Решения задач олимпиады «Высшая проба», 2021 г.,
10 класс, заключительный тур

Задача 1.

Вещество X массой 1,2 г прокалили в токе кислорода в печи обжига. Твердый остаток массой 0,84 г растворили в воде. Полученный раствор имел щелочную реакцию, и для его нейтрализации потребовалось 29,4 г раствора серной кислоты с массовой долей 5%. Отходящие газы из печи обжига пропустили над нагретой медью, после этого было получено 672 мл (н.у.) газа с плотностью по водороду 18. После пропускания этого газа в избыток раствора гидроксида натрия осталось 336 мл газа с плотностью по водороду 14.

1. Определите вещество X. Приведите все необходимые расчеты.
2. Напишите уравнения упомянутых реакций.

Решение

1) Газ с плотностью по водороду 14 имеет соответственно молекулярную массу 28.

Таких газов несколько: CO, C_2H_4, N_2. Так как газ образовался при обжиге, то сам он не горит и не окисляется кислородом, подходит азот.

2) Так как раствор NaOH поглотил ровно половину первоначальной газовой смеси, то можно определить молекулярную массу второго газа.

0,5×28 + 0,5M = 36, отсюда M = 44, что указывает на CO_2 (подтверждается поглощением щелочью)

3) Каждого из газов получено 0,015 моль. Можно предположить, что твердый остаток, полученный при обжиге – оксид и что его тоже получено 0,015 моль. Так как известна его масса, то можно узнать и молекулярную массу: 0,84 : 0,015 = 56, что указывает на CaO.

Можно проверить по нейтрализации: количество серной кислоты составляет как раз 0,015 моль.

4) Исходное вещество таким образом содержит 12×0,015 г C, 28×0,015 г N и 40×0,015 г Ca, что в сумме дает как раз 1,2 г, значит кислорода (или других элементов) вещество не содержит, его формула $CaCN_2$.

4) Исходное вещество таким образом содержит 12×0,015 г C, 28×0,015 г N и 40×0,015 г Ca, что в сумме дает как раз 1,2 г, значит кислорода (или других элементов) вещество не содержит, его формула $CaCN_2$.

5) Реакции:

$2CaCN_2 + 3O_2 = 2CaO + 2CO_2 + 2N_2$,

$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$

$Ca(OH)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2H_2O$

$CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$

Критерии оценивания

Азот с обоснованием выбора	**2 балла**	(без обоснования 1 балл)
Мол. масса второго газа, расчет	**2 балла**	
CO_2	**1 балл**	(если расчета нет, а CO_2 есть, то всего 1 балл за него)
Определение кальция, при наличии расчета (любым способом)	**3 балла**	без расчета не оценивается (ноль) проверка по серной кислоте не обязательна (отдельно не оценивается)
Определение $CaCN_2$ при наличии любого расчета	**3 балла**	без расчета 1 балл
Реакции обжиг **2 балла**, остальные по 1 баллу (**3 балла**)	**5 баллов**	Если реакцию забыли уравнять, за нее ставится половина предусмотренной оценки
Всего	**16**	

Задача 2.

Студенту выдали для исследования смесь двух твердых солей А и Б массой 15,265 г.

Предварительно было известно, что обе соли представляют собой кристаллогидраты, одна из них содержит 36,18% кристаллизационной воды (четыре молекулы H_2O), а другая — 15,95% воды (две молекулы H_2O) и 52,59% металла.

Студент растворил смесь солей в воде, и разделил полученный прозрачный раствор на 4 равные порции (3 для проведения опытов и 1 запасная). При добавлении к одной из порций избытка раствора нитрата серебра выпало 5,02 г белого творожистого осадка, не растворимого в кислотах, но растворимого в водном растворе аммиака, при этом в полученном растворе обнаруживался только один вид анионов.

Во вторую порцию раствора он пропускал газообразный сероводород, при этом был получен темный осадок массой 1,88 г.

К третьей порции раствора был добавлен избыток раствора сульфида аммония, при этом выпал черный осадок.

1. Определите соли А и Б и массу каждой соли в смеси.

2. Определите массу осадка, полученного при добавлении сульфида аммония к порции раствора. Почему массы осадков, полученных при добавлении сульфида аммония и при пропускании сероводорода, различаются?

Приведите необходимые расчеты и рассуждения.

Решение

1) Выпадение осадка с нитратом серебра указывает на то, что выданные соли — хлориды, или одна из солей хлорид, а другая нитрат (так как после добавления нитрата и осаждения хлорида в растворе есть только один вид анионов).

2) Определим соль А:

$72 : (M_1 + 72) = 0{,}3618$, отсюда $M_1 = 127$, предполагая, что это хлорид, получаем $FeCl_2$, соль А = $FeCl_2\ 4H_2O$. Предположение, что это нитрат, разумных результатов не дает.

3) Определим соль Б:

$36 : (M_2 + 36) = 0{,}1595$, отсюда $M_2 = 189{,}7$. Перебор всех возможных нитратов и хлоридов дает несколько вариантов, однако с учетом массовой доли металла остается только $SnCl_2\ 2H_2O$.

4) Массу каждой соли в смеси можно найти из массы AgCl, которая равна 5,02 г из четверти раствора, составила бы 20,08 г из всего раствора, т.е. 0,14 моль AgCl. Суммарное количество солей в смеси 0,07 моль (так как в каждой из них два хлорид-иона).

Пусть x = кол-во моль хлорида железа

$199x + 225{,}7(0{,}07 - x) = 15{,}265$; $x = 0{,}02$, это количество $FeCl_2\ 4H_2O$ в смеси, и это составляет 3,98 г. Соответственно количество $SnCl_2\ 2H_2O$ 0,05 моль, что составляет 11,285 г.

Массу каждой соли можно найти также из массы выпавшего сульфида, однако приведенный выше способ никаких знаний о сульфидах не требует.

5) При пропускании сероводорода в осадок выпадает только сульфид олова, а сульфид железа не выпадает, так как в реакции образуется HCl, а сульфид железа растворим в разбавленных кислотах. Поэтому массы осадков, полученных в двух случаях, различаются.

Действительно, масса осадка, выпавшего в первом случае, соответствует 0,05 моль SnS (если не забыть ее умножить на четыре)

6) Определим массу осадка, которая выпадет при прибавлении сульфида аммония. Масса SnS останется без изменений. Масса 0,02 моль FeS составит 1,76 г. Для порции раствора 1,76 : 4 = 0,44 г. Суммарная масса 1,88 + 0,44 = 2,32 г.

Критерии оценивания

Определение $FeCl_2\ 4H_2O$ (при наличии расчета)	**4 балла**
Определение $SnCl_2\ 4H_2O$ (при наличии расчета)	**4 балла**
Массы солей в смеси, вычисленные либо по массе AgCl либо по массе сульфида	**5 баллов**
Суммарная масса осадка сульфида	**5 баллов**
Объяснение различий в массе осадков	**4 балла**
Всего	**22**

Задача 3.

Вещество X, широко известный медицинский препарат, имеет следующий элементный состав: 60% C, 4,44% H и 35,56% O и молекулярную массу менее 200. Синтез X можно осуществить из бензола в несколько стадий. Ниже приведены реагенты и условия, которые требуются на каждой стадии, но в произвольном порядке, не соответствующем реальной последовательности реакций.

1. а) NaOH, CO_2, 180°C, б) HCl. 2. $(CH_3)_2CHBr$, $AlBr_3$ 3. $(CH_3CO)_2O$, H_2SO_4. 4. а) O_2, 100°C; б) 60°C, разб. H_2SO_4.

В реакции, приведенной под номером 4, помимо основного продукта, образуется вещество с брутто-формулой C_3H_6O.

1. Определите вещество X
2. Расставьте стадии его получения в правильном порядке
3. Укажите продукты, которые получаются на каждой стадии (в виде структурных формул или названий).

Решение:

1. Определение брутто-формулы:

Пусть формула вещества $C_xH_yO_z$

$$x:y:z = \frac{60}{12}:\frac{4.44}{1}+\frac{35.56}{16} = 5:4.44:2.225 = 9:8:4$$

Формула — $C_9H_8O_4$. Так как молекулярная масса должна быть меньше 200, это истинная формула.

Тот факт, что вещество получается из бензола и используется как медицинский препарат и приведенные стадии указывают на ацетилсалициловую кислоту.

2. Стадии в правильном порядке

1) $(CH_3)_2CHBr$, $AlBr_3$ (№2)
2) а) O_2, 100°C; б) 60°C, разб. H_2SO_4 (№ 4)
3) а) NaOH, CO_2, 180°C, б) HCl, реакция Кольбе-Шмитта (№ 1)
4) $(CH_3CO)_2O$, H_2SO_4. (№ 3)

3. Промежуточные продукты

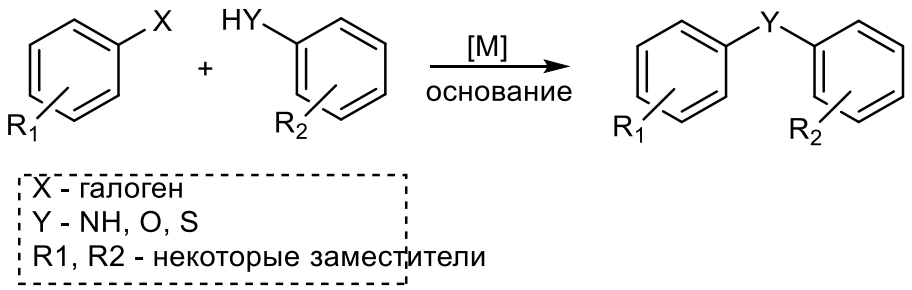
1) Изопропилбензол (кумол)
2) а) $C_6H_5C(CH_3)_2OOH$, б) фенол, ацетон
3) а) $C_6H_5(ONa)COONa$, б) салициловая кислота
4) Ацетилсалициловая кислота

Критерии оценивания:

Брутто формула, расчет	**1 балл**	
Вещество X	**3 балла**	Если нет расчета брутто-формулы или хотя бы проверки, то 2 балла
Правильный порядок стадий	**4 балла**	
Продукты: основные - кумол, фенол, салициловая кислота	по 3 балла, **всего 9**	
Гидропероксид кумола, $C_6H_5(ONa)COONa$, ацетон	по 1 баллу, **всего 3**	HBr, NaCl, уксусная кислота дополнительно не оценивается
Всего	**20**	

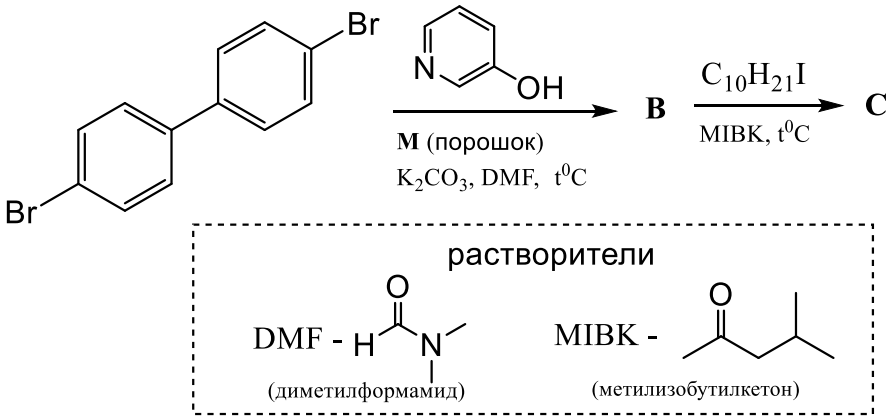
Задача 4.

Реакции ароматического нуклеофильного замещения, разработанные Фрицем Ульманом и Ирмой Голдберг на основе металла M и его соединений, широко используются в тонком органическом синтезе. Ниже представленна схема одной из таких реакций, так называемая конденсация Ульмана.

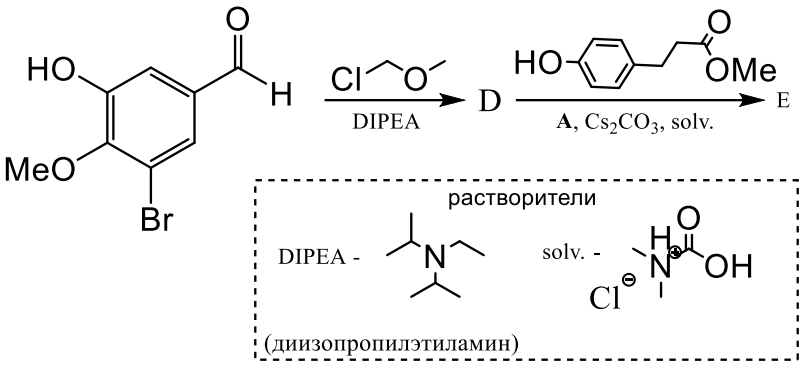


[**M**] чаще всего либо непосредственно красный порошок металла **M**, либо какое-то легкодоступное его соединение, например белый йодид **A** (с массовой долей иода 66.63%).

В 2019 году группой учёных из Института органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН была синтезирована группа веществ, проявляющих хорошую антисептическую и антибактериальную активность. Продукты были получены всего в две стадии, одной из которых и была конденсация Ульмана. Ниже приведена схема синтеза одного из продуктов.

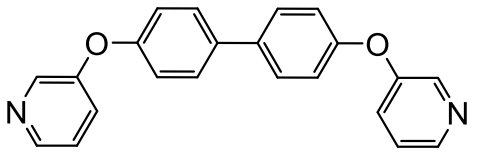
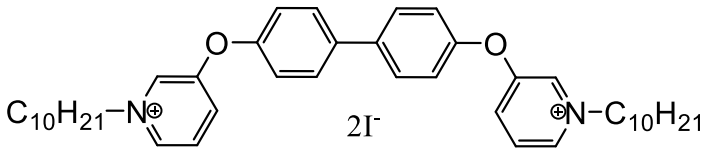
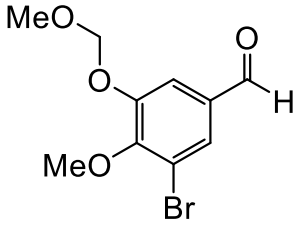
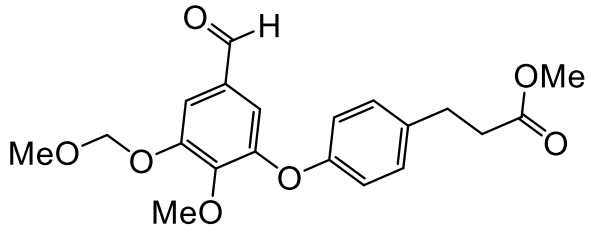


Тогда же группой учёных из Северной Кореи был опубликован полный синтез сильного природного антиоксиданта – Giffonin H, ключевой стадией которого опять же стала конденсация Ульмана. Ниже представлен фрагмент этого синтеза.



1. Определите металл **M** (подтвердите расчётом), а также соединения **A** – **E**. Изобразите их структурные формулы.
2. Напишите уравнение реакции получения **A**.
3. Как называется реакция получения соединения **C** из **B**?
4. Какую роль играют карбонаты калия и цезия в реакциях получения **B** и **E** соответственно? Какое из этих соединений предпочтительнее использовать для этой роли?

***Решение*:**
1. Исходя их массовой доли йода в йодиде M(M) = 63.55 г/моль, а также из красного цвета металла, получаем, что M = Cu, а соответственно A – CuI.

M - Cu	**A** - CuI
B – 	**C** – 
D – 	**E** – 

2. Стандартные реакции получения йодида меди:
$2Cu^{2+} + 4I^{-} = 2CuI + I_2$
$2Cu + I_2 = 2CuI$ (в органическом растворителе)
Другие адекватные реакции получения йодида меди годятся тоже.

3. Кватернизация аминов (реакция кватернизации), главное, чтобы было слово кватернизация.

4. Карбонаты калия и цезия играют роль основания, которое, как можно увидеть из общей схемы реакции Ульмана, необходимо при проведении реакции. Предпочтительнее использовать, конечно, карбонат цезия ввиду его повышенной растворимости в органических растворителях по сравнению с карбонатом калия.
Ответ, связанный с силами основания не засчитывается, так как в органических растворителях их pK_b довольно близкая.

***Критерии оценивания*:**

Пункт	Описание	Макс.балл
1	По 1 баллу за соединения **M** и **A** По 3 балла за соединения **B - E**	**14 баллов**
2	2 балла за адекватное уравнение реакции (можно в ионной можно в молекулярной форме)	**2 балла**
3	2 балла за упоминание термина кватернизация	**2 балла**
4	1 балл за идею о роли оснований 3 балла за идею о лучшей растворимости карбоната цезия в органике	**4 балла**
Сумма		**22 балла**

Задача 5.

Определение содержания олова в некоторых сплавах проводят по следующей методике. Навеску сплава помещают в колбу и растворяют в концентрированной серной кислоте. После полного растворения в колбу прибавляют воду и соляную кислоту, а затем вносят избыток металлического алюминия в виде стружки. По окончании реакции содержимое колбы кипятят до растворения всех твердых компонентов. Далее в раствор добавляют несколько кусочков мрамора и раствор крахмала и проводят титрование раствором иода до появления слабого синего окрашивания.

1. Напишите уравнения упомянутых реакций.
2. Для чего служит алюминий? Что будет, если пропустить эту стадию, и проводить титрование сразу после растворения сплава?
3. Для чего нужны кусочки мрамора (и почему нельзя вместо них использовать мел)?
4. Навеску сплава массой 0,2 г титровали раствором, приготовленным растворением 6,35 г иода в 1000 мл воды, содержащей 40,0 г иодида калия. На титрование сплава затрачено 16,0 мл раствора иода. Определите массовую долю олова в исследуемом сплаве.
5. Для чего в растворе иода нужен иодид калия?

Решение:

$Sn + 2H_2SO_4 = SnSO_4 + SO_2 + 2H_2O$ (реакция 1)

(окисление до +4 оценивается так же, частично окисление идет до +4 в любом случае, иначе алюминий был бы не нужен)

$3Sn^{4+} + 2Al = 3Sn^{2+} + 2Al^{3+}$ (реакция 2)

(допустимы любые формы существования Sn(IV), Sn(II) и Al(III), или реакция в ионном виде)

$Sn^{2+} + I_2 + 2HCl = Sn^{4+} + 2HI$ (реакция 3)

(также допустимы любые формы существования Sn(IV), Sn(II), а также реакция в ионном виде. Иод, написанный в виде KI_3 и в виде I_2 оценивается одинаково)

2. Алюминий служит для того, чтобы восстановить Sn(IV), который мог образоваться в концентрированной серной кислоте, до Sn(II). Если эту стадию пропустить, то результат будет занижен, так как Sn(IV) с иодом не взаимодействует.
3. Так как мы имеем дело с окислительно-восстановительным титрованием и в системе присутствуют вещества, которые легко окисляются, контакт с кислородом воздуха может исказить результаты анализа. Мрамор, представляющий собой карбонат кальция, взаимодействует с соляной кислотой с выделением CO_2, причем мрамор растворяется медленно, в отличие от мела. Постоянное выделение CO_2 в процессе титрования защищает раствор от контакта с кислородом.
4. Концентрация раствора иода 0,025 моль/л. В 16 мл содержится 0,0004 моль иода. По уравнению реакции (3) это соответствует 0,0004 моль (столько же) олова, т.е. 0,0475 г. Так как навеска сплава составила 0,2 г, содержание олова в % равно 23,75%.
5. Иодид калия образует комплекс с иодом KI_3, это повышает растворимость иода в воде (в чистом виде он растворим плохо), уменьшает летучесть иода (так как улетучивание

иода из раствора —источник ошибок в йодометрии) и повышает его устойчивость в растворенном состоянии (предотвращает реакцию диспропорционирования).

Критерии оценивания:

Реакции	по 2 балла, **всего 6**	Если не расставлены коэффициенты, то 1 балл. См. комментарии, написанные под реакциями.
Роль кипячения с алюминием	**3 балла**	
Роль мрамора	**2 балла**	
Расчет	**6 баллов**	
Роль иодида калия	**3 балла**	Если есть 2 пункта из трех перечисленных
Всего	**20**	