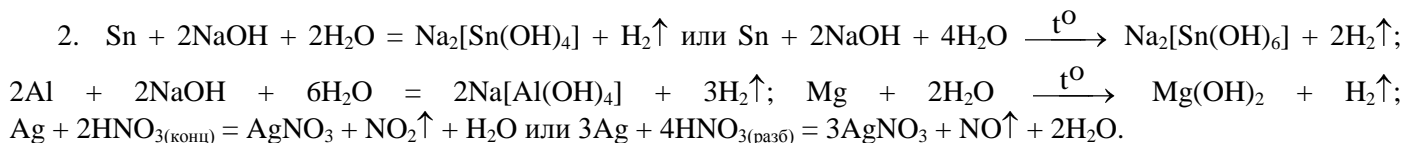


Всесибирская открытая олимпиада школьников по химии
Решения заключительного этапа 2009-2010 уч. года и система оценивания
11 класс

Задание 1. (автор А.В. Задесенец).

1. Описанные в тексте свойства металлов и указания на положение некоторых из них в Периодической системе позволяют установить следующее соответствие: **1–Na; 2–K; 3–Cu; 4–Sn; 5–Al; 6–Mg; 7–Ag; 8–Au; 9–Pt; 10–Fe; 11–Cr; 12–Ti; 13–U; 14–Pb; 15–Hg.**



3. Золото и платина растворяются в «царской водке» (смесь концентрированных HCl и HNO₃ в объемном соотношении 3:1). $\text{Au} + \text{HNO}_3 + 4\text{HCl} = \text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$; $3\text{Pt} + 4\text{HNO}_3 + 18\text{HCl} = 3\text{H}_2[\text{PtCl}_6] + 4\text{NO}\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$.

4. Латунями называются сплавы меди с цинком, иногда с добавками свинца, олова, железа, никеля и других элементов.

5. По определению, сталь – ковкий сплав железа с углеродом (от 0,022 до 2,14 %) и другими элементами. Сплавы с большим содержанием углерода называются чугунами. Процесс добавления в стали и сплавы других элементов называется легирование.

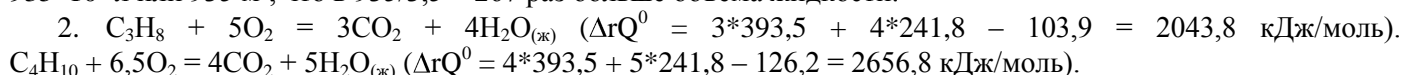
6. Жидкие сплавы – растворы металлов в ртути называют амальгамами.

Система оценивания:

1. Установление металлов	0,5 б. × 15 = 7,5 б. .
2. Уравнения реакций.....	1 б. × 4 = 4 б.
3. Название, качественный и количественный состав «царской водки».....	0,5 б. × 3 = 1,5 б.
Уравнения реакций.....	1 б. × 2 = 2 б.
4. Указание на цинк	1 б.
5. Углерод, чугун, легирование.....	1 б. × 3 = 3 б.
6. Амальгамы	1 б.
Всего	20 б.

Задание 2. (автор В.А. Емельянов).

1. Масса смеси составит $3,5 \cdot 10^6 \cdot 0,584 = 2044000$ г или 2044 кг. Пропана в смеси $0,58 \cdot 2044 = 1185,5$ кг или $1185,5/44 = 26,94$ кмоль. Бутана в смеси $0,42 \cdot 2044 = 858,5$ кг или $858,5/58 = 14,80$ кмоль. Мольное отношение пропан/бутан составляет 1,82, общее количество атомов в цистерне газовева $(26,94 \cdot 11 + 14,80 \cdot 14) \cdot 10^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 3,03 \cdot 10^{29}$ шт. Объем газообразной смеси при н.у. равен $(26,94 + 14,80) \cdot 10^3 \cdot 22,4 = 935 \cdot 10^3$ л или 935 м^3 , что в $935/3,5 = 267$ раз больше объема жидкости.



3. При сгорании всей смеси, содержащейся в газовева, выделится $26,94 \cdot 10^3 \cdot 2043,8 + 14,80 \cdot 10^3 \cdot 2656,8 = (55060 + 39321) \cdot 10^3$ кДж = $94,4 \cdot 10^6$ кДж тепла. Для этой смеси критической является температура, при которой плотности насыщенного пара и жидкости становятся одинаковыми, и граница между ними исчезает.

4. Масса бензина (октана) $3,5 \cdot 10^6 \cdot 0,703 = 2460500$ г или 2460,5 кг. Его количество $2460,5/114 = 21,58$ кмоль. Теплота сгорания: $\text{C}_8\text{H}_{18} + 12,5\text{O}_2 = 8\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ ($\Delta rQ^0 = 8 \cdot 393,5 + 9 \cdot 241,8 - 249,9 = 5074,3$ кДж/моль). Количество тепла, которое выделится при сгорании всего бензина $21,58 \cdot 10^3 \cdot 5074,3 = 109,5 \cdot 10^6$ кДж. Получается, что приобретать пропан-бутановую смесь выгоднее в $94,4 \cdot 10^6 / 3 : 109,5 \cdot 10^6 / 5 = 1,44$ раза.

5. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ (3-метилгептан) – **8** монохлорпроизводных; а) $(\text{CH}_3)_3\text{C-C}(\text{CH}_3)_3$ (2,2,3,3-тетраметилбутан) – **1**; б) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ (4-метилгептан) – **5**. Оптически активные изомеры октана :3-метилгептан, 2,3-диметилгексан, 2,4-диметилгексан, 3,4-диметилгексан, 2,2,3-триметилпентан.

Система оценивания:

1. Мольное отношение компонентов смеси	2 б.
Количество атомов в газовева, объем смеси при н.у.....	1 б. × 2 = 2 б.
2. Уравнения реакций и тепловые эффекты.....	1 б. × (2+2) = 4 б.
3. Расчет количества тепла при сгорании всей смеси	2 б.
Смысл критической температуры.....	1 б.
4. Уравнение реакции горения октана, теплота сгорания, общее кол-во тепла.....	1 б. × 3 = 3 б.
Отношение стоимости топлива.....	1 б.
5. Названия изомеров с <i>тип</i> и <i>тах</i> кол-вом производных.....	1 б. × 2 = 2 б.
Кол-во монохлорпроизводных у 4-метилгептана	0,5 б.
Названия изомеров, обладающих оптич. активностью.....	0,5 б. × 5 = 2,5 б.

Задание 3. (автор К.А. Коваленко).

Задача решается путём заполнения таблицы в ходе логических рассуждений. Логика примерно следующая (в скобках — соответствующие пункты условия задачи, жирным выделены характеристики, заносимые по итогам рассуждений в таблицу):

1. По условию, в **первом** стаканчике содержится соль **натрия** (I). Из (XII) следует, что во **втором** стаканчике находится **зелёный** раствор и из (XIII), что его концентрация **0,001 М**. Какого цвета раствор в первом стаканчике? Он не может быть ни фиолетовым, ни бесцветным, так как эти растворы располагаются рядом (III). Это также не может быть и раствор голубого цвета, так как в растворе голубого цвета содержится соль меди (II). Тогда в **первом** стаканчике раствор **жёлто-коричневого** цвета, причем его объём **100 мл** (VI). Какой же анион в первом растворе жёлто-коричневого цвета объёмом 100 мл? Это не сульфат, потому что сульфат в одном стаканчике с хромом (IV). И не перманганат, потому что перманганат окрашивает раствор в фиолетовый цвет (XV). И не **хлорид**, который располагается в **третьем** стаканчике (VIII). И не нитрат, потому что объём раствора нитрата 200 мл (XIV). Следовательно, в **первом** стаканчике — **триодид**.

Из (IX) следует, что объём **второго** раствора **150 мл**. Какой же катион содержится во втором, зелёном, растворе объёмом 150 мл с концентрацией 0,001 М? Это не натрий - он в первом растворе (I). Не медь - она в растворе голубого цвета (II). Не ртуть — она в растворе с концентрацией 0,0025 М (XI). Не калий — объём раствора, содержащего калий, 160 мл (VII). Значит во **втором** растворе соль хрома или более точно **сульфат хрома(III)** $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (IV).

Фиолетовый раствор не может быть третьим, поскольку в нём содержится перманганат, а не хлорид (XV). Фиолетовый раствор не может быть и пятым, потому что справа от него есть ещё раствор (III). Следовательно, **четвёртый** раствор **фиолетовый**, и содержит **перманганат** (XIII).

Тогда **пятый** раствор **бесцветный** (III), а в **третьем** стаканчике раствор **голубого** цвета, содержащий **медь** (II). Для **пятого** раствора остаётся только **нитрат** в качестве аниона, а из (XIV) следует, что его объём **200 мл**.

В каком же из стаканчиков раствор соли **калия** объёмом **160 мл** (VII)? Он может быть только в **четвёртом** стаканчике, а значит, в **пятом** стаканчике раствор соли **ртути** с концентрацией **0,0025 М** (XI), а в **третьем** — раствор объёмом **250 мл** с концентрацией **0,004 М** (X).

По условию (V) раствор с концентрацией 0,03 М находится либо в первом, либо в третьем стаканчике, но мы уже определили, что в третьем стаканчике раствор с концентрацией 0,004 М. Значит, концентрация раствора в **первом** стаканчике **0,03 М**.

Итак, раствор с неизвестной концентрацией находится в **четвёртом** стаканчике. И ещё мы пока не установили точную формулу соли в пятом растворе: это может быть $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

Используя свои химические знания можно было разгадать эту головоломку быстрее. В первую очередь здесь помогли бы знания цветов растворов: NaI_3 — жёлто-коричневый, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ — зелёный, CuCl_2 — голубой (для меди известен также хлорид CuCl , однако он белого цвета и нерастворим в воде), KMnO_4 — фиолетовый (разбавленные растворы имеют красный или розовый цвет), растворы нитратов ртути бесцветны.

2. Сначала Дима к раствору перманганата калия прилил раствор триодида натрия:



Поскольку в результате реакции раствор стал бесцветным, значит, перманганат калия и триодид натрия содержались в стехиометрических количествах. Тогда $C(\text{KMnO}_4) = 0,03 \text{ М} \cdot 0,1 \text{ л} / 3 \cdot 16 / 0,16 \text{ л} = 0,1 \text{ М}$. То есть, раствор перманганата калия в четвёртом стаканчике самый концентрированный!

Расчёт можно уточнить по массе выпавшего в осадок диоксида марганца. Его количество $1,391 \text{ г} / 87 \text{ г/моль} = 0,016 \text{ моль}$. Ровно столько же перманганата калия содержалось в исходном растворе. Тогда его концентрация $C(\text{KMnO}_4) = 0,016 \text{ моль} / 0,16 \text{ л} = 0,1 \text{ М}$.

Теперь установим, какой из нитратов ртути в пятом растворе. Так как при добавлении к пятому раствору хлорида меди образовался белый осадок, то это мог быть только нитрат ртути (I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ (хлорид ртути (II) HgCl_2 хорошо растворим в воде): $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Подтвердим это расчётом. В реакцию вступил весь нитрат ртути, так как его концентрация меньше, чем у хлорида меди, а реагируют они в любом случае в соотношении 1:1. Тогда количество вещества в осадке равно: $n(\text{осадка}) = 0,0025 \text{ М} \cdot 0,2 \text{ л} = 0,0005 \text{ моль}$. Молярная масса осадка равна $M(\text{осадка}) = 0,236 \text{ г} / 0,0005 \text{ моль} = 472 \text{ г/моль}$, что соответствует хлориду ртути(I) Hg_2Cl_2 .

3. Зная молярные концентрации и формулы солей, вычислим их массовые концентрации: $\omega\% = 100 \cdot m_{в-ва} / m_{р-ра}$, $m_{р-ра} = V_{р-ра(л)} \cdot 1000\rho$, $m_{в-ва} = \nu \cdot M$, $\nu = C \cdot V_{р-ра(л)}$, откуда $\omega = C \cdot M / 10\rho$. Для удобства ответы на п.п. 1-3 сведем в общую таблицу.

Стаканчик	1	2	3	4	5
Катион	Na ⁺	Cr ³⁺	Cu ²⁺	K ⁺	Hg ₂ ²⁺
Анион	I ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	MnO ₄ ⁻	NO ₃ ⁻
Цвет	Жёлто-коричневый	Зелёный	Голубой	Фиолетовый	Бесцветный
Объём	100 мл	150 мл	250 мл	160 мл	200 мл
Концентрация	0,03 М	0,001 М	0,004 М	0,1 М	0,0025 М
Формула соли	NaI ₃	Cr ₂ (SO ₄) ₃	CuCl ₂	KMnO ₄	Hg ₂ (NO ₃) ₂
M, г/моль	403,7	392,2	134,5	158,0	525,2
ω , %	1,211	0,039	0,054	1,58	0,131

4. Если бы Дима смешивал желто-коричневый раствор с голубым, то он наблюдал бы образование осадка смеси I₂ (буро-черный) + CuI (белый). Последний может быть замечен, только если добавлять голубой раствор к желто-коричневому: $2\text{CuCl}_2 + 4\text{NaI}_3 \rightarrow 2\text{CuI} \downarrow + 5\text{I}_2 \downarrow + 4\text{NaCl}$.

При добавлении фиолетового раствора к зеленому будет наблюдаться переход от зеленого цвета к оранжевому: $6\text{KMnO}_4 + 5\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 11\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{MnSO}_4 + 3\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 9\text{H}_2\text{SO}_4$. Если добавлять зеленый раствор к фиолетовому, то на фоне образующегося оранжевого раствора возможно образование бурого осадка: $2\text{KMnO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnO}_2 \downarrow + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$.

Система оценивания:

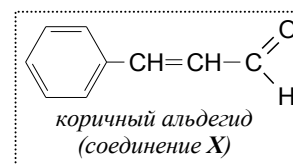
1. Заполнение таблицы с верным отношением 0,5 б. \times 25 = 12,5 б.
 2. Уравнения реакций 1 б. \times 2 = 2 б.
 Определение концентрации KMnO₄ 0,5 б.
 Установление катиона ртути 0,5 б.
 3. Расчет массовых концентраций 0,5 б. \times 5 = 2,5 б.
 4. Уравнения реакций с наблюдениями (при любом порядке сливания) 1 б. \times 2 = 2 б.
- Всего 20 б.

Задание 4. (авторы В.Н. Конев, М.А. Ильин).

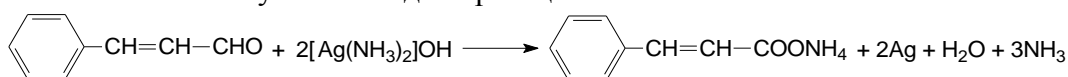
1. Поскольку при сжигании X были получены только углекислый газ и вода, X могло содержать углерод, водород и кислород. Найдем количество образовавшихся при сгорании X веществ: $\nu(\text{CO}_2) = 10,08 / 22,4 = 0,45$ моль; $\nu(\text{H}_2\text{O}) = 3,6 / 18 = 0,2$ моль. Следовательно, количество углерода и водорода, содержащееся в сжигаемой навеске X равно: $\nu(\text{C}) = 0,45$ моль; $\nu(\text{H}) = 0,4$ моль; $\nu(\text{O}) = (6,6 - (0,45 \cdot 12 + 0,4 \cdot 1)) / 16 = 0,05$ моль. Установим простейшую формулу соединения X: C : H : O = 0,45 : 0,4 : 0,05 = 9 : 8 : 1, т.е. C₉H₈O. Поскольку плотность паров соединения X по воздуху не превышает 5, его молярная масса не должна превышать $5 \cdot 29 = 145$ г/моль. Молярная масса вещества, имеющего формулу C₉H₈O (совпадающую с простейшей) равна 132 г/моль, следовательно, соединение X имеет молекулярную формулу C₉H₈O.

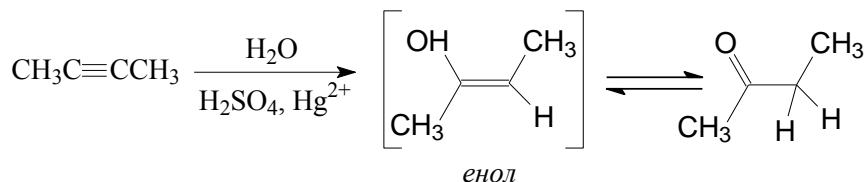
2-3. Поскольку соединение содержит один атом кислорода, оно может быть спиртом, альдегидом, кетоном или простым эфиром. X реагирует с аммиачным раствором оксида серебра(I), при нагревании его с гидроксидом меди(II) наблюдается выпадение красного осадка. Эти реакции указывают на наличие альдегидной группы в составе X (X можно отнести к классу альдегидов).

Т.к. вещество X обесцвечивает бромную воду, оно может содержать в составе молекулы кратные связи (X можно отнести к непредельным соединениям). Поскольку при окислении перманганатом калия образуется бензойная кислота (X можно отнести к ароматическим соединениям), единственным соединением, которое удовлетворяет всем условиям, является 3-фенилпропеналь (коричный альдегид).

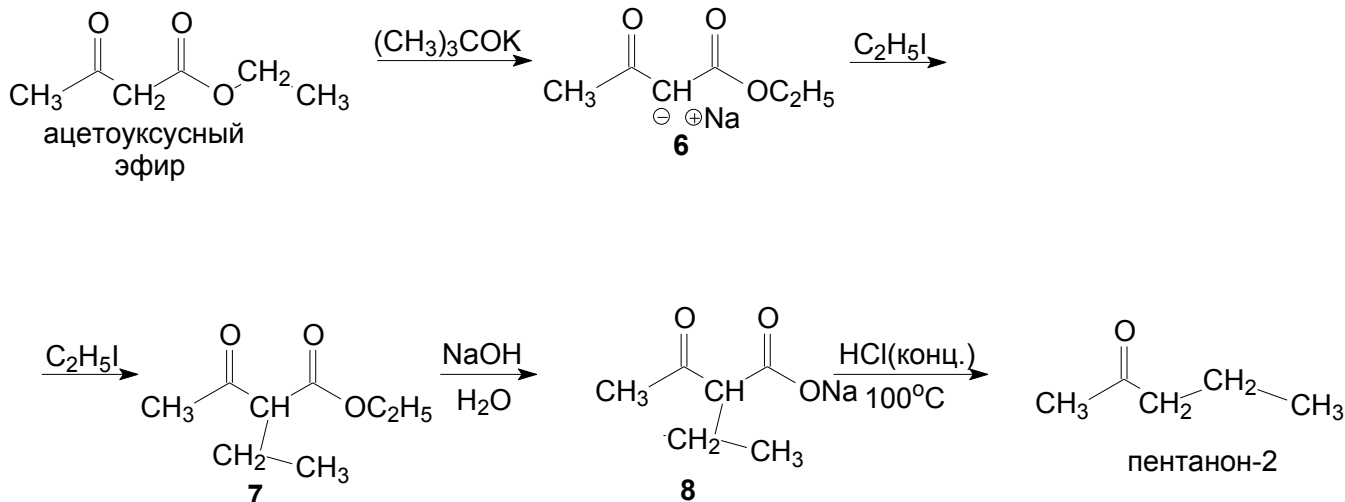


3. Уравнения описанных в условии задачи реакций:

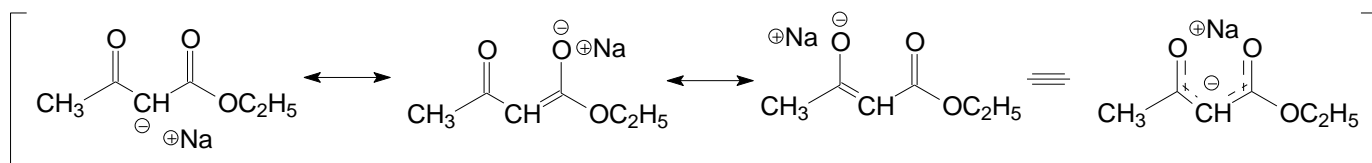




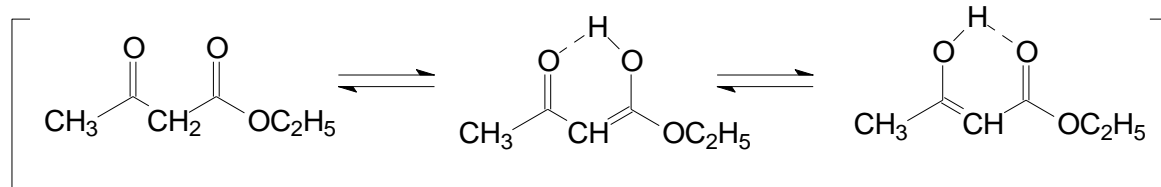
4. Рассмотрим вторую схему превращений.



5. Повышенная стабильность аниона ацетоуксусного эфира связана с "равномерным" распределением отрицательного заряда между кето- и сложноэфирной группами, что можно проиллюстрировать резонансными структурами:



6. Кето-енольную таутомерию для ацетоуксусного эфира можно проиллюстрировать приведенным ниже уравнением.



7. Соотношение концентраций енольной к кетонной формам:

$$\text{в воде: } [\text{енол}] / [\text{кетон}] = 0,06 / 0,94 = 6,4 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{в } n\text{-гексане: } [\text{енол}] / [\text{кетон}] = 0,50 / 0,50 = 1,0.$$

Более полярная кето-форма, стабилизируется в водных растворах посредством образования водородных связей с полярными молекулами воды. Малополярные растворители, такие как *n*-гексан, способствуют енолизации, так как стабилизируют малополярную циклическую енольную форму и дестабилизируют полярную кето-форму. Поэтому доля кето-формы ацетоуксусного эфира при переходе от водного раствора к раствору в *n*-гексане уменьшается.

Система оценивания:

- | | |
|--|-------------------------|
| 1. Структурные формулы 1-5 | 1 балл × 5 = 5 баллов; |
| 2. Уравнение качественной реакции | 1 балл; |
| 3. Структурная формула енольной формы | 1 балл; |
| 4. Структурные формулы 6-8, ацетоуксусного эфира и пентанона-2 | 1 балл × 5 = 5 баллов; |
| 5. Объяснение стабильности (с резонансными структурами) | 3 балла; |
| 6. Уравнение кето-енольной таутомерии ацетоуксусного эфира | 1 балл; |
| 7. Расчет соотношения концентраций енольной к кетонной форм | 0,5 балла × 2 = 1 балл; |
| Объяснение | 3 балла. |
| Итого 20 баллов. | |