

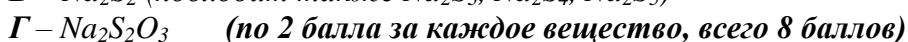
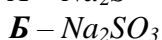
LXXIV МОСКОВСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ
ПО ХИМИИ 2017–2018 уч. г.
ОЧНЫЙ ЭТАП
ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ТУР
11 класс

В зачёт идут только пять задач из шести. Задача с минимальным числом баллов при подсчёте суммы баллов не учитывается.

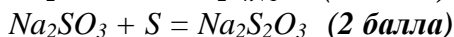
Задача 1

Как всегда в канун олимпиад у юного химика Васи что-то пошло не так, а вам как обычно предстоит понять, в чем же дело. На этот раз горе-экспериментатор изучал взаимодействие серы с гидроксидом натрия. Однако, помимо обещанных учебником продуктов **А** и **Б**, у Васи образовалось еще два продукта **В** и **Г**, причем известно, что вещество **В** состоит из двух элементов, а вещество **Г** из трех. Определите вещества **А-Г** и приведите их названия, если известно, что вещество **А** имеет тот же качественный состав, что и вещество **В**. Что Вася сделал не так в этот раз? Приведите уравнения реакций образования веществ **А-Г**.

Решение:



Уравнения реакций:



Побочные продукты образовались из-за того, что Вася взял избыток серы. (4 балла)

Критерии оценивания:

Формулы веществ **А-Г** – по 2 баллу (всего 8 балла)

Уравнение реакции диспропорционирования серы в щелочи – 4 балла

Уравнение реакции образования дисульфида натрия (или другого полисульфида) – 2 балла

Уравнение реакции образования тиосульфата натрия – 2 балла

Вывод о том, что сера взята в избытке – 4 балла

Неуравненные реакции оценивать половиной баллов

Итого 20 баллов

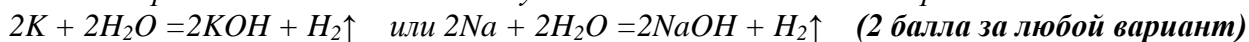
Задача 2

Простое газообразное вещество **Е** является достаточно недорогим и широко применяется в промышленности и лабораториях. Для химических экспериментов иногда требуется **Е** высокой чистоты. Для очистки газ **Е** перед использованием последовательно пропускают через две трубки. Первая трубка заполнена молекулярными ситами (пористый алюмосиликат) пропитанными сплавом натрия и калия. Вторая трубка заполнена кусочками слюды с нанесенным на нее оксидом марганца (II). В особых случаях, для дополнительной очистки газа **Е** можно использовать трубку с раскаленной титановой губкой. Что представляет собой газ **Е** и для чего его применяют? Какие процессы проходят в трубках? Запишите уравнения реакций протекающих в каждой трубке. Почему третью трубку используют только в особых случаях?

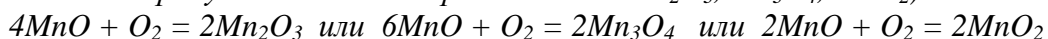
Решение:

Неизвестный газ – аргон Ar (**6 баллов**) (не реагирует с натрием и калием, и при этом достаточно распространен). Применяется он для создания инертной атмосферы, в газоразрядных лампах, в эксимерных лазерах, а так же для сварки некоторых металлов (**2 балла**).

Сплав натрия и калия необходим для удаления следов воды и кислорода:



Оксид марганца (II) служит для удаления остатков кислорода после первой трубки (в качестве продукта окисления принимаются Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO_2):



(**2 балла за любой вариант**)

При высокой температуре титан реагирует с азотом, давая нитрид титана:



В большинстве случаев примесь азота не страшна из-за его химической инертности, и лишь при работе с особо чувствительными веществами необходимо использовать аргон без примеси азота. (**4 балла**)

Критерии оценивания:

Вывод о том, что газ **E** – аргон – **6 балла** (за догадку о том, что **E** – благородный газ, без конкретного указания на аргон – **2 балла**)

Указаны любые две разумные области применения аргона – **2 балла**

Уравнение реакции щелочного металла с водой (любое) – **2 балла**

Уравнение реакции щелочного металла с кислородом (любое) – **2 балла**

Уравнение реакции оксида марганца (II) с кислородом – **2 балла**

Уравнение реакции титана с азотом – **2 балла**

Вывод о том, что азот химически малоактивен и в большинстве случаев не мешает – **4 балла**

Неуравненные реакции оценивать половиной баллов

Итого 20 баллов

Задача 3

Органическая соль **I** широко применяется в органическом синтезе в виде своего тригидрата. Долгое время считалось, что в безводном виде соль **I** не существует, так как при нагревании тригидрат **I** разлагается с образованием воды, новой соли **II** и газообразного углеводорода **III**, который вдвое тяжелее азота. Однако в 2005 году обнаружили, что при взаимодействии соли **IV**, содержащей 76,12% C и 10,45% N (по массе) с гексафторбензолом при низкой температуре образуется безводная соль **I** и бинарное соединение **V**, содержащее 36,84% N (по массе). При взаимодействии соли **II** с избытком водного раствора NaOH образуется вода, органическое вещество **VI** (плотность паров по водороду 92,5) и неорганическая соль **VII**, которая часто является компонентом зубной пасты. Определите вещества **I-VII** и напишите уравнения всех упомянутых реакций. Для органических веществ приведите структурную формулу.

Решение:

Логично предположить, что вторым элементом в соединении **V** является углерод.

Найдем состав бинарного соединения **V**:

$$n(C):n(N) = \frac{63,16}{12} : \frac{36,84}{14} = 5,263 : 2,631 = 2 : 1$$

(**1 балл за расчет брутто-формулы V**)

Поскольку данное вещество получено из гексафторбензола, количество атомов углерода в нем не меньше шести, но для состава C_6N_3 не удастся привести разумную структуру.

Удвоение формулы дает $C_{12}N_6$, что соответствует гексацианобензолу. Таким образом, соль **IV** должна представлять собой ионный органический цианид.

Рассчитывает соотношение элементов в соли **IV**:

$$n(C):n(H):n(N) = \frac{76.12}{12} : \frac{13.43}{1} : \frac{10.45}{14} = 6.343 : 13.43 : 0.746 = 8.5 : 18 : 1 = 17 : 36 : 2$$

(2 балла за расчет брутто-формулы **IV**)

Получаем состав соли $C_{17}H_{36}N_2$. Выделяя цианид, получаем $[NC_{16}H_{28}]CN$ или $[N(C_4H_9)_4]CN$, что соответствует цианиду тетрабутиламмония. Поскольку реакция соли **IV** с гексафторбензолом представляет собой реакцию замещения, можно предположить, что помимо гексацианобензола в данной реакции образуется фторид тетрабутиламмония $[N(C_4H_9)_4]F$, который и является солью **I**. Данное соединение широко применяется в органическом синтезе как растворимый в органических растворителях источник фторид-аниона (используется именно производное

с *n*-бутильными заместителями).

Углеводород **III** вдвое тяжелее азота, т.е. его молярная масса составляет

$$M(\text{III}) = 2 \times M(N_2) = 2 \times 28 = 56 \text{ г/моль}$$

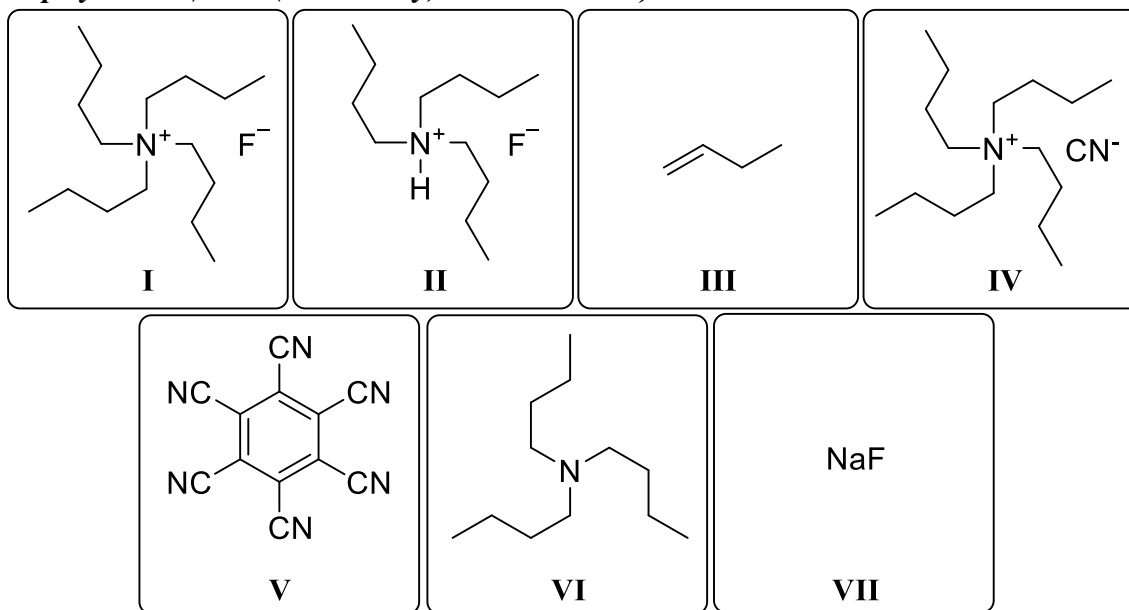
Данная молярная масса соответствует формуле C_4H_8 , т.е. бутену-1.

(1 балл за расчет брутто-формулы **III**).

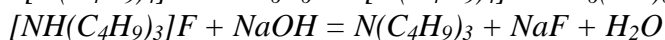
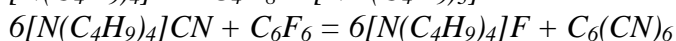
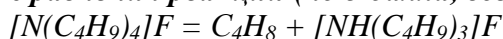
Тогда соль **II** – это фторид трибутиламмония $[NH(C_4H_9)_3]F$.

Вещество **VI** имеет молярную массу $92,5 \times 2 = 185$ г/моль, что соответствует трибутиламину $N(C_4H_9)_3$. Неорганическая соль **VII**, очевидно, фторид натрия NaF (компонент зубных паст со фтором).

Формулы веществ (по 1 баллу, всего 7 баллов):



Уравнения реакций (по 3 балла, всего 9 баллов):



Критерии оценивания:

Расчет брутто-формулы вещества **V** – 1 балл

Расчет брутто-формулы углеводорода **III** – 1 балл

Расчет брутто-формулы соли **IV** – 2 балла

Формулы веществ I-VII – по 1 баллу (всего 7 баллов)

Уравнение реакции разложения I – 3 балла

Уравнение реакции соли IV с гексафторбензолом – 3 балла

Уравнение реакции соли II со щелочью – 3 балла

Неуравненные реакции оценивать половиной баллов

Если вместо *n*-бутильных заместителей на азоте в соединениях I, II, IV, VI приведены изомерные бутилы, ставить по 0,5 баллов за соединение. Реакции с их участием оценивать полным баллом.

Итого 20 баллов

Задача 4

Экстракция является важнейшим методом разделения и концентрирования в современной химической технологии. Для количественного описания процесса экстракции вводят понятие коэффициента распределения $D = [F]_{орг.} / [F]_{водн.}$, где $[F]_{орг.}$ – равновесная концентрация экстрагируемого вещества **F** в органической фазе, $[F]_{водн.}$ – равновесная концентрация экстрагируемого вещества **F** в водной фазе. Другим важным количественным параметром экстракции является степень извлечения α , равная отношению количества проэкстрагированного в органическую фазу вещества к исходному количеству вещества в водной фазе. Допустим для некоторого экстракционного процесса коэффициент распределения вещества **F** между фазами равен 1.5. Чему будет равна степень извлечения в ходе однократной экстракции, если объем водной фазы и объем органического экстрагента равны по 1 л? Какой объем органического экстрагента нужно взять, чтобы за одну стадию экстракции степень извлечения вещества **F** из 1 л водной фазы составила 95%? Эффективность экстракции можно существенно увеличить, используя несколько последовательных экстракций небольшими порциями экстрагента. Сколько последовательных экстракций нужно провести для достижения общей степени извлечения вещества **F** $\geq 95\%$ при использовании порций экстрагента равных: а) 1 л; б) 500 мл. Каков суммарный объем использованного органического экстрагента в каждом случае? Объем водной фазы во всех случаях равен 1 л. В решении не забудьте привести выкладки и расчеты.

Решение:

Выведем формулу связывающую степень извлечения с коэффициентом распределения:

$$\alpha = \frac{n(орг.)}{n(исх.)} = \frac{n(орг.)}{n(орг.) + n(водн.)} = \frac{C(орг.) \times V(орг.)}{C(орг.) \times V(орг.) + C(водн.) \times V(водн.)} =$$
$$= \frac{1}{1 + \frac{C(водн.) \times V(водн.)}{C(орг.) \times V(орг.)}} = \frac{1}{1 + \frac{V(водн.)}{D \times V(орг.)}}$$

(4 балла за вывод формулы)

Для расчета степени извлечения подставим в полученную формулу объемы фаз и коэффициент распределения из условия задачи:

$$\alpha = \frac{1}{1 + \frac{1}{1 \times 1,5}} = 0,6 \text{ (60\%)} \quad \text{(2 балла за верное значение)}$$

Выразим объем органической фазы из полученной формулы и подставим степень извлечения из условия задачи:

$$V(орг.) = \frac{\alpha V(водн.)}{D(1 - \alpha)} = \frac{0,95 \times 1}{1,5 \times (1 - 0,95)} = 12,67 \text{ л}$$

(2 балла за расчет, 1 балл за верное значение – всего 3 балла)

Выведем общую формулу для расчета общей степени извлечения после нескольких экстракций:

$$\alpha_{\text{общ.}} = \frac{n_{\text{экстр.}}}{n_{\text{исх.}}} = \frac{n_{\text{орг.1}} + n_{\text{орг.2}} + n_{\text{орг.3}} + \dots + n_{\text{орг.m}}}{n_{\text{исх.}}} =$$

$$= \frac{\alpha n_{\text{исх.}} + \alpha(1-\alpha)n_{\text{исх.}} + \alpha(1-\alpha)^2 n_{\text{исх.}} + \dots + \alpha(1-\alpha)^{m-1} n_{\text{исх.}}}{n_{\text{исх.}}} =$$

$$= \alpha(1 + (1-\alpha) + (1-\alpha)^2 + \dots + (1-\alpha)^{m-1}),$$

где m – число экстракционных процедур

(5 баллов за вывод общей формулы)

а) Как уже было рассчитано ранее, при объеме экстрагента 1 л, степень извлечения равна 0,6. Подставив данное значение в найденную формулу, найдем количество стадий, необходим для достижения общей степени извлечения $\geq 95\%$.

m	$\alpha_{\text{общ.}}$
1	0,6
2	0,84
3	0,936
4	0,974

Таким образом, при данном объеме экстрагента необходимо 4 последовательные экстракции

(2 балла за верное количество стадий)

Общий объем органического экстрагента равен $4 \times 1 = 4$ л **(1 балл)**

б) Рассчитаем степень извлечения при использовании порций экстрагента по 500 мл по ранее полученной формуле:

$$\alpha = \frac{1}{1 + \frac{1}{0,5 \times 1,5}} = 0,429 \text{ (42,9\%)}$$

Теперь аналогично пункту (а) найдем необходимое количество стадий:

m	$\alpha_{\text{общ.}}$
1	0,429
2	0,674
3	0,814
4	0,894
5	0,939
6	0,965

Таким образом, при данном объеме экстрагента необходимо 6 последовательных экстракций

(2 балла за верное количество стадий)

Общий объем органического экстрагента равен $6 \times 0,5 = 3$ л **(1 балл)**

Критерии оценивания:

Вывод формулы для расчета α через D и объемы фаз – **4 балла**

Расчет степени извлечения при равных объемах фаз – **2 балла**

Расчет объема экстрагента для одностадийного извлечения $>95\%$ **F – 3 балла**

Вывод формулы для расчета общей степени извлечения – **5 баллов** (если общей формулы нет, а приводится только последовательный расчет для каждой стадии – **4 балла**)

Расчет количества стадий в случаях а) и б) – **по 2 баллу (всего 4 балла)**

Расчет общего объема экстрагента в случаях а) и б) – **по 1 баллу (всего 2 балла)**

Ответы без расчетов – 0 баллов

Итого 20 баллов

Задача 5

Бесцветный газ **G** объемом 2.18 л (при 25°C, давление 1 атм) поглотили с помощью 400 мл 20% раствора гидроксида калия (плотность 1.22 г/см³). При этом масса раствора увеличилась на 3.93 г. Полученный раствор упарили досуха и прокалили для удаления следов воды. Масса твердого остатка составила 97.6 г. Определите неизвестный газ **G** и напишите уравнение реакции **G** с раствором щелочи. Где применяется газ **G**?

Решение:

Рассчитаем молярную массу газа **G** по уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$M(\mathbf{G}) = \frac{m(\mathbf{G})RT}{pV} = \frac{3.93 \times 8.314 \times 298}{101325 \times 0.00218} = 44 \text{ г/моль}$$

(3 балла за расчет молярной массы G)

Первым предположением, очевидно, является углекислый газ. Рассчитаем массу гидроксида калия в исходном растворе:

$$m(\text{KOH}) = \rho V \omega = 1.22 \times 400 \times 0.2 = 97.6 \text{ г}$$

Таким образом, мы видим, что масса сухого остатка после прокаливания в точности соответствует массе гидроксида калия в исходном растворе, следовательно, углекислый газ не подходит, т.к. карбонат калия устойчив при нагревании и его образование приведет к увеличению массы сухого остатка. **(2 балла за вывод о том, что углекислый газ не подходит)**

Рассмотрим другие газы с молярной массой 44 г/моль. Это пропан C₃H₈ и оксид азота (I) N₂O. Однако ни тот, ни другой газ не реагирует с раствором щелочи. **(по 1 баллу за вывод о том, что ни C₃H₈, ни N₂O не реагирует с раствором щелочи, всего 2 балла)**

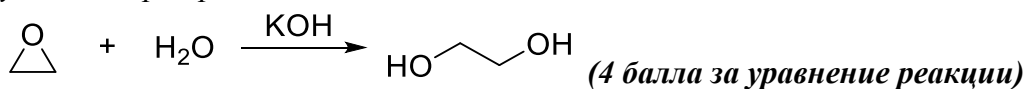
Также для молярной массы 44 г/моль подходит брутто-формула C₂H₄O

(4 балла за брутто-формулу)

Данной брутто-формуле соответствуют два вещества: ацетальдегид и окись этилена. При указанных условиях оба вещества являются газами. Ацетальдегид в растворе щелочи дает большое количество продуктов альдольно-кратоновой конденсации, не все из которых летучи, а некоторые разлагаются при нагревании, поэтому газ **G** – окись этилена.

(3 балла за выбор окиси этилена, 2 балла за выбор ацетальдегида)

В щелочной среде окись этилена присоединяет воду, давая этиленгликоль, который улетает при прокаливании:



(за верно написанную реакцию альдольной конденсации ацетальдегида – 2 балла)

Окись этилена применяется для получения этиленгликоля, этаноламинов, ПЭГов

(2 балла за любую верно указанную область применения)

Критерии оценивания:

Расчет молярной массы **G** – 3 балла

Вывод о том, что углекислый газ не подходит – 2 балла

Вывод о том, что пропан и закись азота не подходят – по 1 баллу (всего 2 балла)

Указана брутто-формула C₂H₄O – 4 балла

Вывод о том, что **G** – окись этилена – 3 балла (за ацетальдегид – 2 балла)

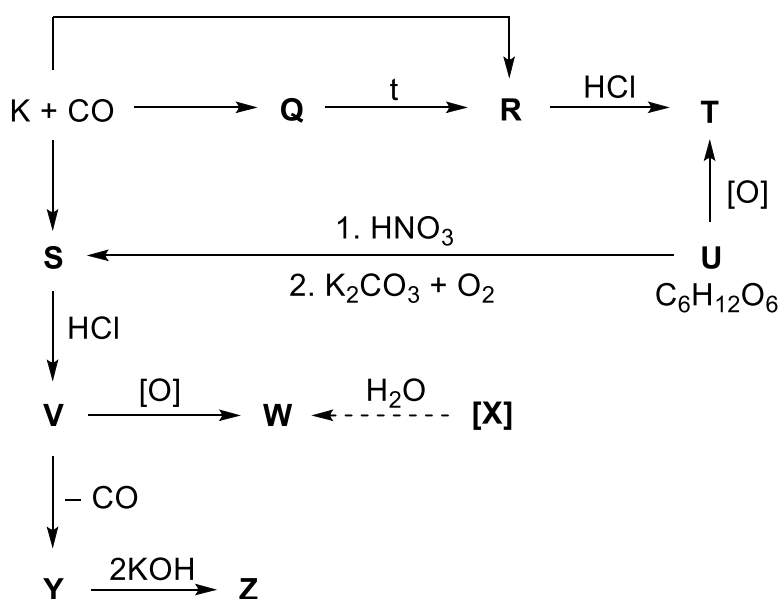
Уравнение реакции гидратации **G** в щелочной среде – 4 балла (за верно написанную альдольную или альдольно-кратоновую конденсацию ацетальдегида – 2 балла)

Верно указана область применения окиси этилена – 2 балла

Итого 20 баллов

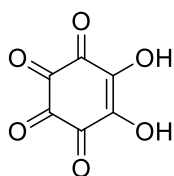
Задача 6

При анализе продуктов реакции паров калия с угарным газом были выделены три интересные органические соли **Q**, **R** и **S**, причем соль **R** является тримером соли **Q**. Позже соль **S** была получена из соединения **U**, встречающегося во многих фруктах и содержащего шесть асимметрических атомов углерода. Для этого **U** окисляют азотной кислотой, а затем нейтрализуют карбонатом калия в присутствии кислорода. При окислении **U** можно также получить соединение **T**, являющееся продуктом взаимодействия **R** с соляной кислотой. При подкислении **S** можно получить соответствующую органическую кислоту **V**. Раствор этой кислоты со временем окисляется до вещества **W**, которое, фактически, представляет собой гидрат невыделенного соединения **X**, являющегося одним из оксидов углерода. При хранении растворов кислоты **V** в бескислородной атмосфере она выделяет угарный газ и превращается в другую кислоту **Y**, нейтрализация которой двумя молями гидроксида калия дает соль **Z**. Интересно, что соли **Q**, **R**, **S**, и **Z** имеют одинаковый качественный состав, а их **анионы** имеют одинаковую массовую долю углерода равную 42,86%. Натриевая соль кислоты **V** нашла широкое применение в криминалистике, с помощью ее водных растворов обнаруживают остатки свинца после выстрела. Изобразите структурные формулы соединений **Q–Z**. Как натриевая соль **V** помогает обнаружить следы свинца? Приведите пример соли, в которой анион имеет такую же массовую долю углерода и качественный состав, как и в солях **Q**, **R**, **S**, и **Z**.

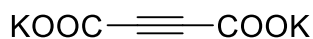
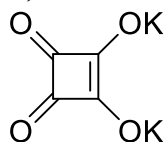


Решение:

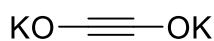
Исходя из условий получения и количественного состава, резонно предположить, что состав солей описывается общей формулой $K_x(CO)_y$. Т.к. соль **R** является тримером соли **Q**, а соль **R** связана с шестиуглеродным соединением **U**, можно предположить, что соль **Q** – $K_2(CO)_2$, а соль **R** – $K_2(CO)_6$. Самым известным примером тримеризации является тримеризация алкинов в производные бензола. Тогда **Q** – дикалиевая соль дигидроксиацетилена, а **R** – гексакалиевая соль гексагидроксибензола, следовательно, **T** – гексагидроксибензол, а **U** – инозитол. Поскольку соль **S** также должна содержать 6 атомов углерода, то количество калия в ней меньше 6. Так как кислота **Y** двухосновная, кислота **V** также должна быть двухосновной, что приводит к предположению о следующем строении кислоты **V**:



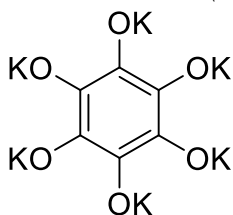
Натриевая соль **V** образует со свинцом окрашенный хелатный комплекс (2 балла за вывод об образовании окрашенного хелатного комплекса). Соединение **W** – додекагидроксициклогексан, гидрат циклогексангексаона (C_6O_6) **X**. Примеры солей с таким же составом аниона – калиевая соль квадратной кислоты или соли ацетилендикарбоновой кислоты (3 балла за верный пример):



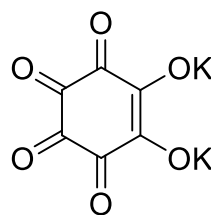
Структурные формулы соединений (по 1,5 балла за соединение, всего 15 баллов):



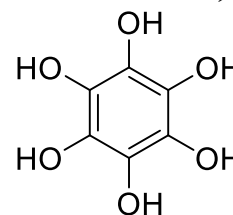
Q



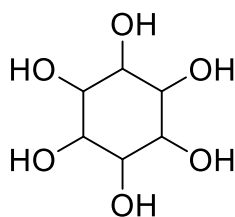
R



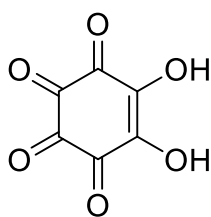
S



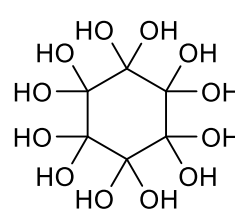
T



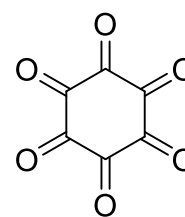
U



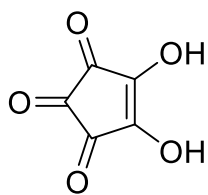
V



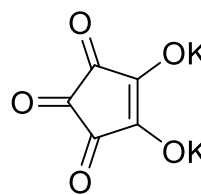
W



[X]



Y



Z

(по 1,5 балла за соединение, всего 15 баллов)

Критерии оценивания:

Формулы соединений **Q-Z** – по 1,5 балла (всего 15 баллов)

Вывод о том, что натриевая соль **V** образует со свинцом окрашенный хелатный комплекс (можно без структурной формулы) – 2 балла (если просто указано, что образуется окрашенное соединение – 1 балл)

Верно приведен пример соли с необходимым составом аниона – 3 балла

Итого 20 баллов