. О каких кислотах **1–4** идёт речь в условии задачи? Заполните таблицу:

Кислота	Формула кислоты		Название	Основность	Степень окисления X в кислоте
	молекулярная	графическая (структурная)			
1					
2					
3					
4					

3. Напишите уравнения химических реакций каждой из кислот **1–4** с раствором гидроксида натрия с образованием средних солей.

4. Кислоты **1** и **2** в окислительно-восстановительных реакциях выступают в роли восстановителей. Приведите уравнения химических реакций этих кислот с раствором перманганата калия, подкисленным серной кислотой.

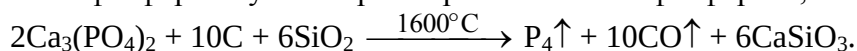
5. Напишите уравнения реакций (с указанием условий их проведения), с помощью которых из простого вещества, образованного элементом **X**, можно получить кислоты **3** и **4**.

Решение

1 – 2. Заметим, что сумма содержания указанных элементов в кислотах **3** и **4** отлична от 100 %. Поскольку перечисленные кислоты являются кислородсодержащими, следовательно, помимо водорода и элемента **X** в их состав входит кислород. Для кислоты **3** соотношение $H : O = 3,09/1,01 : 65,3/16,0 = 3,06 : 4,08 = 3 : 4$, т. е. её формула – H_3XO_4 . Руководствуясь данными о содержании элемента **X** в кислоте **3**, найдём его атомную массу: $\omega(X) = \frac{A_r(X)}{67,0 + A_r(X)} = 0,316 \Rightarrow A_r(X) = 30,99$, т. е. элемент **X** – фосфор.

Кислота **3** – H_3PO_4 .

В промышленности фосфор получают при нагревании смеси фосфорита, песка и угля:



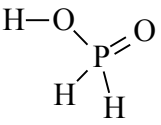
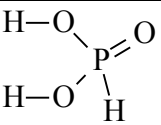
Установим молекулярные формулы остальных кислот. Для кислоты **4**:

$$H : P : O = \frac{3,09}{1,01} : 31, \frac{6}{31}, 0 : 65, \frac{31}{16}, 0 = 3,06 : 1,02 : 4,08 = 3 : 1 : 4$$

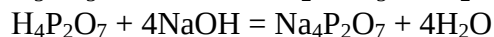
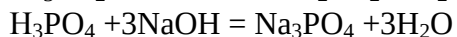
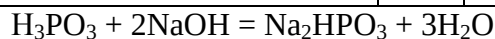
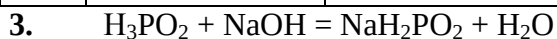
$$H : P : O = \frac{2,27}{1,01} : \frac{34,8}{31,0} : \frac{62,93}{16,0} = 2,25 : 1,12 : 3,93 = 2 : 1 : 3,5 = 4 : 2 : 7, \text{ т.е. } H_4P_2O_7.$$

$H : P : O = 2, \frac{27}{1}, 01 : 34, \frac{8}{31}, 0 : 62, \frac{93}{16}, 0 = 2,25 : 1,12 : 3,93 = 2 : 1 : 3,5 = 4 : 2 : 7$ Поскольку в состав молекул кислот **1–3** входит по три атома водорода, а число атомов кислорода в ряду кислот **1–3** увеличивается на единицу, кислота **1** имеет молекулярную формулу H_3PO_2 , а кислота **2** – H_3PO_3 .

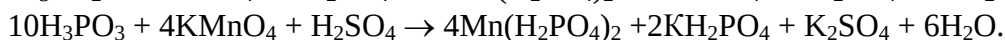
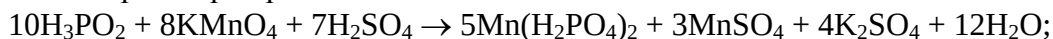
Теперь мы можем заполнить пропуски в таблице:

Кислота	Формула кислоты		Название	Основность	Степень окисления X
	молекулярная	графическая (структурная)			
1	H_3PO_2		Фосфорноватистая кислота	1	+1
2	H_3PO_3		Фосфористая кислота	2	+3

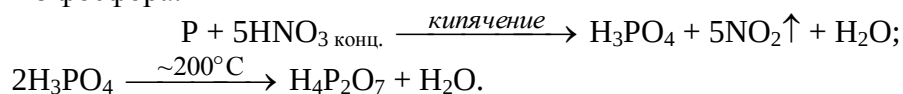
3	H_3PO_4	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{O} \\ \\ \text{P}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{O} \quad \text{O}-\text{H} \end{array}$	Фосфорная кислота	3	+5
4	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{O} \quad \text{O} \end{array}$	Пирофосфорная кислота	4	+5



4. Фосфорноватистая и фосфористая кислоты проявляют восстановительные свойства и обесцвечивают раствор перманганата калия:



5. Приведём один из возможных методов получения ортофосфорной и пирофосфорной кислот из фосфора:



Критерии оценивания:

1–2. Элемент X

1,5 балла;

уравнение реакции получения фосфора

0,5 балла;

молекулярные формулы кислот 1–4

0,5 балла $\times$ 4 = 2 балла;

графические формулы кислот 1 и 2

1 балл $\times$ 2 = 2 балла;

графические формулы кислот 3 и 4

0,5 балла $\times$ 2 = 1 балл;

название кислот

0,5 балла $\times$ 4 = 2 балла;

основность кислот 1 и 2

1 балл $\times$ 2 = 2 балла;

основность кислот 3 и 4

0,5 балла $\times$ 2 = 1 балл;

степень окисления фосфора в кислотах

0,5 балла $\times$ 4 = 2 балла;

3. Уравнения реакций кислот 1–4 с КОН

0,5 балла $\times$ 4 = 2 балла;

4. Уравнения реакций взаимодействия кислот с KMnO_4

1 балл $\times$ 2 = 2 балла;

Уравнения считать правильными, если в качестве продуктов написаны как кислые, так и средние соли ортофосфорной кислоты.

5. Уравнения реакций получения кислот 3 и 4

1 балл $\times$ 2 = 2 балла;

ИТОГО

20 баллов

Задача 4.

Бесцветная жидкость ($T_{\text{пл}} = -112^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 46^\circ\text{C}$) сгорает голубым пламенем в избытке кислорода, образуя смесь газов, плотность которой почти вдвое больше плотности воздуха. Полученная смесь полностью поглощается водным раствором щёлочи. При поглощении продуктов сгорания водным раствором пероксида водорода объём смеси уменьшается в три раза, причём оставшийся газ имеет плотность приблизительно в полтора раза больше плотности воздуха.

1. Определите состав жидкости, предложите химическое название соединения.

2. Напишите уравнения реакций получения, горения жидкости, реакции поглощения продуктов горения раствором щелочи и пероксидом водорода.

3. Для аналогов элементов, входящих в состав жидкости, напишите формулы химических соединений, образованных элементами, находящимися ниже в соответствующих группах. Предскажите их свойства (в первую очередь агрегатное состояние). Приведите 2 примера.

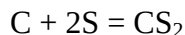
Решение

1. Продукты горения – кислотные оксиды (наиболее вероятно оксиды неметаллов), один из которых находится не в высшей степени окисления (поглощается раствором

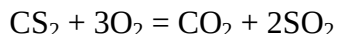
пероксида водорода). Молярная масса одного из оксидов (непоглощаемого пероксидом) – $29 \cdot 1,5 = 43,5$ г/моль близка к значению для оксида углерода (IV) – 44. Можно оценить молярную массу второго оксида: $\frac{44 + 2x}{3} = 58$, откуда $x = 65$ г/моль. Это значение

достаточно близко к значению молярной массы оксида серы (IV) – 64 г/моль. Таким образом, исходной жидкостью мог быть CS_2 – сероуглерод или дисульфид углерода (IV).

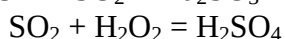
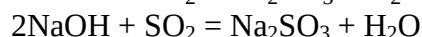
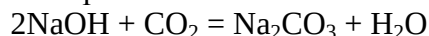
2. Реакция получения сероуглерода:



Реакция горения:



Реакции поглощения продуктов сгорания:



3. В четырнадцатой группе периодической таблицы Д. И. Менделеева (длиннопериодный вариант) аналогами углерода могут быть кремний и германий. Состав соответствующих соединений – SiS_2 , GeS_2 . Это будут твёрдые вещества: кремний (или германий) образуют четыре связи с атомами серы (по две σ -связи на каждый атом). Структура таких соединений содержит бесконечные цепи чередующихся атомов кремния (или германия) и серы.

Аналогом серы в 16 группе будет селен. Состав соединения CSe_2 – диселенид углерода. Строение молекулярное. Соединение – высококипящая жидкость ($T_{\text{кип}} = 125^\circ\text{C}$).

Критерии оценивания:

1. Определение двух компонентов жидкости – $2 \cdot 2 = 4$ балла

Название соединения – 2 балла

2. Пять реакций – $5 \cdot 2 = 10$ баллов

3. Состав двух аналогичных соединений – $2 \cdot 1 = 2$ балла

Указание агрегатных состояний этих соединений (без объяснений) – $2 \cdot 1 = 2$ балла

ИТОГО

20 баллов

Задача 5. Статуя Свободы - одна из самых известных и самых больших скульптур в мире. Её подарила США в 1886 году Франция в честь столетия независимости США. Конструкция статуи Свободы (за исключением основания и пьедестала, сделанных из гранита бетона) состоит из стального каркаса общей массой 113.4 т, покрытого листами меди толщиной 2.4 мм и общей массой 27.22 т.

1. Рассчитайте, сколько литров 15%-й соляной кислоты (плотность 1.15 г/мл) потребуется для растворения статуи Свободы (без учёта пьедестала). считайте, что скульптура состоит только из меди и нержавеющей стали марки Ferralium, в состав которой входят 66.1% (по массе) железа, 25% хрома, 5.5% никеля и 3.4 % молибдена. Вся ли статуя растворится? Считайте, что все компоненты сплава ведут себя в хим. реакциях как чистые вещества.

2. Какой объём газообразного (н.у.) и жидкого водорода можно получить при растворении статуи Свободы в 15%-й HCl ? Плотность жидкого водорода – 0.07 г/см^3 .

3. Сколько баллонов объёмом 10 л можно заполнить газообразным водородом, полученным в предыдущем пункте задачи, если давление внутри баллонов после заполнения составит 15 МПа? Считайте, что водород – идеальный газ.

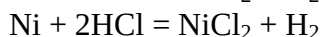
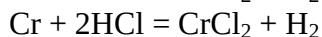
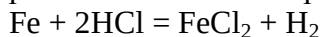
4. Почему статуя Свободы, несмотря на медную оболочку, имеет зелёный оттенок?

Подтвердите ответ уравнениями реакций.



Решение

1. Статуя Свободы растворится не полностью, так как медь и молибден в разбавленной HCl не растворяются.



$$n(\text{Fe}) = (113.4 \times 10^6 \times 0.661) / 55.85 = 1342 \times 10^3 \text{ моль} \quad n(\text{Cr}) = (113.4 \times 10^6 \times 0.25) / 52.00 =$$

$$545.2 \times 10^3 \text{ моль} \quad n(\text{Ni}) = (113.4 \times 10^6 \times 0.055) / 58.69 = 106.3 \times 10^3 \text{ моль} \quad n(\text{HCl}) = (1342 + 545.2 + 106.3) \times 10^3 \times 2 = 3987 \times 10^3 \text{ моль}$$

$$m(\text{p-ра}) = (3987 \times 10^3 \times 36.46) / 0.15 = 969.1 \times 10^6 \text{ г} = 969.1 \times 10^3 \text{ кг} \quad V(\text{p-ра}) = m/\rho = (969.1 \times 10^3) / 1.15 = 8.4 \times 10^5 \text{ л}$$

$$2. \quad n(\text{H}_2) = (3987 \times 10^3) / 2 = 1993.5 \times 10^3 \text{ моль}$$

$$V(\text{H}_2, \text{г}) = 1993.5 \times 10^3 \times 22.4 = 44.7 \times 10^6 \text{ л} \approx 45 \times 10^6 \text{ л}$$

$$m(\text{H}_2) = 1993.5 \times 10^3 \times 2.016 = 4018.9 \times 10^3 \text{ г}$$

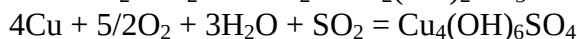
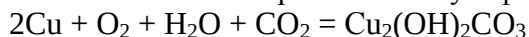
$$V(\text{H}_2, \text{ж}) = m/\rho = (4018.9 \times 10^3) / 0.07 = 57.4 \times 10^6 \text{ мл} \approx 57 \times 10^3 \text{ л}$$

3. Из уравнения Менделеева-Клапейрона:

$$V = (nRT)/p = (1993.5 \times 10^3 \times 8.314 \times 298) / (15 \times 10^6) = 329.3 \text{ м}^3 \approx 330 \times 10^3 \text{ л}$$

$$N(\text{баллонов}) = (330 \times 10^3) / 10 = 33000$$

4. На воздухе все медные изделия подвергаются поверхностной коррозии с образованием налёта основных карбонатов и сульфатов зеленого цвета:



Критерии оценивания:

1. 3 уравнения по 2 балла

Нерастворимость меди и молибдена по 1 баллу

Расчёт количества HCl 1 балл

Расчёт объёма раствора 1 балл, всего

10 баллов

2. Объём газообразного и жидкого водорода по 2 балла, всего

4 балла

3. Расчёт числа баллонов

2 балла

4. 2 уравнения по 2 балла

4 балла

(Можно принимать и другие возможные формулы основных солей меди; объяснение позеленения без уравнений – 1 балл)

ИТОГО

20 баллов

ФГБОУ ВПО
«Липецкий государственный технический университет»
Инженерная олимпиада школьников Центра России
по химии
2016/17

Заключительный этап

Вариант 2

10 класс

Задача 1. Металл X впервые был обнаружен в минерале лепидолите в 1861 году, и является вторым элементом, открытым с помощью спектрального анализа. Для выделения металла X кислотному вскрытию (переведению всех элементов-металлов в растворимую форму) подвергли образец лепидолита массой 270,3 г. В результате серии лабораторных манипуляций из указанной массы лепидолита удалось получить смесь массой 42,0691 г, состоящую из хлорида металла X и хлорида его соседа по подгруппе. Эту смесь обработали избытком раствора кислоты А и получили смесь солей массой 136,3920 г, содержащую 2,0134 г соли В. Нагревание В в токе водорода дало чистый хлорид металла X, металл С (0,6787 г) и бинарный газ D (311,7 мл, н.у.). Добавление избытка раствора нитрата серебра к раствору хлорида металла X приводит к образованию 0,9975 г осадка. Описанные вещества содержат не больше 3-х элементов каждое. Известно, что газ D очень хорошо растворяется в воде, образуя раствор, в котором лакмус краснеет.

1. Определите вещества А-D, X. Ответ обоснуйте и подтвердите расчётом.
2. Определите массовую долю металла X в лепидолите. Установите качественный и количественный состав (массовые доли) смеси, которая состоит из хлорида металла X и хлорида его соседа по подгруппе, полученной при вскрытии минерала.

Решение

1. Соль В, судя по результатам взаимодействия с водородом, содержит 2 металла С и X, а также хлор, и, по всей видимости, является двойной или комплексной солью. При действии водорода восстанавливается лишь один из двух металлов (С), а газ D — HCl. Найдём атомную массу С:

$m(C) : M_3(C) = V(D) : V_3(D)$; $M_3(C) = 0,6787 \cdot 22,4 : 0,3117 = 48,77$, что соответствует при $Z=4$ платине. В таком случае В состоит из $PtCl_4$ и ещё одного хлорида. Найдём молярную массу эквивалента этого хлорида по массе выпавшего хлорида серебра. $M_3(XCl_n) = (2,0134 - (0,6787 \cdot 337) : 195) \cdot 143,5 : 0,9975 = 120,92$, что при $n=1$ соответствует хлориду рубидия. Тогда, с учётом всех данных, В — $Rb_2[PtCl_6]$, а кислота А — $H_2[PtCl_6]$. С — Pt, D — HCl, X — Rb.

2. Масса RbCl 0,8416 г, $m(Rb) = 0,5949$ г, $\omega(Rb) = 0,5949 : 270,3 = 0,0022$ (0,22%)

Найдём атомную массу другого щелочного металла.

$42,0691 - 0,8416 \quad 2(136,92 - 2,0134)$

----- = ----- ; $M = 39$ — калий.

$M + 35,5 \quad 2M + 408$

$\omega(RbCl) = 0,8416 : 42,0691 = 0,02$ (2%); $\omega(KCl) = 98\%$.

Критерии оценивания:

1. Вещества А, В, С, D, X

по 3 балла, всего 15 баллов

2. Определение калия

2 балла

Содержание рубидия в лепидолите, рубидия и калия в смеси хлоридов по 1 баллу, 3 балла

ИТОГО

20 баллов

Задача 2. В зависимости от условий реакции одни и те же реагенты могут образовывать разные продукты и, наоборот, разные реагенты могут давать одни и те же

продукты. Например, при реакции углеводорода **X** ($\square(\text{C}) = 85,7\%$) с бромистоводородной кислотой образуется преимущественно соединение **A** и лишь очень незначительное количество изомерного продукта **B**. Однако если **X** реагирует с газообразным HBr при нагревании или облучении в присутствии перекисей, основным продуктом является **B**, а соединение **A** образуется, наоборот, в очень небольшом количестве. Если **A** смешать с бензолом в отношении 1 : 1 и добавить бромид железа (III) (метод 1), поначалу образуется только соединение **C**, но если реакционную смесь выдерживать очень долгое время (метод 2), то более половины **C** превращается в изомер **D**. Смесь **C** и **D** точно такого же состава образуется при реакции бензола с **B**, проведенной по методу 2. При взаимодействии **C** с бромом при облучении образуется в основном монобромид **E**, который при обработке спиртовым раствором щёлочи превращается в единственный продукт **F**. При бромировании в тех же условиях соединения **D** образуется преимущественно монобромид **G**, который при действии спиртового раствора щёлочи даёт два продукта **H** и **I** с преобладанием последнего.

1. Напишите структурную формулу **X**, если известно, что при обработке 8,4 г **X** подкисленным раствором перманганата калия при нагревании выделяется 4,48 л газа (в пересчете на н.у.). Напишите уравнение данной реакции.

2. Напишите структурные формулы соединений **A–I**.

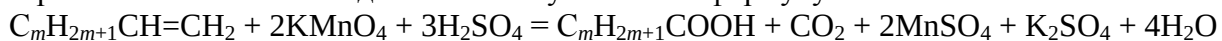
Для окисления **C** и **D** 6,4 г KMnO_4 растворили в 60 мл 1М H_2SO_4 . Половину полученной смеси нагрели с 0,6 г **C**, а вторую половину – с 0,6 г **D**.

3. Напишите уравнения протекающих реакций.

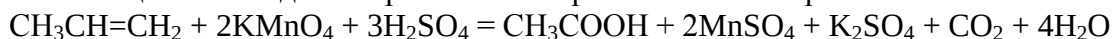
4. Рассчитайте, какой объём 0,5 М раствора NaOH потребуется для полной нейтрализации реакционных смесей, образовавшихся при окислении **C** и **D**, считая, что все реакции протекают количественно, а побочных продуктов не образуется.

Решение

1. Из содержания углерода мы получаем простейший состав $(\text{CH}_2)_n$. Таким образом, **X** – алкен или циклоалкан. Поскольку **X** реагирует с подкисленным раствором перманганата калия, это – алкен. Так как в ходе этой реакции выделяется газ (очевидно, CO_2), это – терминальный алкен. Тогда мы можем установить формулу **X**.



В ходе реакции выделяется 0,2 моль CO_2 . Следовательно, 8,4 г **X** составляют 0,2 моль этого вещества. Тогда молярная масса **X** равна 42. Это – пропен.

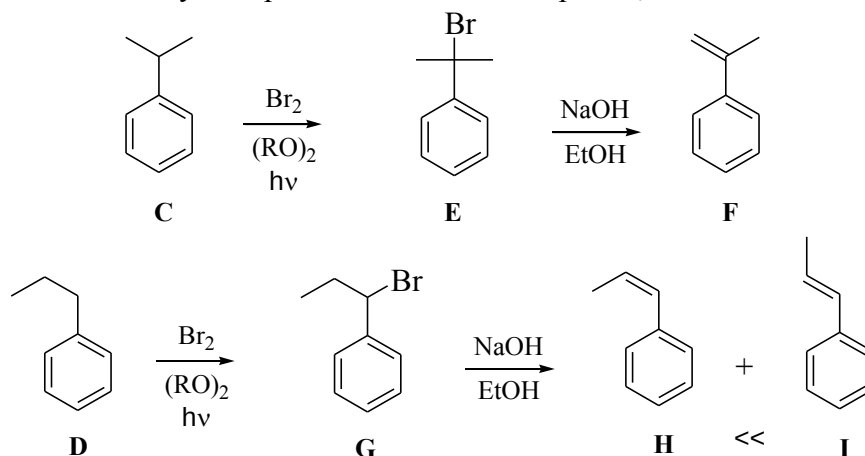


2. При присоединении бромистоводородной кислоты к пропену в соответствии с правилом Марковникова преимущественно образуется 2-бромпропан (**A**). Изомерным продуктом является 1-бромпропан (**B**), который, напротив, становится основным результатом реакции при радикальном присоединении HBr к пропену (реакция Хараши).

Изопропилбромид **A** при алкилировании бензола по Фриделю–Крафтсу образует изопропилбензол **C** (тривиальное название – кумол). Поскольку *n*-пропилбензол стабильнее, чем изопропилбензол, последний в условиях установления термодинамического равновесия (очень долгое выдерживание реакционной смеси) в значительной степени превращается в *n*-пропилбензол **D**. Взаимодействие бензола и 1-бромпропана ведет к **D** и **C**, т.к. *n*-пропильный катион, образующийся в ходе реакции, легко перегруппировывается в более стабильный изопропильный катион. При установлении равновесия, очевидно, состав смеси будет одинаковым, независимо от того, какой из реагентов использовался.

Для того, чтобы подтвердить, что **C** – изопропилбензол, а **D** – *n*-пропилбензол, рассмотрим реакции их радикального бромирования и дегидробромирования. В обоих случаях бромирование протекает преимущественно по бензильному положению, т.к. эта связь C-H является наименее прочной. Из **C** образуется (1-бром-1-метилэтил)бензол **E**,

который при действии основания может превратиться только в α -метилстирол **F**. Из **D** образуется (1-бромпропил)бензол, который при дегидробромировании превращается в (Z)- и (E)-изомеры (проп-1-енил)бензола (α -метилстирола). Поскольку (E)-изомер стабильнее, именно он и будет преобладать. Таким образом,

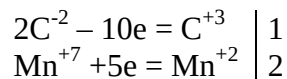


3. Для *n*-пропилбензола схема реакции выглядит следующим образом:

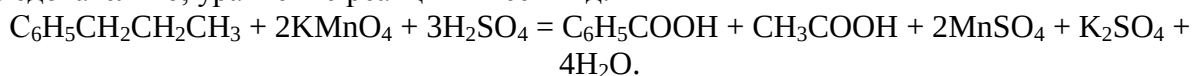


Определим коэффициенты.

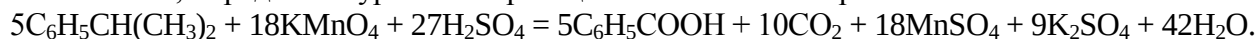
В ходе реакции степень окисления изменили два атома углерода. В исходном углеводороде для каждого из них степень окисления была -2 , в продуктах для каждого из них она стала $+3$. Таким образом,



Следовательно, уравнение реакции имеет вид:



Аналогично, определяем уравнение реакции окисления изопропилбензола:



4. Масса изопропилбензола (0,6 г) соответствует 0,005 моль вещества. По уравнению реакции, на окисление 0,005 моль изопропилбензола требуется 0,018 моль KMnO_4 и 0,027 моль H_2SO_4 . Согласно условию, для реакции использовали $3,2 / 158 = 0,020$ моль KMnO_4 и 0,030 моль H_2SO_4 , т. е. оба реагенты были взяты в избытке. Щёлочь необходима для нейтрализации непрореагировавшей серной кислоты и образовавшейся карбоновой кислоты. В результате реакции образовалось 0,005 моль бензойной кислоты, после реакции осталось 0,003 моль серной кислоты. Таким образом, для нейтрализации требуется 0,011 моль щёлочи. Поскольку мы используем 0,5 М раствор, нам потребуется 22 мл этого раствора.

По уравнению реакции окисления *n*-пропилбензола потребуется 0,01 моль KMnO_4 и 0,015 моль H_2SO_4 . Оба реагента взяты в избытке. Тогда после реакции в смеси будет находиться 0,005 моль бензойной кислоты, 0,005 моль уксусной кислоты и 0,015 моль серной кислоты. На их нейтрализацию потребуется 0,04 моль щёлочи, т. е. 80 мл 0,5 М раствора NaOH .

Критерии оценивания:

1. Структурная формула **X** – 1 балл. Уравнение реакции – 2 балла. Всего 3 балла.
2. Структурные формулы соединений **A–I** – по 1 баллу. Всего 9 баллов.
3. Два уравнения по 2 балла. Всего 4 балла.
4. Два расчёта по 2 балла. Всего 4 балла.

ИТОГО

20 баллов

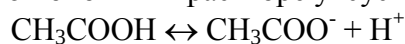
Задача 3. Селеновая кислота H_2SeO_4 – кристаллическое вещество, смешивается с водой в любых соотношениях. По силе селеновая кислота близка к серной. По 1-ой

ступени диссоциирует полностью. В одном из методов определения константы диссоциации по 2-ой ступени готовят 400 мл раствора, содержащего 211,68 г селената натрия и 0,17 мл безводной азотной кислоты (плотность 1,50 г/мл). В раствор добавляют метилоранж и наблюдают за изменением его окраски. В указанном растворе метилоранж принимает такой же цвет, что и в растворе, содержащем в 250 мл 0,357 г ацетата натрия и 1.500 г уксусной кислоты.

Рассчитайте по этим данным константу диссоциации селеновой кислоты по 2-ой ступени, если константа диссоциации уксусной кислоты равна $1,74 \cdot 10^{-5}$.

Решение

1. Найдем концентрацию ионов H^+ в растворе уксусной кислоты:



$$K = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$[H^+] = \frac{K[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

$$[CH_3COOH] = \frac{1,5}{60 \cdot 0,25} = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$[CH_3COONa] = \frac{0,357}{82 \cdot 0,25} = 1,74 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

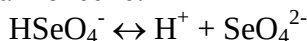
$$[H^+] = \frac{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}{1,74 \cdot 10^{-2}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

2. Рассчитаем концентрацию селеновой и азотной кислот в приготовленном растворе:

$$[Na_2SeO_4] = \frac{211,68}{190 \cdot 0,4} = 2,79 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

$$[HNO_3] = \frac{0,17 \cdot 1,5}{63 \cdot 0,4} = 0,01 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

В данном растворе наблюдается равновесие:



Оно протекает в присутствии азотной кислоты, $\Rightarrow$ должно быть сдвинуто по принципу Ле-Шателье влево. Поскольку метилоранж окрашен в такой же цвет, как и в растворе уксусной кислоты и ацетата натрия, то «свободными» в растворе должны оставаться $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л катионов водорода, а остальные в присутствии азотной кислоты будут связываться в гидроселенат-анион, $\Rightarrow [HSeO_4^-] = 0,01 - 0,0001 = 0,0099$ моль/л.

2. Рассчитаем константу диссоциации селеновой кислоты по 2-ой ступени:

$$K_2 = \frac{[H^+][SeO_4^{2-}]}{[HSeO_4^-]} = \frac{0,0001 \cdot (2,79 - 0,0099)}{0,0099} = 0,028 = 2,8 \cdot 10^{-2}$$

Критерии оценивания:

1. Рассчитаны концентрации уксусной кислоты, ацетата натрия, селената натрия, азотной кислоты по 1 баллу, всего 4 балла
2. Рассчитана концентрация ионов водорода в ацетатном буферном растворе 4 балла
3. Рассчитана концентрация ионов водорода и гидроселенат-ионов в растворе селената натрия и азотной кислоты по 4 балла, всего 8 баллов
4. Рассчитана константа диссоциации по 2-ой ступени 4 балла

ИТОГО

20 баллов

Задача 4. Магистерская диссертация известного русского химика Е.Е.Вагнера была связана с изучением окисления кетонов хромовой смесью при $100^\circ C$. Он нашёл, что в этих условиях гексанон-3 превращается в смесь трёх кислот в соотношении 1 : 1 : 1.

1. Напишите структурные формулы образовавшихся кислот и соответствующие уравнения реакций.
2. Укажите, какая из написанных Вами реакций протекает быстрее.

При изучении окисления несимметричных кетонов Вагнер установил, что «При неодинаково гидрогенизированных прикарбонильных атомах углерода окисляется и отщепляется при главном направлении реакции тот из них, который ... гидрогенизирован, при второстепенном направлении, наоборот, – ... гидрогенизированный.»

3. Вставьте пропущенные слова «более» и «менее» в правило, сформулированное Вагнером. Учтите, что сейчас, в отличие от Вагнера, мы знаем, что эта реакция начинается с превращения кетонов в изомерные им енолы, что позволяет предсказывать направление реакции на основании правила А. М. Зайцева, учителя Вагнера в Казанском университете. При изучении реакции окисления изопропилэтилкетона Вагнер нашёл, что скорость «главной» реакции в 4 раза превышает скорость «второстепенной».

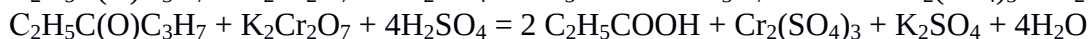
4. Укажите соотношение (по массе) кислот, образующихся в ходе этого процесса.

5. Тем не менее, есть примеры соединений, на которые данное правило не распространяется. Среди приведённых ниже соединений выберите те, для которых правило Вагнера не выполняется. Объясните Ваш выбор.

Список соединений: 2,3,6-триметилгептанон-4, 3-метил-1-фенилбутанон-2, 4-метил-1-фенилпентанон-3, 2,2-диметилпентанон-3.

Решение

1. При окислении гексанона-3 возможно образование: а) уксусной и масляной кислот; б) пропионовой кислоты, причем из одной молекулы гексанона-3 образуется две молекулы пропионовой кислоты.



2. Поскольку экспериментально обнаруженное соотношение кислот равно 1 : 1 : 1, можно сделать вывод, что реакция образования пропионовой кислоты протекает в 2 раза медленнее, чем реакция образования уксусной и масляной кислот.

3. В соответствии с правилом Зайцева, в реакциях элиминирования преимущественно образуется наиболее замещённый алкен («водород отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода»), что обусловлено тем, что такой алкен обычно является более стабильным, чем изомер с менее замещённой двойной связью. Поскольку из двух изомерных енолов более стабильным будет более замещённый (водород отщепится от менее гидрогенизированного атома углерода), то формулировка данного правила принимает следующий вид: «При неодинаково гидрогенизированных прикарбонильных атомах углерода окисляется и отщепляется при главном направлении реакции тот из них, который **менее** гидрогенизирован, при второстепенном направлении, наоборот, – **более** гидрогенизированный».

4. В соответствии с приведенным правилом, основной будет реакция образования ацетона и пропионовой кислоты, а минорной – реакция образования уксусной и изомасляной кислот. Следовательно, скорость образования пропионовой кислоты в 4 раза выше, чем скорость образования уксусной и изомасляной кислот. В любой момент времени молярная концентрация пропионовой кислоты в 4 раза больше молярной концентрации уксусной или изомасляной кислот. Молярные массы уксусной, пропионовой и изомасляной кислот равны, соответственно, 60, 74 и 88. Следовательно, массовое соотношение этих кислот будет равно $(60 \cdot 1) : (74 \cdot 4) : (88 \cdot 1) = 60 : 296 : 88 = 15 : 74 : 22$, или 1 : 4,93 : 1,47.

5. В случае 2,3,6-триметилгептанона-4 и 4-метил-1-фенилпентанон-3 правило, сформулированное Вагнером, выполняется, т. к. более стабильными будут более замещённые енолы. Для 3-метил-1-фенилбутанона-2 правило не выполняется, т. к. наличие сопряжения между двойной связью $\text{C}=\text{C}$ и ароматическим кольцом делает соответствующий енол более стабильным. В случае 2,2-диметилпентанона-3 окисление может протекать только по менее замещённому (более гидрогенизированному) атому углерода.

Критерии оценивания:

1. Три структуры по 2 балла. Два уравнения по 2 балла. Всего 10 баллов.

2. Быстрее протекает реакция образования уксусной и масляной кислот. 2 балла.

3. Правильный выбор – 2 балла.

4. Расчёт – 2 балла.

5. Правильный выбор 2 структур с объяснением: 4 балла. Правильный выбор 1 структуры с объяснением – 2 балла. Если одна структура выбрана правильно, а одна неправильно – 1 балл. Правильно выбраны 2 структуры без объяснения – 3 балла; одна без объяснения – 1 балл. Максимум за вопрос – 4 балла.

ИТОГО

20 баллов

Задача 5. Самый распространённый сульфидный минерал X из-за великолепного золотого блеска нередко путают с золотом (поэтому минерал ещё называют кошачьим золотом или золотом дурака). Минерал состоит из двух элементов, массовая доля серы составляет 53,3 %. При обжиге X масса твёрдого вещества уменьшается на треть, а масса газообразного продукта на 60 % больше массы твёрдого остатка.

1. Определите химическую формулу минерала. Как он называется? Какие другие названия минерала или его разновидностей вы знаете?

2. Какой объём воздуха (н. у.), содержащего 20 % кислорода по объёму, требуется для обжига одного моля X? Рассчитайте объём (н. у.) и состав образующейся газовой смеси (в объёмных процентах).

3. При обжиге одного моля X выделяется 828 кДж теплоты. Рассчитайте теплоту образования X, если теплоты образования газообразного и твёрдого продуктов его обжига равны 297 и 824 кДж/моль соответственно.

Решение

Пусть формула минерала M_xS_y , а молярная масса элемента M равна M. Тогда массовая доля серы равна:

$$\omega(S) = \frac{32y}{32y + Mx} = 0,533, \text{ откуда } M = \frac{28y}{x}.$$

Перебором при $x = 1$ и $y = 2$ получаем химически разумное решение $M = 56$, то есть формула минерала FeS_2 . Обычное название минерала – пирит. Название происходит от греческого «pyrites lithos», что означает «камень, высекающий огонь». Другие названия: железный или серный колчедан, марказит, бравоит.

2. При обжиге пирита образуются твёрдый и газообразный продукты. Твёрдый продукт – один из оксидов железа: FeO , Fe_2O_3 или Fe_3O_4 . По условию задачи при обжиге масса твёрдого вещества уменьшается на треть. В случае образования каждого из трёх перечисленных оксидов отношение масс твёрдых веществ равно:

$$\frac{M(FeO)}{M(FeS_2)} = \frac{72}{120} = 0,600,$$

$$\frac{M(Fe_2O_3)}{2M(FeS_2)} = \frac{160}{240} = \frac{2}{3},$$

$$\frac{M(Fe_3O_4)}{3M(FeS_2)} = \frac{232}{360} = 0,644.$$

Следовательно, твёрдый продукт обжига – Fe_2O_3 .

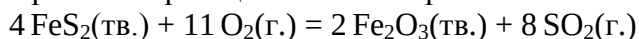
Газообразный продукт – один из оксидов серы: SO_2 или SO_3 . По условию задачи масса газообразного продукта на 60 % (т. е. в 1,6 раза) больше массы твёрдого остатка (Fe_2O_3). Тогда с учётом стехиометрии (на 2 атома железа приходится 4 атома серы) молярная масса газообразного продукта равна

$$\frac{M(Fe_2O_3) \cdot 1,6}{4} = \frac{160 \cdot 1,6}{4} = 64 \text{ г/моль}.$$

Следовательно, газообразный продукт обжига – SO_2 .

Примечание для проверяющих: учащиеся могут сразу выбрать в качестве продуктов Fe_2O_3 и SO_2 . В этом случае они должны проверить соответствие отношений масс условиям задачи.

Уравнение реакции обжига пирита:



Для обжига 1 моля пирита требуется $11 / 4 = 2,75$ моль O_2 .

Объём воздуха (н. у.) равен $2,75 / 0,2 \cdot 22,4 = 308$ л.

В нём содержится $308 \cdot 0,8 = 246,4$ л N_2 .

При обжиге образуется $8 / 4 \cdot 22,4 = 44,8$ л SO_2 .

Общий объём полученной газовой смеси (н. у.) равен $246,4 + 44,8 = 291,2$ л.

Объёмные доли компонентов газовой смеси составляют:

$$\varphi(SO_2) = 44,8 / 291,2 = 15,4 \%$$

$$\varphi(N_2) = 246,4 / 291,2 = 84,6 \%$$

3. По закону Гесса

$$2 Q_{\text{обр}}(Fe_2O_3) + 8 Q_{\text{обр}}(SO_2) - 4 Q_{\text{обр}}(FeS_2) = 4 \cdot 828,$$

$$\text{или } 2 \cdot 824 + 8 \cdot 297 - 4 Q_{\text{обр}}(FeS_2) = 4 \cdot 828,$$

$$\text{откуда } Q_{\text{обр}}(FeS_2) = 178 \text{ кДж/моль.}$$

Критерии оценивания

- | | | |
|-------|--|-----------|
| 1. | 4 балла за правильную формулу X, 2 балла за название,
2 балла за хотя бы одно другое название | 8 баллов |
| 2. | 4 балла за расчёт объёма воздуха,
4 балла за состав газовой смеси | 8 баллов |
| 3. | За расчёт теплоты образования X | 4 балла |
| ИТОГО | | 20 баллов |

ФГБОУ ВПО
«Липецкий государственный технический университет»
Инженерная олимпиада школьников Центра России
по химии
2016/17

Заключительный этап

Вариант 2

11 класс

Задача 1. Существует несколько теорий кислот и оснований. Одна из них – теория сольвосистем. Эта теория применима для любых растворителей, в которых протекает процесс автодиссоциации (автопротолиза):



Согласно этой теории, кислота – это вещество, образующее при диссоциации в данном растворителе ион H_2Sol^+ , а основание – Sol^- . Например, в воде процесс автодиссоциации описывается уравнением:



Кислота – это любое вещество, при диссоциации которого в воде образуется ион H_3O^+ , а основание – это любое вещество, при диссоциации которого в воде образуется ион OH^- .

В спирте процесс автодиссоциации описывается уравнением:



поэтому кислотой будет любое вещество, дающее в спирте ион $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$, а основанием – $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$.

По теории сольвосистем реакция нейтрализации – это взаимодействие кислоты и основания с образованием молекулы растворителя и соли. По этой же теории $\text{pH} = -\lg[\text{H}_2\text{Sol}^+]$.

1) Приведите пример кислоты и основания в жидком фтороводороде. Запишите реакцию нейтрализации между ними.

2) Ионное произведение фтороводорода – 10^{-10} . Каково значение pH в чистом жидком фтороводороде?

3) Вода будет кислотой или основанием в жидком фтороводороде? Обоснуйте.

4) Будет ли уксусная кислота CH_3COOH кислотой в жидком фтороводороде? Если да, то она будет более сильной кислотой, чем в воде или более слабой?

5) Может ли сильная кислота в воде оказаться слабой кислотой в жидком фтороводороде? А основанием? Если нет, то почему, если да, то приведите пример.

6) Кислотные или основные свойства будет проявлять в жидком HF фторид бора? Поясните уравнением реакции.

7) Может ли существовать вещество, которое в воде было бы основанием, а в жидком HF – кислотой? Если нет, то почему, если да, то приведите пример.

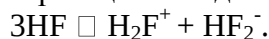
8) Может ли существовать растворитель, в котором вода – основание? Если нет, то почему, если да, то приведите пример.

9) Может ли существовать реакция нейтрализации, в которой образуется вода и при этом она является солью? Если нет, то почему, если да, то приведите пример.

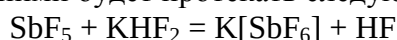
10) Могут ли кислоты и основания существовать в растворе четыреххлористого углерода CCl_4 ? Если нет, то почему, если да, то приведите пример.

Решение

1) В растворе в жидком HF протекает реакция автодиссоциации:



По определению, кислотой будет любое вещество, дающее при диссоциации ион H_2F^+ , например SbF_5 ($\text{SbF}_5 + 2\text{HF} \rightleftharpoons \text{SbF}_6^- + \text{H}_2\text{F}^+$), основанием – любое вещество, дающее ион HF_2^- , например, KHF_2 . Между ними будет протекать следующая реакция:



2) ИП (HF) = $[H_2F^+] \cdot [HF_2^-] = 10^{-10}$. При этом в среде жидкого HF $[H_2F^+] = [HF_2^-]$, $\Rightarrow pH = -\lg[H_2F^+] = 5$.

3) Вода будет основанием, т.к. фтороводород, обладающий более сильными кислотными свойствами, будет её протонировать:



Акцептор катионов водорода (вещество, способствующее образованию частиц HF_2^-) – основание.

4) Уксусная кислота в среде жидкого HF будет проявлять основные свойства и принимать катион водорода:



5) Может. HF – кислотный растворитель, поэтому он ослабляет кислотные свойства протонных кислот, т.е. их способность отдавать протон, $\Rightarrow$ любая сильная кислота в воде будет слабее во фтороводороде. На самом деле даже такая сильная кислота, как хлорная, в среде HF становится слабой, а у таких кислот, как HCl, в такой среде преобладают основные свойства: $HCl + 2HF \rightleftharpoons H_2Cl^+ + HF_2^-$

6) BF_3 – кислота: $BF_3 + 2HF \rightleftharpoons BF_4^- + H_2F^+$

7) Нет, см. п.5.

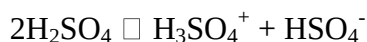
8) Да, это любая кислота, например, уксусная, серная или тот же фтороводород. Автодиссоциация (автопротолиз) уксусной кислоты:



Уксусная кислота более сильная, чем вода, поэтому вода в данном случае будет основанием:



Автопротолиз серной кислоты:



Серная кислота еще более сильная кислота, чем уксусная, поэтому вода в данном случае еще более сильное основание:



9) Реакция хлороводорода с гидроксидом калия в расплаве KCl:



осн. к-та р-тель соль

10) Нет, т.к. в CCl_4 невозможен автопротолиз.

Критерии оценивания:

1) За ответ на каждый вопрос 2 балла, всего 20 баллов

Примечание. Допускается вместо ионов H_2F^+ и HF_2^- записывать ионы H^+ и F^- , если это не нарушает химического смысла ответа.

ИТОГО

20 баллов

Задача 2. Хотя соединения металла X известны человечеству с древности, долго оставалась загадкой причина частых отравлений работников, занимавшихся переработкой руды, содержащей X. В средние века отравления объясняли происками злого духа, именем которого называли эту руду. Позже выяснилось, что причиной отравлений был содержащийся в руде мышьяк. Сам же металл X впервые был выделен в чистом виде шведским химиком Г.Брандтом в 1735 году.

При взаимодействии металла X с концентрированной азотной кислотой образуется соль А. При нагревании 27,44 г безводной соли А наблюдается её разложение с образованием 11,24 г вещества В. При взаимодействии В с кислородом при нагревании получается вещество С ($\omega(X)=73,42\%$). Если А взаимодействует с NaOH в присутствии пероксида водорода, то получается вещество D ($\omega(X)=53,6\%$, не содержит натрия). При реакции D с серной кислотой выделяется бесцветный газ и образуется вещество Е. При добавлении к раствору Е сульфата калия и последующем упаривании полученного раствора можно получить кристаллы двойной соли F (содержит 13,5% X и 24,7% воды). При озонировании

Е в присутствии серной кислоты образуется соль G ($\omega(X)=29,03\%$). Реакцией Е с хлоридом бария можно получить соль Н, которая также получается при взаимодействии С с соляной кислотой (реакция сопровождается выделением газа). Взаимодействием Н с нитритом натрия в присутствии уксусной кислоты можно получить комплексную соль I (14,59% X, 20,81% N, 47,53% O) жёлтого цвета, используемую в аналитической химии. Эта реакция сопровождается выделением бесцветного газа, который бурлит на воздухе.

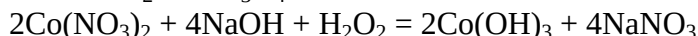
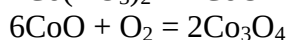
1. Определите все зашифрованные вещества. Напишите уравнения всех реакций, о которых идёт речь.
2. Укажите тип гибридизации центрального атома и геометрическую форму аниона соли I, если известно, что центральный атом в этом анионе не содержит неспаренных электронов.
3. Присутствие каких ионов можно определить с помощью соли I. Напишите уравнение реакции.

Решение

Вопрос 1.

Из условия задачи можно предположить, что В и С – оксиды. Но определить по составу С элемент X, например, с помощью закона эквивалентов, не удаётся (смешанный оксид?), поэтому определим X из состава D – по всей видимости, гидроксида $X(OH)_n$.

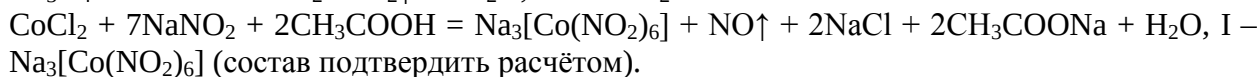
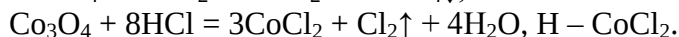
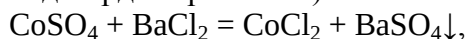
$x:(x+17n) = 0,536$. При $n=1$ получаем $x=19,64$; такого одновалентного металла нет. При $n=2$ $x=39,28$; такого двухвалентного металла тоже нет. При $n=3$ $x=58,91$, что с хорошей точностью соответствует кобальту. Таким образом, D – $Co(OH)_3$. Далее, используя имеющиеся количественные данные, легко показать, что А – $Co(NO_3)_2$, В – CoO , С – Co_3O_4 . Уравнения реакций получения А-D:



Далее $4Co(OH)_3 + 4H_2SO_4 = 4CoSO_4 + O_2 + 10H_2O$, Е – $CoSO_4$.

$CoSO_4 + K_2SO_4 + 6H_2O = K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (вещество F, состав устанавливается по количественным данным).

$2CoSO_4 + H_2SO_4 + O_3 = Co_2(SO_4)_3 + O_2 + H_2O$, G- $Co_2(SO_4)_3$ (состав необходимо подтвердить расчётом).



Вопрос 2. Октаэдр, d^2sp^3 .

Вопрос 3. Ионов калия. $Na_3[Co(NO_2)_6] + 2KCl = K_2Na[Co(NO_2)_6] + 2NaCl$.

Критерии оценивания:

1. За определение веществ X, А – I по 0,5 балла, всего 5 баллов (по 0,25, если состав вещества, для которого есть количественные данные, не подтверждён расчётом)

За каждое уравнение реакции – по 1 баллу, всего 10 баллов

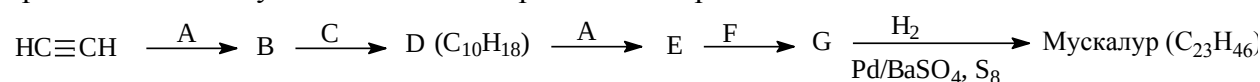
2. Гибридизация и геометрия – по 1,5 балла, всего 3 балла

3. Калий - 1 балл, уравнение – 1 балл, всего 2 балла

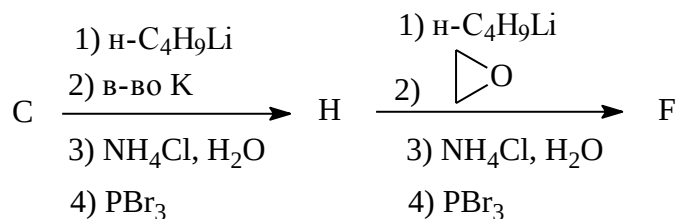
ИТОГО

20 баллов

Задача 3. Довольно часто феромоны насекомых являются весьма простыми по строению веществами. Так, мускалур (половой аттрактант самки домашней мухи) – цис-трикозен-9. После установления его строения был предложен селективный способ синтеза:



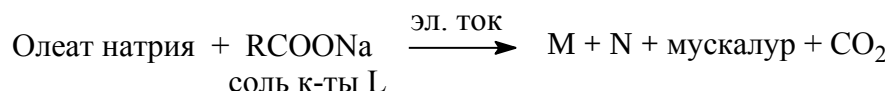
При этом:



1. Расшифруйте неизвестные вещества, если С, Н, F - органические бромпроизводные. Установите структурную формулу мускалура.

2. Объясните стереохимический результат превращения G в мускалур.

Тем не менее, для синтеза мускалура лучше использовать более дешёвый способ, основанный на электролизе эквимольной смеси натриевых солей олеиновой кислоты (18 атомов углерода, непредельная) и кислоты L (реакция Кольбе):



3. Расшифруйте вещества L, M, N, если молярная масса M больше молярной массы N.

4. Как можно разделить образовавшуюся смесь веществ?

5. Объясните, почему реакция Кольбе обычно не используется для синтеза несимметричных углеводородов из солей двух разных карбоновых кислот.

Решение

1. A – NaNH₂, B – HC≡CNa, C – n-C₈H₁₇Br, D – децин-1, E – n-C₈H₁₇C≡CNa, F – n-

C₁₃H₂₇Br, G – трикозин-9 (C₂₃H₄₄), H – n-C₁₁H₂₃Br, K – оксетан ,
Цис-CH₃(CH₂)₇=(CH₂)₁₂CH₃ мускалур

2. При гидрировании на твёрдом катализаторе в реакцию вступает водород, расположенный на его поверхности по одну сторону от гидрируемой связи. Поэтому образуется цис-изомер.

3. CH₃(CH₂)₇=(CH₂)₇COOH олеиновая кислота

L – CH₃(CH₂)₅COOH гептановая кислота

M – CH₃(CH₂)₇=(CH₂)₁₄=(CH₂)₇COOH

N – n-C₁₂H₂₆

4. Смесь можно разделить перегонкой в вакууме, так как, с одной стороны, температуры кипения веществ в ней различаются сильно из-за большой разницы молекулярных масс, а с другой, при таких больших молекулярных массах температуры кипения могут оказаться выше температур разложения. При пониженном давлении температура кипения понижается, и разложения не происходит.

5. Как правило, образуются трудноразделимые смеси веществ.

Критерии оценивания:

1. 10 веществ	по 1 баллу, всего 10 баллов
2. За правильное объяснение	2 балла
3. 4 вещества по 1 баллу	4 балла
4. Способ разделения смеси	2 балла
5. За правильный ответ	2 балла

ИТОГО

20 баллов

Задача 4. В книге 1903 года издания “Краткій очеркъ главнѣйшихъ органическихъ соединеній” (предназначалась для студентов химических техникумов того времени) приведено детальное описание органического вещества X: “... въ общежитіи просто называютъ виннымъ спиртомъ, ибо есть сие кислородное производное ... , в которомъ атомъ водорода замѣщенъ Сие вещество преимущественно примѣняется для получения спиртныхъ напитковъ, а также въ ... и въ Жидкость уд. весомъ 0.806,

обладающая своеобразным приятным запахом, кипящая при 78.3°C , твердеющая при -130.5°C . Горит с образованием лишь ... и Синтетически может быть получен из ... и серной кислоты с последующим кипячением с водою. Технически получается распадением сахаристых веществ путем брожения. С водою ... соединяется во всех отношениях, причем происходит уменьшение объема и сжатие. Наибольшее сжатие происходит при смешении 53.9 объемов винного спирта с 49.8 частей воды. По-видимому, при этом образуется соединение состава (?). С металлами дает ... и ..., который легко взрывается на свежем воздухе, образуя лишь Кипячение с кислотами дает жидкость ... с приятным запахом. Научкой доказано, что спирт сей не приносит пользы даже в малых дозах, но иногда полезен больным или отравленным”.

1. О каком веществе X идёт речь?
2. Заполните все пропуски в данной статье.
3. Установите состав соединения, обозначенного (?).
4. Можно ли получить 100%-ный X путём фракционной перегонки раствора, указанного в условии? Если нет, то как можно это сделать?
5. Почему при смешивании X и воды происходит уменьшение объёма?

Решение

1. Этанол.
2. Этиловый спирт (алкоголь, этанол), этана, гидроксидом, медицине, лаборатории (промышленности), углекислого газа, воды, этилена, спирт, этилат (алкоголят), водород, воду, диэтиловый эфир.
3. 53.9 мл спирта составляют 0.944 моль, 49.8 мл воды составляют приблизительно 2.77 моль. Мольное соотношение - приблизительно $2.93 : 1 \approx 3 : 1$. Отсюда формула соединения, которое образуется, – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
4. Нельзя. Этанол образует с водой азеотропную смесь, которая содержит около 96% этанола. Для получения безводного этанола концентрацию воды в этаноле максимально (приблизительно до 1%) снижают, используя соли-осушители, которые в нём нерастворимы (CuSO_4 , K_2CO_3), после чего кипятят с магнием или выдерживают над цеолитами (молекулярными ситами). Также можно добавить бензол и отогнать тройную азеотропную смесь C_6H_6 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - H_2O , но в этом случае абсолютный спирт будет содержать примесь бензола.
5. Нарушается система водородных связей, которая существовала в чистых веществах. Образуются более прочные межмолекулярные связи, что приводит к уменьшению среднего расстояния между молекулами.

Критерии оценивания:

1. Этанол	1 балл
2. За каждое вставленное слово по 1 баллу	13 баллов
3. Состав гидрата	2 балла
4. Отрицательный ответ 1 балл, способ абсолютирования спирта - 2 балла, итого	3 балла
5. Правильное объяснение	1 балл
ИТОГО	20 баллов

Задача 5. В реактор объёмом 1 л поместили оксид углерода (II) и хлор, создав в нём начальную концентрацию $[\text{CO}]_0 = 0.05$ моль/л и $[\text{Cl}_2]_0 = 0.04$ моль/л. При 0°C скорость реакции составила $2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с), а при 25°C – $4.4 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с).

1. Составьте кинетическое уравнение реакции, считая, что процесс является одностадийным.
2. Укажите общий порядок реакции.
3. Рассчитайте парциальные давления каждого из газов в исходной смеси при 0°C .
4. Рассчитайте значения константы скорости реакции в начальный момент при 0°C и 25°C .

5. Рассчитайте энергию активации E_a реакции и предэкспоненциальный множитель A , который входит в уравнение Аррениуса.
6. Рассчитайте скорость реакции, которая протекает при 25°C , в момент, когда половина исходного количества хлора вступит в реакцию.
- Для справки: уравнение Аррениуса $k = A \exp(-E_a/RT)$

Решение

1. В соответствии с уравнением реакции $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ кинетическое уравнение имеет вид: $v = k \cdot [\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]$.

2. Второй.

3. $p_i = c_i RT$, $p(\text{CO}) = 0.05 \text{ моль/л} \cdot 8.314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \cdot 273\text{К} = 113.5 \text{ кПа}$,
 $p(\text{Cl}_2) = 0.04 \text{ моль/л} \cdot 8.314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \cdot 273\text{К} = 90.8 \text{ кПа}$.

4. Из кинетического уравнения $v = k \cdot [\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]$:

$$k_{273} = \frac{2,5 \cdot 10^{-4}}{0,05 \cdot 0,04} = 0,125 \text{ л/моль} \cdot \text{с}, \quad k_{298} = \frac{4,4 \cdot 10^{-4}}{0,05 \cdot 0,04} = 0,22 \text{ л/моль} \cdot \text{с}.$$

5. Энергия активации находится из уравнения Аррениуса:

$$\frac{k_{298}}{k_{273}} = \frac{A \exp(-E_a/298R)}{A \exp(-E_a/273R)} = \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{298}\right)\right)$$

$$\ln\left(\frac{k_{298}}{k_{273}}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{298}\right); \quad E_a = \frac{RT_1 T_2 \ln(k_{298}/k_{273})}{T_2 - T_1} = 15295 \text{ Дж/моль}$$

$$A = \frac{k}{\exp(-E_a/RT)} = 105,6 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$$

6. Половина хлора вступила в реакцию:

	CO	Cl ₂	COCl ₂
C_0	0,05	0,04	0
Δc	-0,02	-0,02	0,02
Содержание в смеси	0,03	0,02	0,02

Скорость реакции при данных концентрациях реагентов при температуре 298К составляет:

$$v = k_{298} \cdot [\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2] = 0.22 \text{ л/моль} \cdot \text{с} \cdot 0.03 \text{ моль/л} \cdot 0.02 \text{ моль/л} = 1.32 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot \text{с}.$$

Критерии оценивания:

- | | |
|---|----------------------------|
| 1. Кинетическое уравнение | 1 балл |
| 2. Порядок реакции | 1 балл |
| 3. Рассчитаны парциальные давления двух газов | по 2 балла, всего 4 балла |
| 4. Вычислены константы скорости при двух температурах | по 3 балла, всего 6 баллов |
| 5. Вычислена энергия активации и предэкспонента | |
| по 3 балла, всего 6 баллов | |
| 6. Расчёт скорости реакции | 2 балла |

ИТОГО

20 баллов

Ректор ФГБОУ ВО «Липецкий
государственный технический университет»,
председатель оргкомитета «Инженерной
олимпиады школьников Центра России» по химии

А.К. ПОГОДАЕВ