

ЛХХV МОСКОВСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ
ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЙ ЭТАП ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ТУР 24.02.2019 г.
10 класс

Задача №1.

Бинарное вещество **Y**, представленное в природе в виде нескольких минералов, содержит металл **X** (массовая доля металла в **Y** - 87,10%), известный с древности. В этом веществе металл **X** проявляет свою самую устойчивую степень окисления.

Известно, что вещество **A**, состоящее из 3-х элементов, образующееся при прокаливании желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$ при высоких температурах, может перевести вещество **Y** в раствор (**реакция 1**). При взаимодействии вещества **Y** с концентрированным раствором **B** образуется кислота **B**, выделяется газ **Г**, образуются соль **Д** и вода (**реакция 2**). Кислоту **B** также можно получить из пирита в три стадии (**реакции 3-5**), а газ **Г** при низких температурах димеризуется (**реакция 6**). Массовая доля металла **X** в соли **Д** составляет 63,54%.

Определите металл **X** и вещества **Y**, **A-Д**, напишите уравнения реакций 1-6.

Краткое решение: Металл **X** по расчету – Ag, вещество **Y** – Ag_2S . При прокаливании желтой кровяной соли образуется вещество **A** – KCN. Соответственно **B** – HNO_3 , **B** – H_2SO_4 , **Г** – NO_2 , **Д** – $AgNO_3$.

Реакции:

- 1) $Ag_2S + 4KCN = 2K[Ag(CN)_2] + K_2S$;
- 2) $Ag_2S + 10HNO_3 = H_2SO_4 + 8NO_2 + 2AgNO_3 + 4H_2O$;
- 3) $4FeS_2 + 11O_2 = 8SO_2 + 2Fe_2O_3$;
- 4) $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$;
- 5) $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$;
- 6) $2NO_2 = N_2O_4$.

Критерии: Определение вещества **Y** и металла **X** – **3 балла** (без подтверждения расчетом или просто угадывание металла – 1 балл).

Вещества **A-Д** – по 1 баллу (итого **5 баллов**).

Уравнения 1-6 – по 2 балла (без коэффициентов – по 1 баллу, итого максимум **12 баллов**).

Максимум 20 баллов.

Задача №2.

Любознательный Ученик прочитал в учебнике по химии: «Если в состав соли входит катион щелочного металла, то при электролизе раствора этой соли на катоде должно происходить восстановление воды с выделением водорода ... Если в состав соли входит кислотный остаток кислородсодержащей кислоты, то при электролизе раствора на аноде происходит окисление воды и выделяется кислород» - и решил проверить, так ли это.

Для своих опытов он взял некоторый объем 10%-го раствора сульфита натрия (плотность 1,1 г/мл) и в течение некоторого времени подвергал его электролизу. С удивлением Любознательный Ученик обнаружил, что при этом газ выделяется только на одном из электродов, при этом при завершении опыта его масса оказалась равна массе кислорода объемом 70 мл (н.у.). При добавлении избытка раствора хлорида бария к получившемуся раствору выпало 22,5 г осадка. Объясните причину несоответствия

наблюдаемых явлений с написанным в учебнике. Определите объем изначального раствора, взятого Любознательным Учеником и напишите уравнение реакции электролиза.

Краткое решение: Электролиз раствора сульфита натрия: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2$
Масса кислорода объемом 70 мл = 0,1 г = масса водорода, выделившегося при электролизе. Количество водорода – 0,05 моль. В осадок выпадает либо сульфат бария, либо смесь сульфата и сульфита бария. Если выделилось 0,05 моль водорода, то выпало 0,05 моль BaSO_4 , т.е. 11,65 г. Но так как выделилось 22,5 г, значит в растворе еще остался сульфит, который выпал в осадок в виде BaSO_3 массой $22,5 - 11,65 = 10,85$ г (0,05 моль). Таким образом, изначально в растворе было 0,1 моль Na_2SO_3 , т.е. 12,6 г. Объем раствора составил 114,5 мл.

Несоответствие наблюдаемого написанному в учебнике происходит из-за того, что в водном растворе сульфита на аноде окисляется не вода, а сульфит-ион.

Критерии: Уравнение электролиза – **4 балла**.

Определение массы газа – **2 балла**.

Определение количественного состава осадка – **4 балла**.

Определение массы сульфита натрия – **4 балла**.

Определение объема раствора – **2 балла**.

Объяснение – **4 балла**.

Максимум 20 баллов.

Задача №3.

Для определения массовой доли элемента **X** в чугуна образец исследуемого чугуна помещают в трубчатую печь, где сжигают в токе кислорода при высокой температуре. Продукты сгорания поступают в склянку, содержащую водный раствор иода с добавлением иодида калия, либо смесь иодида и иодата калия. По мере сгорания пробы следят за окраской раствора в склянке, и при уменьшении интенсивности окраски добавляют дополнительное количество реагента для полного протекания реакции. Массовую долю элемента **X** рассчитывают исходя из количества реагента, затраченного на титрование продукта сгорания.

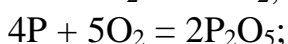
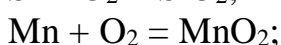
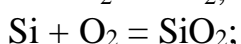
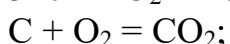
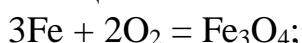
1) Определите элемент **X**.

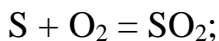
2) Напишите уравнения реакций, которые могут протекать при сгорании исследуемой навески (не менее шести, учитывая известный вам состав чугуна), а также уравнения реакций, протекающих в склянке в случае использования I_2/KI и KIO_3/KI .

3) Для анализа было взято 5,0 г чугуна. При титровании в склянке было израсходовано 25,4 мл раствора I_2 с концентрацией 1 г/л. Рассчитайте массовую долю элемента **X** в чугуна.

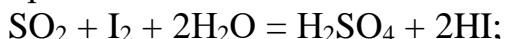
Краткое решение: Единственный элемент, который содержится в чугуна и после окисления кислородом сохраняет способность к окислению иодом – это сера.

Реакции:





можно еще написать реакции горения хрома, никеля, алюминия и других непостоянных примесей.



Масса иода в растворе – 0,0254 г (0,0001 моль). Таким образом серы в 5 г исследуемого образца содержится 0,0001 моль (0,0032 г). Массовая доля серы – 0,064%.

Критерии: Определение **X** – **4 балла** + элементный состав чугуна (по уравнениям реакций горения – по 0,5 балла за элемент – максимум **2 балла**)

Реакции горения – по 1 баллу (итого **6 баллов** максимум, засчитывать 6 правильных реакций).

Реакции с иодом и иодатом калия – по 2 балла (итого **4 балла**).

Определение массовой доли **X** в указанном образце – **4 балла**.

Максимум 20 баллов.

Задача №4.

Элемент **X** входит в пятерку самых распространенных элементов земной коры. Соединения данного элемента **A** и **B** выступают в роли катализаторов некоторых органических реакций. Из соединения **C** можно получить углеводород **D**. Массовые доли элемента **X** в соединениях:

A	B	C
53%	20.2%	75%

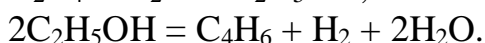
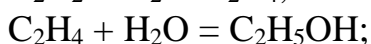
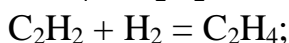
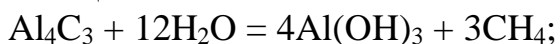
D нагрели до 1500°C с получением вещества **E**. К **E** добавили водород и катализатор Линдлара (Pd, CaCO₃, PbCl₂). После нагревания получили вещество **F**, которое многократно пропустили через подкисленную нагретую воду, образовав вещество **G**. Далее из **G** был произведен синтез Лебедева (катализаторы синтеза - ZnO, Cr₂O₃, **A**) с выделением углеводорода **H**, из которого можно получить полимер.

Определите соединения **A** – **H** и напишите уравнения всех упомянутых реакций. В каких реакциях может участвовать катализатор **B**? Укажите структурную формулу полимера, который можно получить из **H**. Какое название имеет этот полимер?

Краткое решение: Судя по описанию элемент **X** – алюминий. По расчету **A** – Al₂O₃; **B** – AlCl₃; **C** – Al₄C₃

D – CH₄, **E** – C₂H₂, **F** – C₂H₄, **G** – C₂H₅OH, **H** – C₄H₆.

Реакции:



B может выступать в роли катализатора в реакциях изомеризации алканов, Фриделя-Крафтса и др.

Полимер – бутадиеновый каучук. (-CH₂-CH=CH-CH₂)_n.

Критерии: Определение **X** – 1 балл.

Определение **A-C** – по 2 балла (без расчета – по 1 баллу, максимум 6 баллов).

Вещества **D-H** – по 1 баллу (итого 5 баллов).

Реакции – по 1 баллу (итого 5 баллов).

Применение **В** – 1 балл.

Структурное звено полимера – 1 балл.

Название полимера – 1 балл.

Максимум 20 баллов.

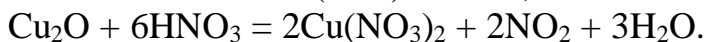
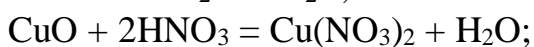
Задача №5.

При прокаливании малахита (основного карбоната меди) в муфельной печи его масса уменьшилась на 30%. Определите качественный и количественный состав полученного твердого остатка. Напишите уравнения реакций, протекающих при разложении малахита, а также уравнения реакций твердого остатка с концентрированной азотной кислотой.

Краткое решение: Если бы разложение малахита шло до оксида меди, то при разложении 222 г $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ выделялось бы 2 моль CuO , т.е. 160 г. Потеря массы составляла бы при этом 27,93%. Таким образом, дополнительно разлагается CuO до Cu_2O . Масса смеси двух оксидов составляет $222 \cdot 0,7 = 155,4$ г.

При этом при разложении 1 моль малахита выделяется 2х моль CuO и 1-х моль Cu_2O . Составим уравнение: $160x + 144(1-x) = 155,4$; $16x = 11,4$; $x = 0,7125$ моль. Таким образом, выделилось 0,2875 моль Cu_2O (41,4 г – 26,64%) и 1,425 моль CuO (114 г – 73,36%).

Реакции:



Критерии: Вывод о том, что разложение идет не до CuO – **2 балла**.

Качественный состав остатка – **3 балла**.

Расчет количественного состава остатка – **5 баллов**.

Разложение малахита до CuO – **4 балла** (без коэффициентов – 2 балла);

Разложение оксида меди – **2 балла** (без коэффициентов – 1 балл);

Реакции с азотной кислотой – по 2 балла (итого **4 балла**, без коэффициентов – по 1 баллу).

Максимум 20 баллов.

Задача №6.

Чрезвычайно реакционноспособная частица **X**, которую можно получить из 1,1-дихлорэтана, содержащая 56,80% хлора по массе, присоединяется к этилену с образованием соединения **A**. Обработка вещества **A** горячим спиртовым раствором щелочи позволяет получить углеводород **B**, плотность паров которого по водороду составляет 27. Углеводород **B** также способен присоединять частицу **X**, что приводит к соединению **C**, которое содержит 30,47% хлора (масс.). В горячем спиртовом растворе щелочи соединение **C** превращается в углеводород **D**, который, в свою очередь, способен присоединять частицу **X**. После присоединения пятой частицы **X** в расчете на одну молекулу этилена полученный продукт **E** обработали спиртовым раствором щелочи. Присоединение к полученному углеводороду **F** чрезвычайно реакционноспособной частицы **Y**, содержащей 85,71% углерода, приводит к углеводороду **G**, который не присоединяет **X** или **Y**. Известно, что присоединение к

этилену частицы **Y** приводит к образованию углеводорода **H** с плотностью по водороду 21, не вступающего в реакцию полимеризации. Напишите структурные формулы веществ **A-H** и частиц **X** и **Y** с учетом того, что все реакции с горячим спиртовым раствором щелочи идут против правила Зайцева. Углеводород **G** отличается очень высокой теплотой сгорания. Поясните этот факт. Где мог бы использоваться углеводород **G**?

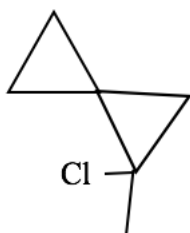
Краткое решение: Реакционные частицы – карбены. **Y** - $:\text{CH}_2$. Присоединение **Y** к этилену приводит к циклопропану (**H**).

X по расчету – $\text{CH}_3\text{-CCl}$:

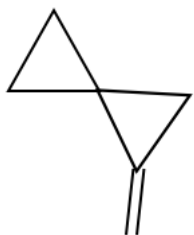
Соединение **A** – 1-хлор,1-метилциклопропан;

Соединение **B** – метиленициклопропан;

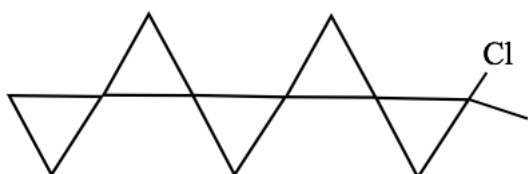
Соединение **C**



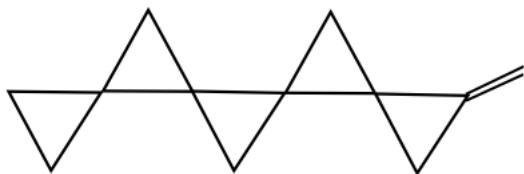
Соединение **D**



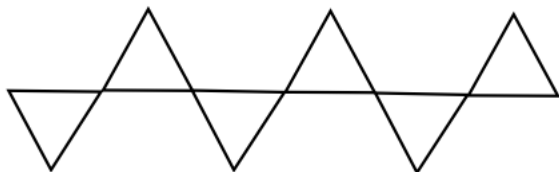
Соединение **E**



Соединение **F**



Соединение **G**



Соединения с напряженными циклами отличаются большой температурой сгорания и могут использоваться в качестве ракетного топлива.

Критерии: Определение **Y** – 2 балла.

Определение **H** – **1 балл**.

Соединение **X** – **8 баллов** (выведение общей формулы – 5 баллов, без расчета – 1 балл)

Соединения **A-G** – по 1 баллу (итого **7 баллов**).

Пояснение про напряженные циклы – **1 балл**.

Применение – **1 балл**.

Максимум 20 баллов.