

**ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ
ПО ХИМИИ. 2014–015 ГОД
ШКОЛЬНЫЙ ЭТАП. 11 КЛАСС**

Критерии оценивания олимпиадных заданий

В итоговую оценку из 6 задач засчитываются 5 решений, за которые участник набрал наибольшие баллы, то есть одна из задач с наименьшим баллом не учитывается.

1

Элементы-соседи

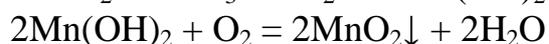
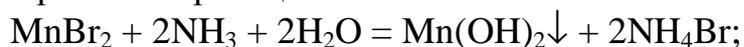
Два элемента, находящиеся в одном и том же периоде и в одной и той же группе периодической системы (в её коротком варианте), образуют друг с другом единственное стабильное бинарное соединение с массовой долей одного из элементов 25,6%. Это соединение хорошо растворимо в воде, а при пропускании в его раствор газообразного аммиака выпадает белый осадок, постепенно темнеющий на воздухе. Назовите элементы, определите формулу вещества и напишите уравнения реакций.

Решение

Поскольку элементы находятся в одном и том же периоде и в одной и той же группе периодической системы, один из них находится в главной подгруппе, а другой – в побочной, т. е. является *d*-металлом. Судя по растворимости в воде, вещество является галогенидом, а значит, металл находится в побочной подгруппе седьмой группы периодической системы. Судя по свойствам, это марганец, и вещество представляет собой $MnBr_2$. Действительно, массовая доля марганца в нем равна $55 : 215 \approx 0,256 = 25,6\%$. Элементы – Mn и Br, вещество – $MnBr_2$

(по 2 балла за каждый элемент, 2 балла за вещество).

Уравнения реакций:



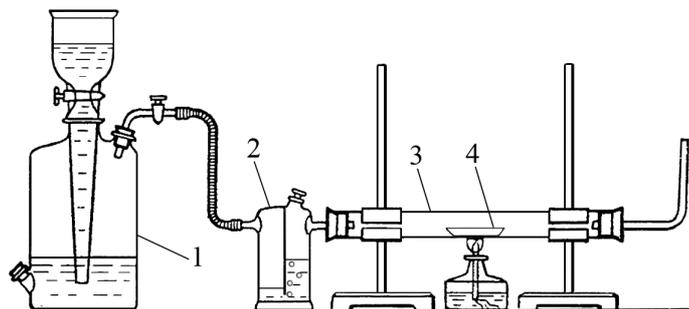
(по 2 балла за уравнение).

Всего за задачу 10 баллов.

2

Химический эксперимент

В лаборатории собрали установку, представленную на рисунке.



Простое газообразное вещество **A** пропустили из газометра 1 через склянку 2 с концентрированной серной кислотой в кварцевую трубку 3.

В трубке находилась керамическая лодочка 4 с простым веществом **B**. Масса навески **B** до опыта составляла 1,47 г. После того, как газ **A** вытеснил весь воздух из установки, сильно нагрели вещество **B**, которое сначала расплавилось, а потом воспламенилось. В результате получили 2,45 г твёрдого продукта реакции, который аккуратно перенесли в раствор, содержащий 0,3 моль хлороводорода. Для нейтрализации соляной кислоты, оставшейся после реакции, потребовалось 200 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/л.

Если продукт взаимодействия веществ **A** и **B** обработать не раствором кислоты, а водой, то наблюдается выделение газа с резким запахом.

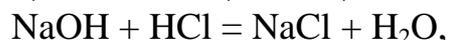
Определите вещества **A** и **B**.

Решение

Согласно приведённому описанию, продуктом взаимодействия простого газообразного вещества **A** и твёрдого простого вещества **B**, реагирующим с соляной кислотой, мог быть нитрид металла.

Рассчитаем, сколько моль хлороводорода потребовалось для реакции с продуктом взаимодействия веществ **A** и **B**:

$$n(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,2 \text{ л} = 0,02 \text{ моль. (1 балл).}$$



следовательно, количество HCl , оставшееся после реакции, – 0,02 моль (1 балл).

Таким образом, в реакции с продуктом взаимодействия веществ **A** и **B** израсходовано

$$0,3 - 0,02 = 0,28 \text{ моль HCl (1 балл).}$$

Если в результате реакции получился нитрид металла Me_3N_n , то



Таким образом, $n(\text{Me}_3\text{N}_n) = \frac{0,28}{4n}$ моль (1 балл).

$$M(\text{Me}_3\text{N}_n) = \frac{2,45 \cdot 4n}{0,28} = 35n \text{ г/моль (1 балл).}$$

При $n = 1$ получаем $M(\text{Me}) = 7$ г/моль, т. е. металл — литий (4 балла).

Всего за задачу 10 баллов.

Аналогичный результат дает расчёт, основанный на применении закона сохранения массы веществ. Так, масса вступившего в реакцию газа **A** равна $2,45$ г – $1,47$ г = $0,98$ г. Если предположить, что **A** – азот, то $n(\text{N}_2) = 0,035$ моль. В случае одновалентного металла получаем

$$M(\text{Me}) = \frac{1,47}{6 \cdot 0,035} = 7 \text{ г/моль}$$

Ответ: **A** – N_2 ; **B** – Li .

3 Газ из парафина

Один из удобных лабораторных способов получения газа **X** (плотность по воздуху 1,17) состоит в нагревании смеси парафина с серой до температуры $150\text{--}200$ °С. Реакция между компонентами смеси протекает спокойно и в любой момент может быть прекращена ее охлаждением. Другим продуктом происходящей реакции является черное вещество **Y**, нерастворимое в разбавленных кислотах и щелочах, но растворяющееся в концентрированных азотной и серной кислотах.

а) Определите вещества **X** и **Y** и напишите уравнение реакции парафина с серой. Формулу парафина используйте в общем виде – $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

б) Сделав разумные допущения, оцените, сколько литров газа **X** (при н.у.) можно получить из 1 г стехиометрической смеси парафина с серой.

Решение

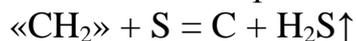
а) Парафин – смесь тяжёлых алканов, и в общем виде уравнение реакции выглядит так:



Газ **X** – сероводород (плотность по воздуху равна $34 : 29 = 1,17$), вещество **Y** – углерод

(по 2 балла за вещество, 2 балла за уравнение).

б) Поскольку парафин состоит из тяжёлых алканов, молярное соотношение углерода и водорода в нём равно примерно 1:2. Поэтому приведённое выше уравнение реакции можно схематически переписать так:



Из смеси 1 моля $\langle\text{CH}_2\rangle$ и 1 моля S , что составляет $14+32 = 46$ г по массе, выделится 22,4 л (н. у.) сероводорода. Поэтому из 1 г смеси выделится

$$22,4 : 46 \approx 0,49 \text{ л.}$$

(4 балла за расчет).

Всего за задачу 10 баллов.

4 Анализ углеводорода

Смесь 3 мл газообразного углеводорода и 25 мл кислорода взорвали в эвдиометре. После конденсации образовавшихся водяных паров объём газообразных продуктов составил 19 мл. Затем газообразные продукты обработали щелочью, в результате чего объём уменьшился до 7 мл. Все измерения проводили при одинаковых условиях. Определите формулу углеводорода.

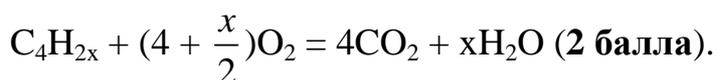
Решение

Не поглотившийся щёлочью газ – кислород, который взяли в избытке **(1 балл)**.

Поглотившийся щёлочью газ – углекислый, его объём равен $19 - 7 = 12$ мл **(1 балл)**.

Поскольку измерения проводили при одинаковых условиях, количество углекислого газа в $12 : 3 = 4$ раза больше количества углеводорода, т. е. молекула последнего содержит 4 атома углерода **(3 балла)**.

Уравнение реакции сгорания можно записать так:



Поскольку прореагировало $25 - 7 = 18$ мл кислорода и измерения проводили при одинаковых условиях, соотношение объёмов кислорода и углеводорода можно записать так:

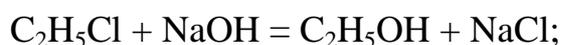
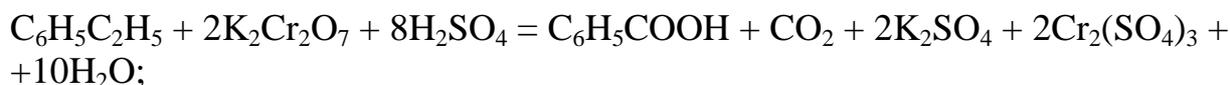
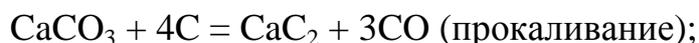
$$4 + \frac{x}{2} = 18 : 3 = 6,$$

т. е. $x = 4$ **(3 балла)**. Следовательно, формула углеводорода – C_4H_8 .

Всего за задачу 10 баллов.

5 Синтез сложного эфира

Как из природного известняка получить бензойноэтиловый эфир? Напишите уравнения реакций, укажите условия протекания реакций.

Решение

$C_6H_5COOH + C_2H_5OH = C_6H_5COOC_2H_5 + H_2O$ (при нагревании, катализатор – H_2SO_4).

Схема оценивания:

за правильный переход от известняка к ацетилену – 3 балла;

за получение бензола из ацетилена – 1 балл;

за получение бензойной кислоты из бензола – 2 балла;

за получение эфира тем или иным способом из бензойной кислоты – 4 балла;

Всего за задачу 10 баллов.

6 Открытие бездымного пороха

Немецкий химик Кристиан Фридрих Шёнбейн любил проводить эксперименты на кухне, хотя его жена и запрещала ему это делать. Однажды, во время очередного эксперимента, он пролил смесь азотной и серной кислот на стол и вытер ее первым попавшимся под руку предметом – фартуком своей жены. Промыв фартук водой, он повесил его сушиться над печкой. Через некоторое время фартук вспыхнул и сгорел без следа так быстро, что Шёнбейну показалось, что он просто исчез. Так было открыто одно из широко используемых взрывчатых веществ – бездымный порох, или тринитроцеллюлоза.

а) Каким химическим уравнением можно описать взаимодействие фартука со смесью азотной и серной кислот? Формулу целлюлозы можно записать как $(C_6H_7O_2(OH)_3)_n$.

б) Напишите уравнение реакции сгорания бездымного пороха на воздухе и в замкнутом объеме.

в) Почему для прохождения реакции нужны концентрированные кислоты?

г) Почему тринитроцеллюлоза не образует дыма при сгорании?

Решение

а) $(C_6H_7O_2(OH)_3)_n + nHNO_3 = (C_6H_7O_2(ONO_2)_3)_n + nH_2O$

или

$(C_6H_7O_2(OH)_3)_n + nHNO_3 + nH_2SO_4 = (C_6H_7O_2(ONO_2)_3)_n + nH_2SO_4 \cdot H_2O$

(2 балла).

б) $(C_6H_7O_2(ONO_2)_3)_n + 2,25nO_2 = 6nCO_2 + 3,5nH_2O + 1,5nN_2$;

$(C_6H_7O_2(ONO_2)_3)_n = 1,5nCO_2 + 4,5nCO + 3,5nH_2O + 1,5nN_2$

(по 2 балла за уравнение, всего 4 балла).

в) Концентрированная серная кислота, в отличие от разбавленной, обладает водоотнимающими свойствами, поэтому для осуществления реакции нитрования, в которой выделяется вода:

$(C_6H_7O_2(OH)_3)_n + nHNO_3 + nH_2SO_4 = (C_6H_7O_2(ONO_2)_3)_n + nH_2SO_4 \cdot H_2O$,

нужна именно концентрированная кислота

(2 балла за объяснение).

г) Дым – твёрдые частички продуктов сгорания, взвешенные в воздухе. При сгорании тринитроцеллюлозы даже без доступа кислорода (см. пункт б) образуются только газообразные продукты (вода тоже газообразна при температуре сгорания), поэтому дым отсутствует (2 балла за объяснение).

Всего за задачу 10 баллов.