

**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**

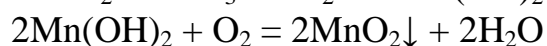
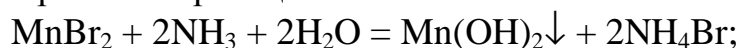
Два элемента, находящиеся в одном и том же периоде и в одной и той же группе периодической системы (в её коротком варианте), образуют друг с другом единственное стабильное бинарное соединение с массовой долей одного из элементов 25,6%. Это соединение хорошо растворимо в воде, а при пропускании в его 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:



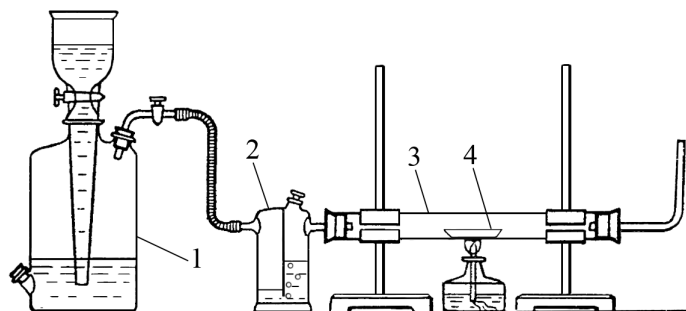
(по 2 балла за уравнение).

**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.

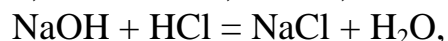
Определите вещества **A** и **B**.

**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  $\text{Me}_3\text{N}_n$ , 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** –  $\text{N}_2$ ; **B** –  $\text{Li}$ .

### 3 Газ из парафина

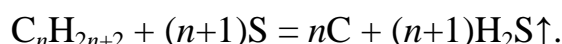
Один из удобных лабораторных способов получения газа **X** (плотность по воздуху 1,17) состоит в нагревании смеси парафина с серой до температуры  $150\text{--}200$  °С. Реакция между компонентами смеси протекает спокойно и в любой момент может быть прекращена ее охлаждением. Другим продуктом происходящей 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

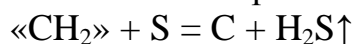
а) Парафин – смесь тяжёлых алканов, и в общем виде уравнение реакции выглядит так:



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  $\text{S}$ , 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.

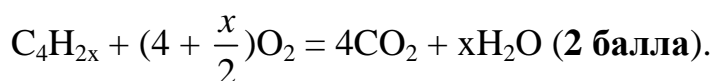
**Решение**

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:

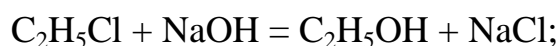
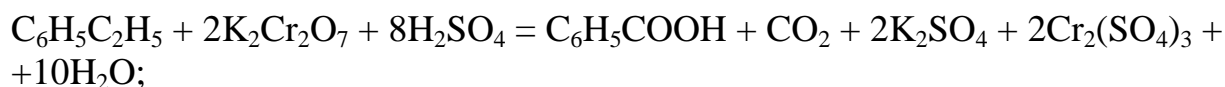
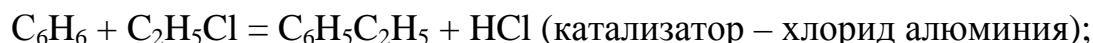
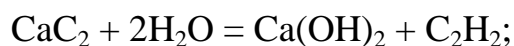
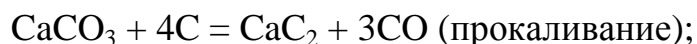
$$4 + \frac{x}{2} = 18 : 3 = 6,$$

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.**