

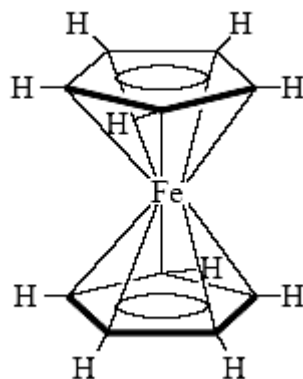
**Муниципальный этап Всероссийской олимпиады школьников по химии
2015-2016уч.г.
11 класс.
Время выполнения заданий - 5 часов.**

1. В 1951 году английский студент Т. Кили и его научный руководитель П. Посон пытались синтезировать новый углеводород — дициклопентадиенил. Неожиданно они получили совершенно новое, исключительно устойчивое жёлто-оранжевое кристаллическое соединение $X(C_5H_5)_2$. Только спустя год была установлена структура полученного соединения: атом X расположен посередине между двумя симметричными пятичленными кольцами. Пятичленные кольца в молекуле свободно вращаются вокруг оси, соединяющей центры колец. Такой тип структуры получил название «сэндвичевый» (пятичленные кольца — куски хлеба, а атом X — начинка). Сейчас это вещество и подобные ему соединения уже нашли разнообразное применение в химической технологии, в качестве компонентов лекарственных средств, светочувствительных материалов, красителей, жидких кристаллов.

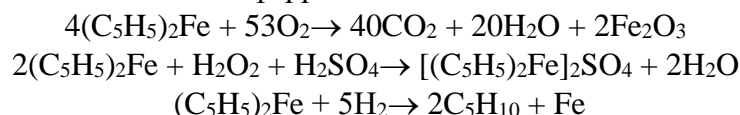
Вычислите относительную атомную массу элемента X , если при сгорании 9,3018 г вещества $X(C_5H_5)_2$ образуется 3,9923 г твердого оксида X_2O_3 . Назовите элемент X и напишите уравнение реакции горения вещества $X(C_5H_5)_2$. Из-за сходства реакционной способности с бензолом для обозначения соединения $X(C_5H_5)_2$ использована звуковая аналогия с английским названием бензола (benzene). Как называется соединение $X(C_5H_5)_2$ и какова его графическая формула? В сернокислых растворах вещество $X(C_5H_5)_2$ легко окисляется перекисью водорода с образованием сине-зеленого раствора соли, в которой однозарядный катион имеет тот же состав, что и исходное желто-оранжевое вещество. В присутствии никелевого катализатора вещество $X(C_5H_5)_2$ взаимодействует с водородом и образуются простое и сложное вещества. Составьте уравнения реакций, характеризующих свойства вещества $X(C_5H_5)_2$.

Решение:

1. На основании состава молекул веществ устанавливается молярное соотношение веществ в реакции горения $X(C_5H_5)_2$: моль оксида X_2O_3 образуется из двух моль $X(C_5H_5)_2$, что используется при составлении пропорции.
2. Поскольку данные задачи приводятся с точностью до десяти тысячных, то молярная масса двух групп C_5H_5 равна $2 \cdot 65,0947 = 130,1894$ г/моль.
3. При использовании данных задачи составляется пропорция:
из 9,3018 г вещества $X(C_5H_5)_2$ образуется 3,9923 г вещества X_2O_3 ,
из $2(A_x + 130,1894)$ г вещества $X(C_5H_5)_2$ образуется $(2A_x + 47,9982)$ г вещества X_2O_3
где A_x - относительная атомная масса элемента X .
В соответствии с пропорцией составляется уравнение:
$$9,3018 \cdot (2A_x + 47,9982) = 3,9923 \cdot 2(A_x + 130,1894)$$
решение которого дает возможность найти $A_x = 55,8471$.
4. Следовательно, элемент X - это железо Fe , а вещество $X(C_5H_5)_2$ - это $Fe(C_5H_5)_2$ (*ферроцен*)
5. Название соединения $Fe(C_5H_5)_2$ – *ферроцен*, а его графическая формула:



6. Уравнения горения и окисления ферроцена:



Система оценивания:

1. Определение мольного соотношения веществ – 1 балл.
2. Расчет относительной атомной массы элемента X - 2 балла.
3. Определение названия ферроцена и изображение его графической формулы – 1 балл.
4. За составление уравнений химических реакций по 2 балла - всего $2 \times 3 = 6$ баллов.

Всего: 10 баллов

2. В гомологическом ряду алифатических спиртов теплота сгорания увеличивается на 655 кДж на каждый моль CH_2 -групп. При сгорании 32,4 г этанола выделилось 1014,3 кДж теплоты. Составьте термохимическое уравнение реакции горения этанола. Рассчитайте тепловой эффект сгорания 32,4 г смеси спиртов, состоящей из метанола и *n*-пропанола с равными массовыми долями. Каковы массовые доли *n*-бутанола и *n*-гексанола в смеси спиртов, если известно, что при сгорании 32,4 г смеси *n*-бутанола и *n*-гексанола выделилось 1234,6 кДж?

Решение:

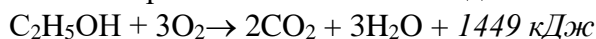
1. Рассчитываем количество вещества этанола:

$$\nu(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{m}{M} = \frac{32,4}{46} = 0,70 \text{ моль,}$$

следовательно, теплота сгорания этанола составляет:

$$Q(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{1014,3}{0,7} = 1449 \text{ кДж/моль,}$$

а термохимическое уравнение горения этанола имеет вид:



2. На основании гомологической зависимости теплот сгорания спиртов рассчитываем теплоты сгорания метанола и *n*-пропанола:

$$Q(\text{CH}_3\text{OH}) = 1449 - 655 = 794 \text{ кДж/моль}$$

$$Q(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}) = 1449 + 655 = 2104 \text{ кДж/моль}$$

3. Зная массу каждого спирта в смеси определяем суммарный тепловой эффект сгорания смеси:

$$\nu(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{m}{M} = \frac{16,2}{32} = 0,51 \text{ моль, } Q(\text{CH}_3\text{OH}) = 794 \times 0,51 = 404,9 \text{ кДж}$$

$$\nu(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}) = \frac{m}{M} = \frac{16,2}{60} = 0,27 \text{ моль, } Q(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}) = 2104 \times 0,27 = 568,1 \text{ кДж}$$

$$Q(\text{смеси } \text{CH}_3\text{OH и } \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}) = 404,9 + 568,1 = 973 \text{ кДж}$$

4. Рассчитаем теплоты сгорания *n*-бутанола и *n*-гексанола:

$$Q(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) = 794 + 655 \times 3 = 2759 \text{ кДж/моль}$$

$$Q(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}) = 794 + 655 \times 5 = 4069 \text{ кДж/моль}$$

5. Найдем количество веществ *n*-бутанола и *n*-гексанола в смеси:

если $\nu(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) = x$ моль, $\nu(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}) = y$ моль, тогда составляется система уравнений:

$$\begin{cases} 74x + 102y = 32,4 \\ 2759x + 4069y = 1234,6 \end{cases}$$

решением которой являются $x=0,3$ и $y=0,1$.

Следовательно, массовые доли *n*-бутанола и *n*-гексанола в смеси:

$$\omega(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) = \frac{\nu(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) \cdot M(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH})}{m_{\text{смеси}}} = \frac{0,3 \cdot 74}{32,4} = 0,685 \text{ или } 68,5\%$$

$$\omega(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}) = \frac{\nu(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}) \cdot M(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH})}{m_{\text{смеси}}} = \frac{0,1 \cdot 102}{32,4} = 0,315 \text{ или } 31,5\%.$$

Система оценивания:

1. Определение теплот сгорания каждого спирта по 1 баллу - всего $1 \times 5 = 5$ баллов.
2. Термохимическое уравнение реакции горения этанола – 1 балл.
3. Расчет теплоты сгорания смеси метанола и *n*-пропанола - 2 балла.
4. Расчет массовых долей *n*-бутанола и *n*-гексанола в смеси – 2 балла.

Всего: 10 баллов

3. Минеральный пигмент **A** с глубокой древности применяют в живописи в качестве белил. При нагревании 3,000 г пигмента **A** образуется три оксида: твердый (2,6340 г), жидкий (0,1062 г) и газообразный (0,2598 г), причем жидкий и газообразный оксиды образуются в эквимолярном соотношении, а масса продуктов реакции разложения измерена при температуре 25 °С и давлении 1 атм. Установите формулу пигмента **A** и напишите уравнение реакции его разложения. Старинные картины, написанные на основе таких белил темнеют после длительного пребывания в помещениях в результате взаимодействия с газом **B**. Один из методов реставрации состоит в обработке потемневших участков жидкостью **B**. Почему краска темнеет со временем и почему снова становится белой при реставрации? Соединение **Г**, образованное входящим в состав пигмента **A** металлом, с органической кислотой **Д** имеет «съедобное» название и широко использовался в древнеримской кулинарии как подсластитель. Однако в настоящее время установлено, что сам металл и все его соединения весьма ядовиты. Определите вещества **B**, **В**, **Г** и **Д**, составьте уравнения всех описанных в задаче реакций.

Решение:

1. Наиболее вероятным жидким при температуре 25 °С и давлении 1 атм. оксидом, образующимся при разложении пигмента **A**, является вода:

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{M} = \frac{0,1062}{18} = 0,0059 \text{ моль}$$

Учитывая эквимолярное соотношение жидкого и газообразного оксидов определим молярную массу газообразного оксида:

$$M(\text{газа}) = \frac{m}{\nu} = \frac{0,2598}{0,0059} = 44,03 \text{ г/моль}$$

Наиболее вероятный оксид с такой молярной массой - CO_2 . Тогда пигмент **A** является гидроксокарбонатом двухвалентного металла, разлагающимся по уравнению:



Во всех других вариантах состава пигмента **A** либо нарушается условие эквимольности соотношения воды и углекислого газа, либо твердым остатком после разложения не является оксид.

Определим молярные массы твердого оксида и металла:

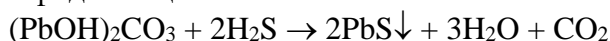
$$v(\text{MO}) = 2v(\text{H}_2\text{O}) = 0,0118 \text{ моль}, \quad M(\text{MO}) = \frac{m}{v} = \frac{2,6340}{0,0118} = 223,22 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{M}) = 223,22 - 16,0 = 207,22 \text{ г/моль}$$

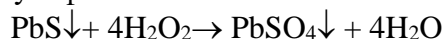
Следовательно, металл – это свинец **Pb**, а пигмент **A** является гидроксокарбонатом свинца $(\text{PbOH})_2\text{CO}_3$ («**свинцовые белила**»), термическое разложение которого соответствует уравнению:



2. Свинцовые белила взаимодействуют с сероводородом (вещество **B**), при этом образуется черный сульфид свинца:



3. Жидкостью **B** является пероксид водорода, при обработке которым черный сульфид свинца окисляется в белый сульфат:



4. Свинец с уксусной кислотой (вещество **D**) образует ацетат свинца (вещество **Г**), трехводный кристаллогидрат которого $(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ образует прозрачные сладкие на вкус кристаллы и называется «**свинцовый сахар**».

Следовательно, вещество **A** - $(\text{PbOH})_2\text{CO}_3$

вещество **B** - H_2S

вещество **B** - H_2O_2

вещество **Г** - $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

вещество **D** - CH_3COOH

Система оценивания:

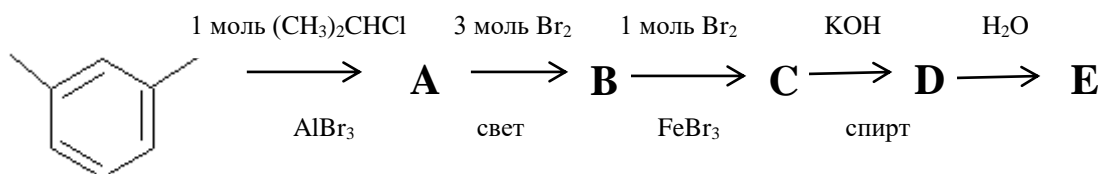
1. Определение формулы пигмента **A** - 3 балла.

2. За каждое уравнение по 1 баллу – всего $1 \times 3 = 3$ балла.

3. За определение формул веществ **B**, **B**, **Г** и **D** по 1 баллу – всего $1 \times 4 = 4$ балла

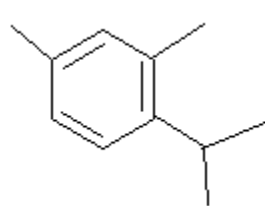
Всего: 10 баллов

4. Расшифруйте схему превращений. Вещества **A** – **E** - основные продукты реакций.

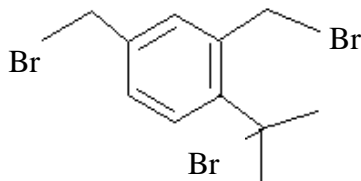


Решение:

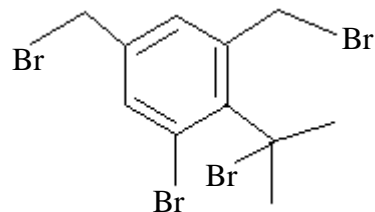
Основными определяющими факторами выбора того или иного продукта при замещении являлись: типы заместителей (ориентация) и их размеры (стерический фактор). Возможны альтернативные варианты решения при наличии строгого обоснования.



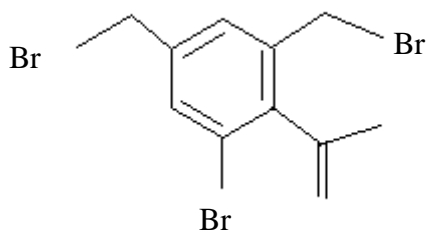
A



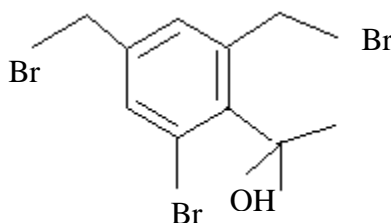
B



C

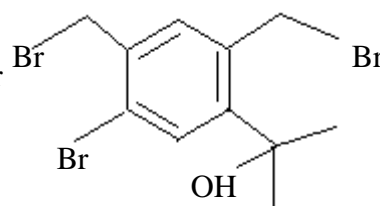
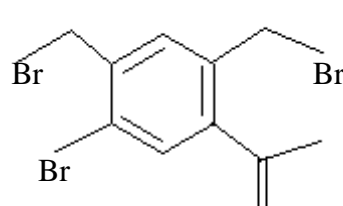
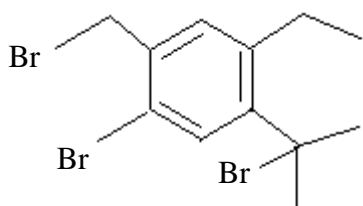


D



E

Допустим вариант соединения **C**, и, соответственно **D** и **E**:



Система оценивания:

За каждое уравнение реакции – 2 балла.

Всего: 10 баллов

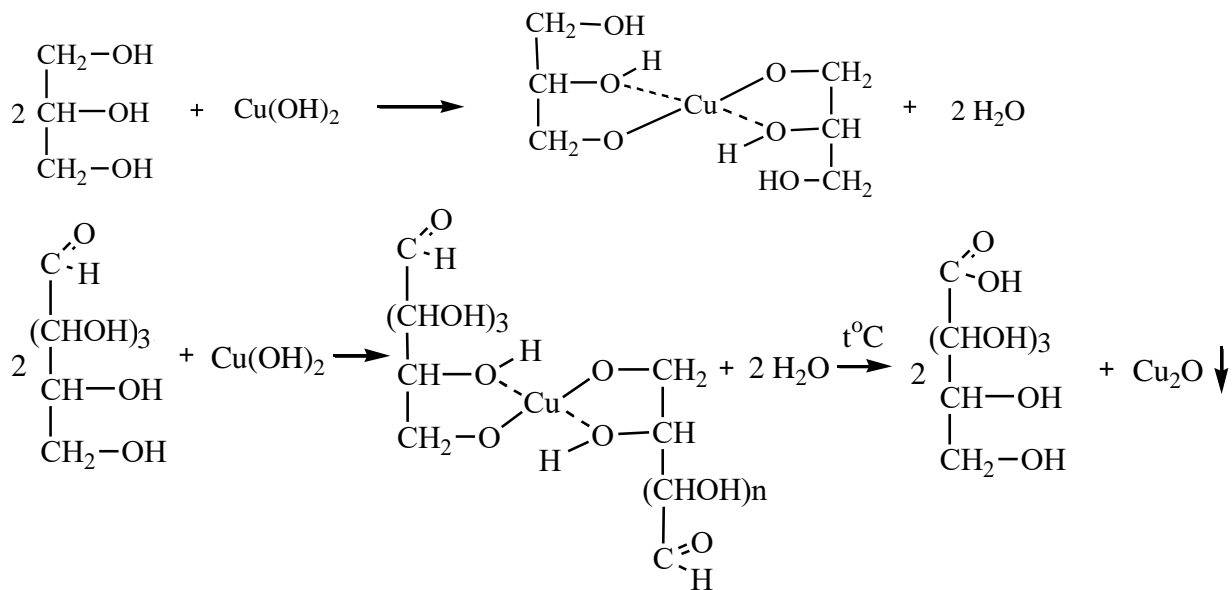
5. В пяти пробирках находятся ацетальдегид, водный раствор глюкозы, водный раствор уксусной кислоты, глицерин и хлороформ. Используя только безводные гидроксид натрия и сульфат меди(II), определите, что находится в каждой пробирке. Опишите наблюдаемые явления и составьте уравнения химических реакций.

Решение:

1. Прибавим последовательно сульфат меди(II) и избыток гидроксида натрия ко всем веществам. С уксусной кислотой и хлороформом реакций идти не будет, но в водном растворе уксусной кислоты сульфат меди(II) растворится с образованием голубого раствора.
2. В пробирке с ацетальдегидом при нагревании образуется оранжевый осадок оксида меди(I).
3. В пробирках с глицерином и глюкозой получится темно-синий раствор. При нагревании раствора глюкозы с добавленными реагентами образуется осадок оксида меди(I).

4. Оставшееся вещество - хлороформ.

5. Уравнения химических реакций:



Система оценивания:

1. Описание поэтапного решения задачи - 6 баллов.
2. За каждое уравнение по 1 баллу – всего $1 \times 4 = 4$ балла.

Всего: 10 баллов

Максимальный балл за все задачи: 50 баллов