

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ
ПО ХИМИИ.
МУНИЦИПАЛЬНЫЙ ЭТАП. 10 КЛАСС

Задания и критерии оценивания

Общие указания: если в задаче требуются расчёты, они обязательно должны быть приведены в решении. Ответ, приведённый без расчётов или иного обоснования, не засчитывается.

Задание 1. Правые части с коэффициентами

По правой части уравнения с коэффициентами восстановите формулы веществ и коэффициенты в левой части уравнения реакции.

- 1) ... + ... = $\text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{HCl}$
- 2) ... + ... + ... = $\text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{CO}$
- 3) ... + ... = $8\text{MnO}_2 + 3\text{K}_2\text{SiO}_3 + 2\text{KOH} + 5\text{H}_2\text{O}$
- 4) ... + ... = $\text{SiH}_4 + \text{LiCl} + \text{AlCl}_3$
- 5) ... + ... = $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2[\text{SiF}_6]$

Задание 2. «Угадайка»

При горении простого вещества **А** образуется газ **Б**. Смесь газов **Б** и **В** общим объёмом 6,72 л (н. у.) полностью растворили в воде. В полученном растворе лакмус становится красным. На этот раствор действовали нитратом бария, образовался белый осадок **Г** массой 34,95 г. Осадок отделили, а на оставшийся раствор действовали нитратом серебра, в результате образовался белый осадок **Д**, его масса составила 43,05 г. В оставшемся бесцветном растворе, масса которого составила 60 г, лакмус тоже становится красным. В этот раствор добавили медь, нагрели, наблюдали выделение бурого газа, которое прекратилось, когда растворилось 9,6 г меди.

- 1) Установите формулы веществ **А–Д**, приведите расчёты.
- 2) Определите объёмное соотношение газов **Б** и **В** в смеси.
- 3) Запишите уравнения всех описанных реакций.

Задание 3. Окисление-восстановление смеси

При окислении подкисленным раствором перманганата калия смеси толуола и нитробензола масса органических продуктов реакции оказалась на 6,0 г больше массы исходных веществ. При каталитическом восстановлении водородом такой же смеси общая масса органических веществ уменьшается на 3,0 г.

1. Определите молярное соотношение толуола и нитробензола в исходной смеси при условии, что все реакции прошли количественно.
2. Напишите уравнения реакций взаимодействия компонентов исходной смеси с: а) подкисленным раствором перманганата калия, б) водородом в присутствии катализатора при условии, что бензольное кольцо в данном процессе не восстанавливается.

3. Предложите способ превращения толуола в нитробензол, проиллюстрировав его соответствующими уравнениями реакций с указанием условий их протекания.

Задание 4. Химия путешественника

Уходят в прошлое туристические костры, и на смену им приходят более цивилизованные и экологически безопасные горелки. Впрочем, ими туристы давно пользуются, оценив возможность не только быстро приготовить обед в условиях отсутствия дров, но и обогреть палатку. Учитывая широту современного ассортимента газовых горелок, сложно себе представить, что длительное время они были аутсайдерами среди используемого любителями активного отдыха портативного топливного оборудования. Проблема крылась в самом газе: применявшиеся в индустрии вещества **X** и **Y** были крайне капризными и очень чутко реагировали на перепады температур, не обеспечивая должной работы горелки, когда столбик термометра опускался ниже нуля. Из-за этой особенности газ длительное время применялся лишь в плитках и лампах, предназначенных для кемпингов и автотуризма. Лишь в 1989 году компания MSR начала продажу баллонов с газовой смесью, содержащей помимо веществ **X** и **Y** ещё и вещество **Z**.



Про вещества **X**, **Y** и **Z** известно следующее:

- Вещества **X**, **Y** и **Z** при н. у. являются газами и относятся к классу алканов.
- Одна из самых распространённых смесей **X**, **Y** и **Z** имеет относительную плотность по водороду 27,25, причём $\varphi(\text{X}) = \frac{1}{2}\varphi(\text{Y}) = \varphi(\text{Z})$.
- При пропускании углекислого газа, образовавшегося при горении 11 г газа **X**, через избыток известковой воды, выпадает 75 г осадка.
- Дегидрирование **Z** приводит к образованию только одного продукта.

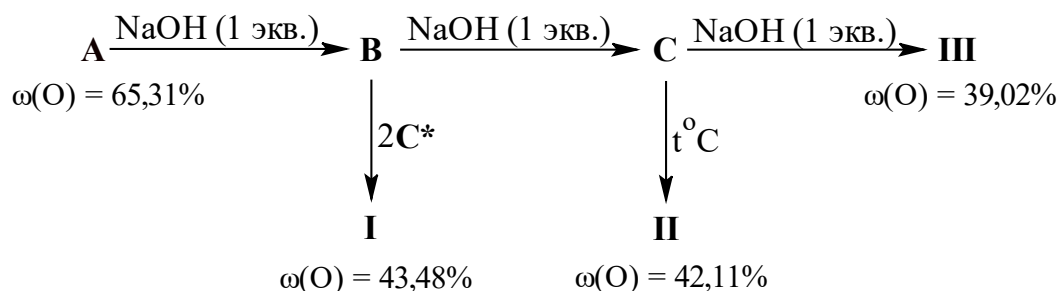
1) Каковы объёмные доли газов в самой распространённой газовой смеси?

2) Определите вещества **X**, **Y** и **Z**. Ответ подтвердите расчётом.

3) Напишите уравнения реакций горения веществ **X**, **Y**, **Z**, уравнение реакции углекислого газа с избытком известковой воды, а также уравнение реакции дегидрирования вещества **Z**.

Задание 5. Неорганические гомологи

Явление гомологии характерно для органических соединений, но в неорганической химии оно тоже встречается. Одним из ярких примеров являются гомологи **I–III**. Ниже представлена схема получения этих гомологов из неорганической кислоты **A**:

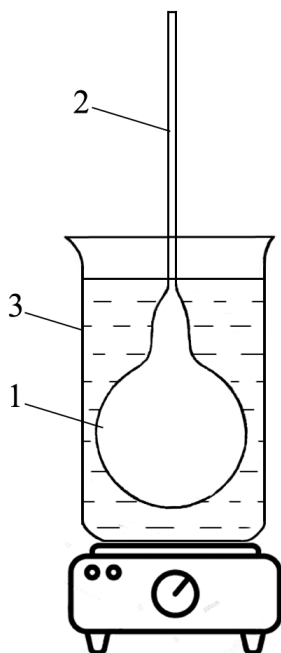


* Для осуществления превращения $\text{B} \rightarrow \text{I}$ вещество B нагревают с двумя эквивалентами вещества C .

- 1) Определите с помощью расчёта формулы веществ A-C , I-III . Напишите необходимые уравнения реакций.
- 2) Определите гомологическую разность между солями I-III .
- 3) Приведите структурные формулы солей I и II .

Задание 6. Определение молярной массы жидкости

Перед юными химиками была поставлена задача определить молярную массу жидкости X . Они взяли круглодонную колбу 1 (см. рисунок) с тонким капилляром (2) и тщательно взвесили её. Затем ввели в неё некоторое количество исследуемой жидкости X . Колбу поместили в водяную баню 3 и нагрели до полного испарения жидкости X внутри колбы. Пары исследуемого вещества X полностью вытеснили воздух из колбы, их избыток вышел через капилляр 2 в атмосферу. Выждали ещё несколько минут для того, чтобы пар в колбе принял температуру кипящей воды и давление внутри колбы установилось равным атмосферному. Затем, не прекращая нагревания колбы, конец капилляра 2 запаяли.



Колбу с хорошо запаянным капилляром вынули из водяной бани, охладили до комнатной температуры и взвесили. Затем её опустили заплавленным концом в освобождённую от растворённых газов воду и под водой отломили заплавленный кончик. Вода ворвалась в колбу и заполнила её практически полностью. Наполненную водой колбу вместе с обломанным кончиком взвесили. Результаты измерений приведены в таблице ниже.

Масса колбы с воздухом, г	Масса колбы с парами жидкости X, г	Масса колбы, заполненной водой ¹ , г	Температура воздуха, °С	Атмосферное давление, кПа
64,19	64,52	224,2	25	101,3

1. Определите значение молярной массы жидкости X, приведите все необходимые расчёты.
2. Принимая, что жидкость X является дихлорпроизводным углеводорода, установите её молекулярную формулу.
3. Предложите структурные формулы двух изомеров X.
4. Предположите, какой из изомеров X имеет более высокую температуру кипения. Обоснуйте своё предположение.
5. Капилляр 2 имеет небольшой внутренний диаметр (~ 1 мм). Как удаётся легко вводить внутрь колбы 1 необходимое количество исследуемого жидкого вещества, не используя практически никакого дополнительного оборудования?
6. Рассмотренный в данной задаче метод определения молярной массы вещества по плотности пара был разработан французским учёным Ж.Б. Дюма в первой половине XIX столетия. Автор этого метода отмечал, что после заплавления капилляра следует вынуть колбу из воды и быстро перевернуть её вверх дном. Конденсирующаяся жидкость стекает в шейку колбы и в случае, если отверстие не вполне хорошо запаено, это легко сразу увидеть. Что должен увидеть экспериментатор, если капилляр плохо запаян?

¹ При решении данной задачи можно принять следующие допущения:

- 1) принять плотность воды при температуре эксперимента равной 1 г/мл;
- 2) пренебречь массой исследуемой жидкости X, которая осталась в шаре при его заполнении водой;
- 3) считать, что температура пара вещества X в колбе, погруженной в водяную баню, равна 100 °С.

Решения и 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.

Задание 1. Правые части с коэффициентами

Решение:

- 1) $3\text{SiCl}_4 + 4\text{NH}_3 = \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{HCl}$
- 2) $3\text{SiO}_2 + 6\text{C} + 2\text{N}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{CO}$
- 3) $3\text{SiH}_4 + 8\text{KMnO}_4 = 8\text{MnO}_2 + 3\text{K}_2\text{SiO}_3 + 2\text{KOH} + 5\text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{SiCl}_4 + \text{Li}[\text{AlH}_4] = \text{SiH}_4 + \text{LiCl} + \text{AlCl}_3$
- 5) $3\text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2[\text{SiF}_6]$

Критерии оценивания:

За каждое уравнение

по 2 балла

(если в левой части указаны верные вещества, но пропущен 1 коэффициент – 1 балл)

Всего за задачу – 10 баллов.

Задание 2. «Угадайка»

Решение:

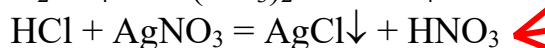
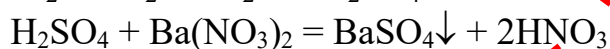
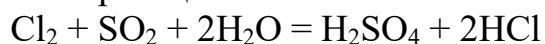
При взаимодействии меди с азотной кислотой выделяется бурый газ —



$\nu(\text{Cu}) = 9,6/64 = 0,15$ моль; азотной кислоты в растворе было 0,6 моль.

При добавлении нитратов бария и серебра получились раствор азотной кислоты и осадки, с которыми она не реагирует. Эти осадки – BaSO_4 и AgCl . Значит, в растворе, образовавшемся при растворении газов, были две кислоты: H_2SO_4 и HCl . Эти кислоты могут образоваться при окислении сернистого газа хлором в воде.

Уравнения реакций:



$\nu(\text{BaSO}_4) = 34,95 / 233 = 0,15$ моль, следовательно, $\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,15$ моль = $\nu(\text{SO}_2)$.

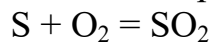
$\nu(\text{AgCl}) = 43,05 / 143,5 = 0,3$ моль, тогда $\nu(\text{HCl}) = 0,3$ моль, а $\nu(\text{Cl}_2) = 0,15$ моль.

$\nu_{\text{общ.}}(\text{HNO}_3) = 2\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) + \nu(\text{HCl}) = 0,6$ моль. что подтверждает приведённые выше расчёты.

Объёмное соотношение газов: $V(\text{SO}_2) : V(\text{Cl}_2) = \nu(\text{SO}_2) : \nu(\text{Cl}_2) = 1 : 1$.

Зашифрованные вещества: **А** – S, газы **Б** и **В** – SO_2 и Cl_2 , **Г** – BaSO_4 , **Д** – AgCl .

Сернистый газ образуется при горении серы:



по 0,58

по 10

Критерии оценивания:

За определение каждого вещества по 1 баллу (5 веществ)	5 баллов
Расчёты и рассуждения	2 балла
За каждое уравнение – по 0,5 балла (5 уравнений)	2,5 балла
Соотношение газов в смеси	0,5 балла
Всего за задачу – 10 баллов.	

Задание 3. Окисление-восстановление смеси

Решение:

1, 2. При окислении смеси нитробензола и толуола масса органических продуктов окисления может увеличиваться только за счёт окисления толуола до бензойной кислоты.

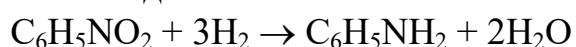


Согласно уравнению реакции, при окислении 1 моль толуола образуется 1 моль бензойной кислоты.

$$M(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 122 \text{ г/моль}, M(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) = 92 \text{ г/моль}, \Delta M = 30 \text{ г/моль}$$

По условию задачи масса смеси увеличилась на 6 г, т. е. в 5 раз меньше. Следовательно, $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) = 0,2$ моль.

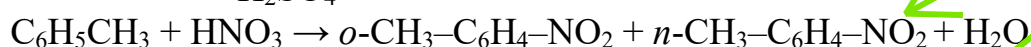
При взаимодействии исходной смеси с водородом масса органических продуктов реакции может уменьшиться только за счёт восстановления нитробензола до анилина.



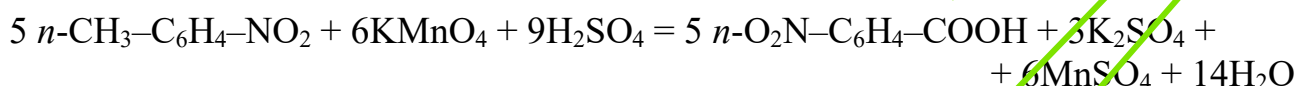
Согласно уравнению реакции, при восстановлении 1 моль нитробензола образуется 1 моль анилина. $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = 123 \text{ г/моль}$, $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 93 \text{ г/моль}$, $\Delta M = 30 \text{ г/моль}$. По условию задачи масса смеси уменьшилась на 3 г, т. е. в 10 раз меньше. Следовательно, $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = 0,1$ моль.

$$\text{Молярное соотношение: } n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) : n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = 2 : 1. \quad \leftarrow \text{по } 1\delta$$

3. Схема превращений толуола в нитробензол:

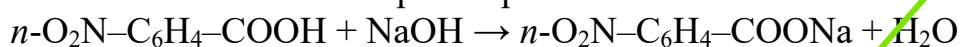


Нитруется толуол довольно легко, что объясняется активирующим влиянием метильной группы.



Возможно использование и *орто*-изомера.

в растворе



сплавление



(Возможно использование другой схемы превращений.)

Критерии оценивания:

1. Определение молярного соотношения толуола и нитробензола **3 балла**
2. Уравнения реакций окисления и восстановления **3 балла**
3. Уравнения реакций, иллюстрирующих превращение толуола в нитробензол **4 балла**

Всего за задачу – 10 баллов.

Задание 4. Химия путешественника

Решение:

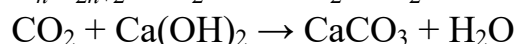
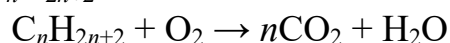
1) Согласно условию, $\varphi(X) = \frac{1}{2}\varphi(Y) = \varphi(Z)$.

$$\varphi(X) + \varphi(Y) + \varphi(Z) = 1,$$

следовательно, $\varphi(X) = \varphi(Z) = 0,25$; $\varphi(Y) = 0,5$

1 балл

2) Сначала определим газ X:



$$\nu(CaCO_3) = \frac{75 \text{ г}}{100 \text{ г / моль}} = 0,75 \text{ моль} = \nu(CO_2)$$

$$\frac{11}{14n+2} = \frac{0,75}{n} \Rightarrow n = 3$$

X – C₃H₈ – пропан

2 балла

Пусть формула Y – C_mH_{2m+2}, а Z – C_kH_{2k+2},

$$M(\text{смеси}) = 54,5 \text{ г/моль}$$

1 балл

Так как $\varphi(C_3H_8) = \varphi(Z) = 0,25$; $\varphi(Y) = 0,5$, получим:

$$54,5 = 0,25 \cdot 44 + 0,25(14k+2) + 0,5(14m+2)$$

$$12 = k + 2m$$

Согласно условию, вещества Y и Z – газы при н. у., тогда $1 \leq m, k \leq 4$, единственный вариант, который подходит под уравнение $12 = k + 2m$ и условие газообразного состояния X и Y:

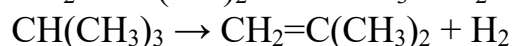
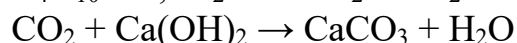
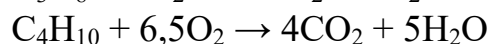
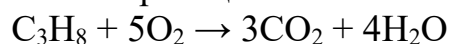
$k = m = 4$. Такое возможно при условии, что это **бутан и изобутан**. **2 балла**

Так как при дегидрировании Z образуется только один продукт, то

Z – изобутан; Y – бутан

2 балла

3) Уравнения реакций:



2 балла

(по 0,5 балла за каждое уравнение,

в случае неверных коэффициентов – 0,25 балла)

Всего за задачу – 10 баллов.

Задание 5. Неорганические гомологи

Решение:

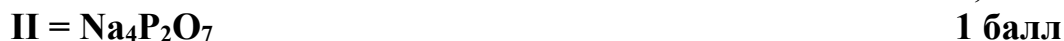
1) Рассмотрим кислоту А. Согласно схеме превращений, кислота может прореагировать с тремя эквивалентами щёлочи, следовательно, кислота – трёхосновная, тогда её формулу можно представить в виде H_3EO_n .

$$\omega(O) = 0,6531 = \frac{16n}{16n + A(E) + 3} \Rightarrow A(E) = 8,5n - 3$$

При $n = 4$, $A(X) = 31$ г/моль, что соответствует фосфору (Р), следовательно,

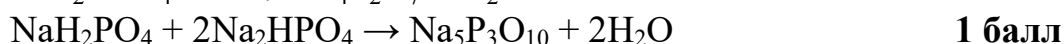
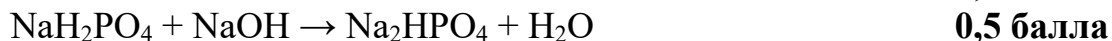


Тогда



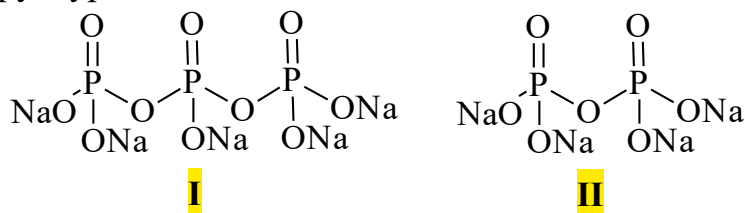
(без расчёта фосфора – 0 баллов)

Уравнения реакций:



2) Гомологическая разность – $NaPO_3$ 0,5 балла

3) Структуры солей I и II:



2 балла

(за каждую структуру – 1 балл)

Всего за задачу – 10 баллов.

Задание 6. Определение молярной массы жидкости

Решение и система оценивания:

1. Пусть масса колбы (без воздуха, паров или воды, т. е. масса только стеклянной оболочки и капилляра) равна a г, а её объём – b мл. Плотность воды 1 г/мл, тогда её масса составляет b г. Масса колбы с водой – $(a + b)$ г. Масса воздуха в колбе:

$$m_{\text{возд.}} = \frac{29 \cdot 101,3 \cdot 10^3 \cdot b \cdot 10^{-6}}{8,31 \cdot 298} \approx 1,19 \cdot 10^{-3} b$$

по 1δ

Масса колбы с воздухом равна $a + 1,19 \cdot 10^{-3} b$ г. Составляем систему двух уравнений:

$$\begin{cases} a + b = 224,2 \\ a + 1,19 \cdot 10^{-3} b = 64,19 \end{cases}, \text{ решая которую, получаем } \begin{cases} a = 64,0 \\ b = 160,2 \end{cases}$$

Таким образом, масса паров жидкости **X** в колбе составляет $64,52 - 64,0 = 0,52$ г. Молярная масса **X**:

$$M_x = \frac{0,52 \cdot 8,31 \cdot 373}{101,3 \cdot 10^3 \cdot 160,2 \cdot 10^{-6}} \approx 99 \text{ г/моль}$$

Примечание. При решении задачи допускается пренебрежение массой воздуха при определении объёма колбы.

Масса воды в этом случае будет равна $224,2 - 64,19 \approx 160$ г, а её объём – 160 мл.

4 балла за любое верное решение

2. Дихлорпроизводные углеводородов имеют состав $C_nH_mCl_2$.

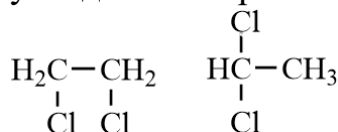
$$12n + m + 71 = 99$$

$$12n + m = 28$$

Единственное решение для **X**, удовлетворяющее данному условию, $C_2H_4Cl_2$

1 балл

3. Составу $C_2H_4Cl_2$ соответствуют два изомера:



По 1 баллу за каждую верную формулу, максимально 2 балла

4. У углеводородов и их производных (в том числе и дихлорпроизводных) изомеры, молекулы которых имеют нормальное строение, кипят при более высокой температуре. Увеличение ветвления цепи вызывает уменьшение температуры кипения. Строение молекул *симметричного* дихлорэтана (1,2-дихлорэтана) ближе к линейному, поэтому именно этот изомер имеет более высокую температуру кипения.

1 балл

5. Для введения вещества в колбу 1 через капилляр 2 используют следующий приём. Сначала нагревают колбу, например, в горячей воде. Воздух в колбе расширяется и частично выходит из неё. Затем колбу опускают капилляром в стакан с исследуемой жидкостью, которая при остывании колбы втягивается в неё. Этот приём можно повторить несколько раз, чтобы ввести в колбу необходимое количество вещества.

1 балл

6. После того как капилляр запаян, колбу следует вынуть из горячей воды и быстро перевернуть её вверх дном. Конденсирующаяся жидкость стекает в шейку колбы и в случае, если отверстие не вполне хорошо запаяно, воздух начнёт поникать в колбу. Пузырьки воздуха из капилляра будут проходить внутрь колбы сквозь слой жидкости, их легко заметить. Если это случится, эксперимент следует переделать.

1 балл

Всего за задачу – 10 баллов.