

**ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ
ПО ХИМИИ 2014–2015 г.
МУНИЦИПАЛЬНЫЙ ЭТАП. 10 КЛАСС**

Решения и критерии оценивания олимпиадных заданий

В итоговую оценку из шести предложенных задач засчитываются пять решенных, за которые участник набрал наибольшее количество баллов. Одна из задач с наименьшим баллом не учитывается.

1. Определение и свойства алкена

В 67,2 л (н. у.) алкена неизвестного состава содержится $1,44 \cdot 10^{25}$ атомов водорода. При пропускании смеси изомерных алкенов этого состава через избыток холодного водного раствора перманганата калия масса выпавшего осадка оказалась больше массы исходной смеси изомеров алкена.

1. Определите молекулярную формулу этого алкена.
2. Напишите формулы четырех изомеров, удовлетворяющих условию задачи, и назовите их, используя правила номенклатуры IUPAC.
3. Докажите, что при окислении смеси изомеров искомого алкена холодным раствором перманганата калия масса выпавшего осадка больше массы исходной смеси изомеров алкена.

Решение:

1. Общая формула алкенов C_nH_{2n} . Количество вещества алкена равно 3 моль.

$$\nu(C_nH_{2n}) = 67,2 : 22,4 = 3 \text{ моль}$$

Один моль алкена содержит $0,48 \cdot 10^{25}$ атомов водорода.

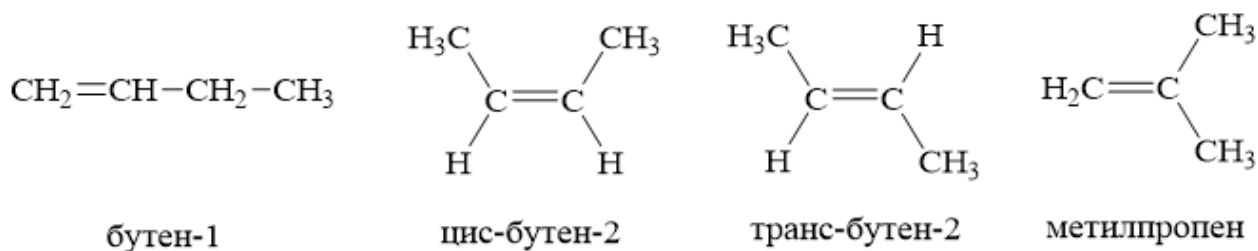
$$N(H)_{\text{в 1 моль } C_nH_{2n}} = 1,44 \cdot 10^{25} / 3 = 0,48 \cdot 10^{25}$$

Одна молекула алкена содержит 8 атомов водорода.

$$N(H)_{\text{в 1 молекуле } C_nH_{2n}} = 0,48 \cdot 10^{25} / 6 \cdot 10^{23} = 8$$

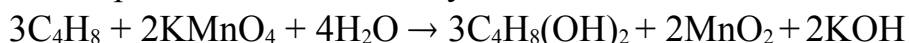
Следовательно, алкен имеет молекулярную формулу C_4H_8 (4 балла).

2. Четыре изомера C_4H_8 :



(3 балла – по 0,5 балла за бутен-1 и метилпропен и по 1 баллу за цис-транс-изомеры)

3. Уравнение реакции окисления бутенов:



Допустим, суммарное количество вещества бутенов равно 1 моль, тогда количество вещества оксида марганца(IV), который выпадает в осадок в этой реакции, будет равно $2/3$ моль.

$$v(\text{MnO}_2) = 0,667 \text{ моль.}$$

$$m(\text{C}_4\text{H}_8) = 56 \text{ г;}$$

$$m(\text{MnO}_2) = 87 \cdot 0,667 = 58 \text{ г.}$$

Масса алкена действительно больше массы оксида марганца(IV) (**3 балла**).

Всего за задачу – 10 баллов.

2. Определение и свойства спиртов

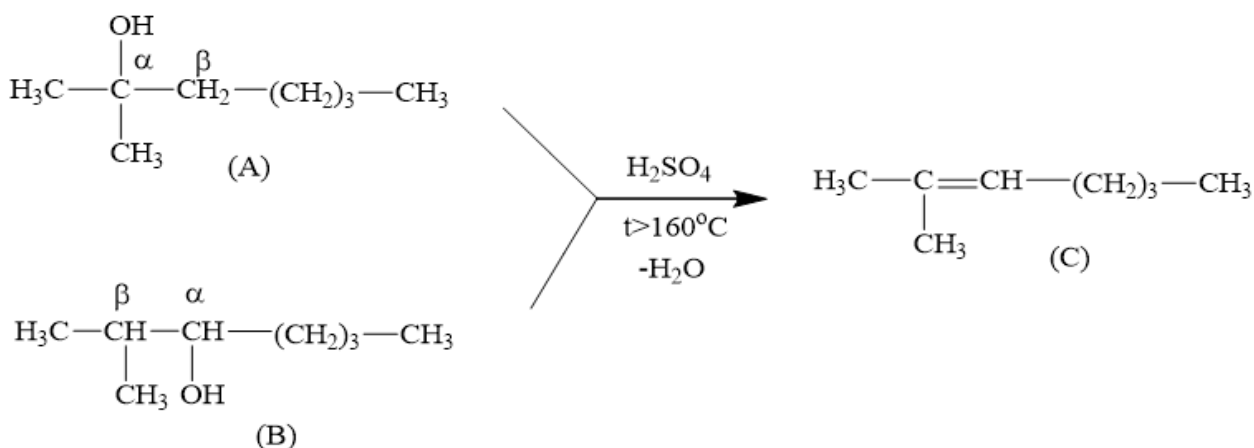
Два изомерных спирта (**A** и **B**) с брутто-формулой $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ при дегидратации образуют один алкен (**C**), который при обработке дихроматом калия в присутствии серной кислоты (хромовой смесью) даёт ацетон (пропанон) и валериановую (пентановую) кислоту.

1. Определите, какие спирты соответствуют этому условию. Назовите спирты (**A** и **B**) и алкен (**C**), используя правила номенклатуры IUPAC.
2. Напишите уравнения реакций дегидратации спиртов (**A** и **B**) и окисления алкена (**C**) хромовой смесью. Какие условия необходимы для осуществления этих реакций?
3. Есть ли среди соединений **A**, **B** и **C** такие, которые существуют в виде геометрических или оптических изомеров? Если есть – укажите, какие именно, если нет – объясните, почему.

Решение:

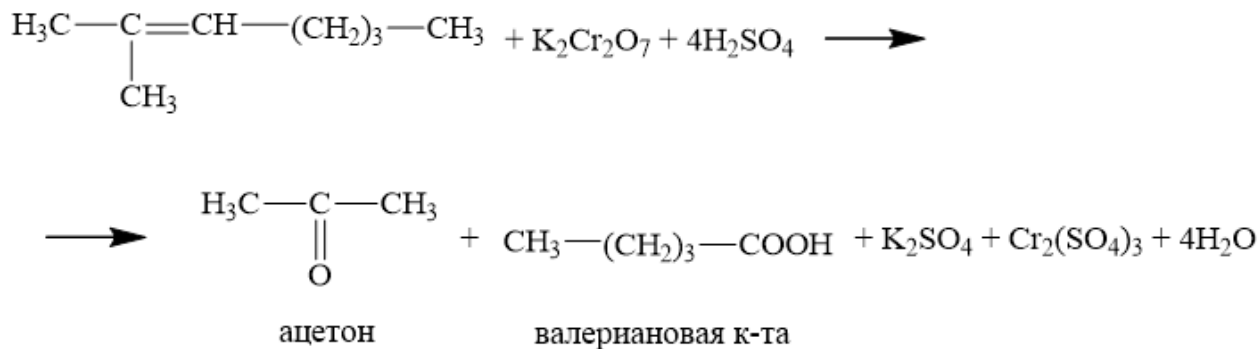
1. Условию задачи соответствуют два спирта: 2-метилгептанол-2 (**A**) и 2-метилгептанол-3 (**B**) – и алкен 2-метилгептен-2 (**C**) (**3 балла**).

2. Уравнение реакции дегидратации спиртов (**2 балла**):



Реакция внутримолекулярной дегидратации (β -элиминирования) спиртов осуществляется при нагревании и обязательном присутствии минеральных кислот. В случае вторичных и третичных спиртов отщепление протекает согласно правилу Зайцева: протон отщепляется предпочтительно от наименее гидрогенизированного β -атома углерода.

Уравнение реакции окисления алкена хромовой смесью (2 балла):



3. Алкен (С) не имеет геометрических изомеров. Цис-транс-изомеры характерны только для тех алкенов, у которых при каждом из двух атомов углерода, связанных двойной связью, имеются разные заместители. В алкене (С) один из атомов углерода при двойной связи связан с двумя одинаковыми группами (1 балл).

В виде оптических изомеров могут существовать только те соединения, молекулы которых хиральны. (Хиральностью называют свойство объекта быть несовместимым со своим зеркальным изображением.) Хиральными являются молекулы, имеющие один или несколько асимметрических атомов углерода. Асимметрическими называются тетраэдрические атомы с четырьмя разными заместителями (С^{*}). Такой атом есть в молекуле 2-метилгептанола-3, следовательно, это соединение имеет оптические изомеры (2 балла).

Всего за задачу – 10 баллов.

3. Соль из воздуха

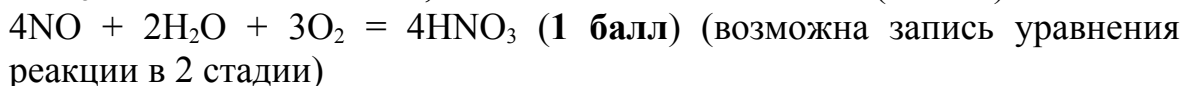
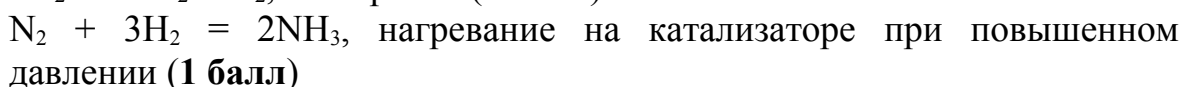
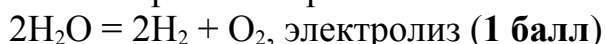
Какую соль, состоящую из трёх химических элементов, можно получить из воздуха?

1. Напишите уравнения реакций, укажите условия их проведения.
2. Какие свойства этой соли нашли применение в сельском хозяйстве?
3. При нагревании соль разлагается с образованием всего двух продуктов, один из которых – несолеобразующий оксид. Приведите уравнение реакции. Для чего можно использовать данный оксид?

Решение:

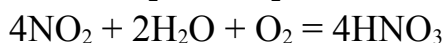
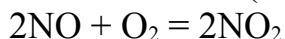
Воздух состоит из азота N₂, кислорода O₂, воды H₂O и углекислого газа CO₂. Вероятнее всего, речь идет о соли NH₄NO₃ (2 балла).

1. Возможны разные варианты синтеза:





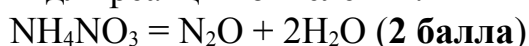
Возможно также использование реакций:



Любой разумный вариант синтеза – максимум **5 баллов** за все реакции.

2. Соль хорошо растворима в воде. Азот необходим растениям. Поэтому NH_4NO_3 применяется в качестве удобрения (**1 балл**).

3. При нагревании нитрат аммония разлагается с образованием веселящего газа N_2O , который вызывает сонливость, поэтому его можно использовать в смеси для наркоза. В пищевой промышленности его используют в качестве репеллента для создания пены, например для вспенивания сливок в аэрозольной упаковке. Газ также служит упаковочным газом, предотвращающим порчу продукта. Еще его используют в органической химии для реакций окисления.



Всего за задачу – 10 баллов.

4. Определение и свойства гидрида

Навеску гидрида некоторого металла массой 1,68 г растворили в воде. Для полной нейтрализации полученного раствора щёлочи использовали 320 мл раствора сильной одноосновной кислоты с концентрацией 0,25 моль/л.

1. Определите формулу гидрида.
2. Напишите уравнение реакции гидрида с водой.
3. Определите объем газа (н. у.), который выделяется при термическом разложении 1 кг гидрида металла. На основании полученных расчётов предположите, для чего можно использовать данный гидрид. Напишите уравнение реакции.

Решение:

Пусть гидрид образован n -валентным металлом: MeH_n ($n = 1$ или 2).

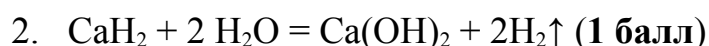


$$v(\text{MeH}_n) = v(\text{Me}(\text{OH})_n) = v(\text{HA}) / n = 0,25 \text{ моль/л} \cdot 0,32 \text{ л} / n = 0,08 / n \text{ моль} \text{ (1 балл)}$$

$$M(\text{MeH}) = 1,68 / (0,08/n) = 21n \text{ г/моль} \text{ (1 балл)}$$

Подходит гидрид кальция CaH_2 ($n = 2$, $M = 42$ г/моль) (**1 балл**).

Можно и не записывать уравнения в общем виде для произвольного n , а попробовать последовательные варианты с MeH и MeH_2 .



3. $\text{CaH}_2 = \text{Ca} + \text{H}_2\uparrow$ при высокой температуре (1 балл)
 $\nu(\text{CaH}_2) = \nu(\text{H}_2)$; $\nu(\text{CaH}_2) = 1000 / 42 = 23,8$ моля (1 балл)
 $V(\text{H}_2) = 23,8 \text{ моля} \times 22,4 \text{ л/моль} = 533 \text{ л}$ (1 балл)

Гидрид кальция можно использовать в качестве твёрдого источника водорода (1 балл).

Всего за задачу – 10 баллов.

5. Металл + соль

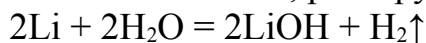
Ученик решил экспериментально проверить, как металлы реагируют с растворами солей. Он подготовил соответствующие растворы и помещал в них образцы металлов. Свои наблюдения юный химик представил в таблице.

№ опыта	Раствор соли	Металл, который помещал в раствор соли	Наблюдения
1	CuSO_4	Li	На поверхности раствора соли протекает энергичная реакция, сопровождающаяся выделением газа. Образуется осадок голубого цвета, который быстро чернеет.
2	CuSO_4	Al	Ничего заметного не происходит. Нагрел смесь, изменения не наблюдались.
3	FeCl_3	Cu	Порошок меди медленно растворяется, бурая окраска раствора постепенно изменяется на зеленую. При нагревании скорость растворения меди увеличивается.
4	AlCl_3	Mg	Магний растворяется, наблюдается бурное выделение бесцветного газа и выпадение осадка белого цвета.
5	AlCl_3	Zn	На поверхности цинка наблюдается образование бесцветных пузырьков какого-то газа, постепенно образуется осадок белого цвета. При нагревании скорость образования пузырьков увеличивается.
6	Na_2CO_3	Al	Без нагревания реакция практически не идёт. При нагревании наблюдается выделение газов и образование осадка белого цвета. Пропустил выделяющиеся газы через известковую воду, вода помутнела.

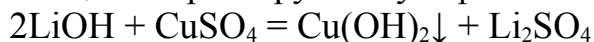
Помогите ученику объяснить полученные результаты. Приведите соответствующие уравнения реакций.

Решение:**Опыт 1.**

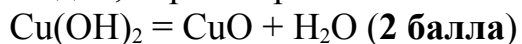
Литий — активный металл, реагирует с водой, в которой растворена соль:



Полученная щёлочь реагирует с сульфатом меди(II):



Из-за нагревания раствора, вызванного экзотермической реакцией щелочного металла с водой, нерастворимое основание разлагается:

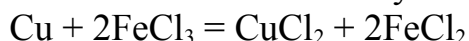
**Опыт 2.**

Алюминий не реагирует с раствором сульфата меди(II), так как поверхность металла покрыта слоем защитного оксида (**1 балл**).

Опыт 3.

В данном случае окислителем является катион Fe^{3+} , который является более сильным окислителем, чем Fe^{2+} .

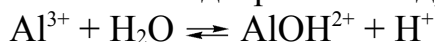
Fe^{3+} может окислить металлическую медь, восстанавливаясь при этом до Fe^{2+} :



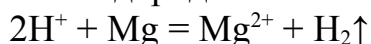
Бурая окраска раствора, обусловленная гидратированными ионами Fe^{3+} , постепенно исчезает, так как водные растворы хлорида железа(II) — бесцветны. В условиях высокой концентрации хлорид-ионов наряду с гидратированными ионами меди, имеющими голубую окраску, образуются хлоридные комплексы, имеющие жёлто-бурую окраску, т. е. за счёт наложения цветов раствор постепенно становится зелёным (**2 балла**).

Опыт 4.

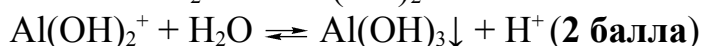
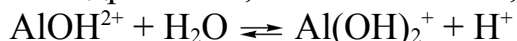
Хлорид алюминия подвергается гидролизу по катиону:



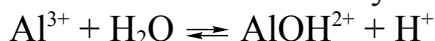
Образующаяся кислота реагирует с магнием, при этом металл растворяется и выделяется водород:



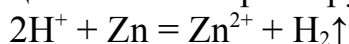
В данном процессе катионы H^+ удаляются из сферы реакции, что приводит к усилению гидролиза и, соответственно, к выпадению осадка:

**Опыт 5.**

Наблюдаемые явления также обусловлены гидролизом хлорида алюминия:

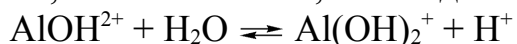


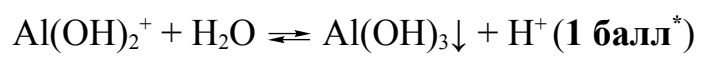
Образующаяся кислота реагирует с цинком:



Цинк — менее активный металл, чем магний, поэтому выделение водорода идет медленнее.

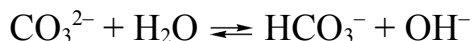
Катионы H^+ удаляются из сферы реакции, что приводит к усилению гидролиза и, соответственно, к выпадению осадка:





Опыт 6.

Наблюдаемые явления обусловлены гидролизом карбоната натрия по аниону слабой кислоты:



Нагревание требуется для усиления гидролиза и повышения концентрации гидроксид-ионов в растворе.

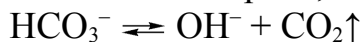
Амфотерный оксид алюминия, образующий защитную плёнку на поверхности алюминия, взаимодействует со щёлочью – продуктом гидролиза:



Алюминий, лишённый оксидной плёнки, взаимодействует с водой:



Поскольку гидроксид-ионы связываются гидроксидом алюминия, равновесие гидролиза смещается вправо, идёт вторая ступень гидролиза:



Таким образом, в ходе эксперимента наблюдается выделение смеси газов, водорода и углекислого газа. При пропускании этой смеси газов через известковую воду наблюдается её помутнение вследствие выпадения осадка:



* Химические явления в опытах 4 и 5 аналогичны, поэтому суммарное количество баллов, которое может получить участник олимпиады за исчерпывающее объяснение их результатов, не превышает трёх.

Всего за задачу – 10 баллов.

6. Определение и свойства неизвестной соли

100 г 1,2%-ного раствора неизвестной соли с избытком раствора нитрата бария образует 2,33 г белого осадка, а с гидрокарбонатом натрия такой же раствор реагирует с выделением газа. Напишите название неизвестной соли и определите, возможно ли её взаимодействие с:

- а) магнием,
- б) медью,
- в) оксидом меди(II),
- г) гидроксидом натрия,
- д) избытком карбоната натрия.

Запишите уравнения возможных реакций в молекулярном и сокращённом ионном виде.

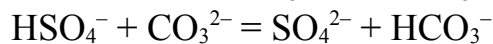
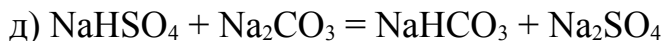
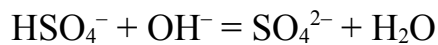
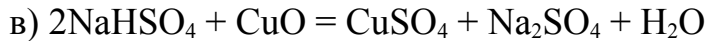
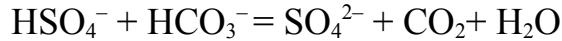
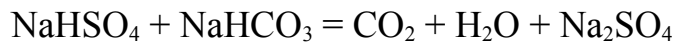
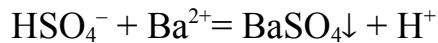
Решение:

Неизвестная соль, возможно, содержит сульфат-ионы, так как даёт осадок с ионами бария. К тому же она является кислотой, так как реагирует с карбонатом с выделением газа. $\nu(\text{BaSO}_4) = 2,33/233 = 0,01$ моль. Масса соли, содержащейся в растворе, равна $100 \cdot 0,012 = 1,2$ г. Предполагая, что в

состав соли входит один сульфат-ион, получаем $M = 1,2/0,01 = 120$ г/моль. На долю

металла и водорода приходится $120 - 96 = 24$ г/моль, что соответствует 1 атому Н и 1 атому Na.

Таким образом, соль – гидросульфат натрия NaHSO_4 .



Серная кислота по второй ступени более сильная, чем угольная, поэтому в избытке карбоната переводит его в гидрокарбонат.

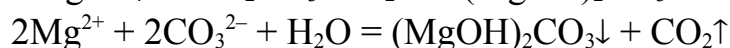
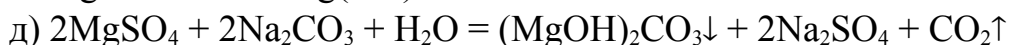
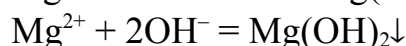
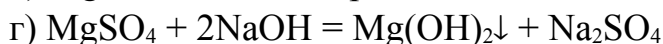
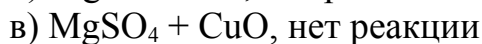
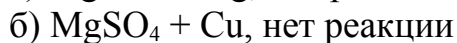
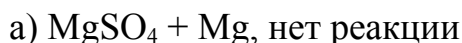
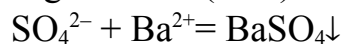
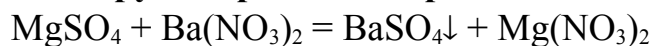
Принимаются также ионные уравнения, в которых вместо HSO_4^- написано $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$.

Система оценивания:

определение NaHSO_4 – **5 баллов**, из них: **1 балл** – за расчёт количества BaSO_4 , **1 балл** – за расчёт молярной массы, **1 балл** – за формулу NaHSO_4 и по **1 баллу** – за уравнения реакций с $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и NaHCO_3 (по 0,5 балла – за молекулярную форму, по 0,5 балла – за ионную форму);

взаимодействия (а)-(д) – по **1 баллу**, всего – **5 баллов** (по 0,5 балла – за молекулярную форму, по 0,5 балла – за ионную форму уравнения).

Возможно другое правильное решение: соль – MgSO_4 ($M = 120$ г/моль)



Система оценивания для $MgSO_4$:

определение $MgSO_4$ – **5 баллов**, из них: **1 балл** – за расчёт количества $BaSO_4$, **1 балл** – за расчёт молярной массы, **1 балл** – за формулу $MgSO_4$ и по **1 баллу** – за уравнения реакций с $Ba(NO_3)_2$ и $NaHCO_3$ (по 0,5 балла – за молекулярную форму, по 0,5 балла – за ионную форму);

взаимодействия (а)-(д) – по **1 баллу**, всего – **5 баллов** (по 0,5 балла – за молекулярную форму, по 0,5 балла – за ионную форму уравнения).