

Пермский край
2022-2023 учебный год
ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ
МУНИЦИПАЛЬНЫЙ ЭТАП
11 КЛАСС

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ТУР

Решения и критерии оценивания

Представлен один из возможных вариантов решения задач

Общее максимальное количество баллов за задания олимпиады – 50 баллов.

Задача № 1

При взаимодействии раствора соли **A** и нитрата серебра образуется белый осадок, значит в состав соли **A** входит хлорид-ион. Также мы можем посчитать, что массовая доля хлорид иона составляет $100 - 24,69 - 45,44 = 29,87\%$, а молярная масса хлорид-ионов в молекуле соли составит 71 г/моль, поскольку металл **X** двухвалентный. Таким образом, молярная масса соли **A** равна

$$\frac{M(Cl)}{\omega(Cl)} = \frac{71}{0,2987} = 237,7 \text{ г/моль.}$$

Установим металл **X** через его массовую долю в соли

$$M(X) = M(\text{соли}) \cdot \omega(X) = 237,7 \cdot 0,2469 = 58,7 \text{ г/моль,}$$

что соответствует никелю. Таким образом, металл **X** – никель.

На бинарное соединение **Y** остается 108 г/моль. Соли могут существовать как в безводной форме, так и в виде кристаллогидратов, как, например, медный купорос. Оставшаяся масса в составе соли **A** соответствует 6 молекулам воды, так что формула соли **A** – $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **Y** – H_2O .

При добавлении раствора концентрированного аммиака к раствору хлорида никеля (II) образуется растворимое комплексное соединение с катионом $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$.

Составим соотношение молярных масс составляющих частиц вещества **B** для разных **X**:

Формула	Мсоединения B , г/моль	Мза вычетом массы Ni, г/моль	Мза вычетом массы Ni, NH ₃ , г/моль	Ммасса кислотного остатка, г/моль
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)]^{2+}$	32,45	-26,25	-43,25	–
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	64,9	6,2	-27,8	–
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$	97,35	38,65	-12,35	–
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	129,8	71,1	3,1	1,55
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	162,25	103,55	18,55	9,275
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	194,7	136	34	17

Единственным имеющим смысл вариантом является случай, когда образуется гидроксид гексаамминникеля (II). Таким образом, соединение **B** – $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$.

Составим аналогичную таблицу для соединения **В**:

Формула	Мсоединения В , г/моль	М за вычетом массы Ni, г/моль	М за вычетом массы Ni, NH ₃ , г/моль	М масса кислотного остатка, г/моль
[Ni(NH ₃) ²⁺	38,6	-20,1	-37,1	
[Ni(NH ₃) ₂] ²⁺	77,2	18,5	-15,5	
[Ni(NH ₃) ₃] ²⁺	115,9	57,2	6,2	
[Ni(NH ₃) ₄] ²⁺	154,5	95,8	27,8	13,9
[Ni(NH ₃) ₅] ²⁺	193,1	134,4	49,4	24,7
[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	231,7	173	71	35,5

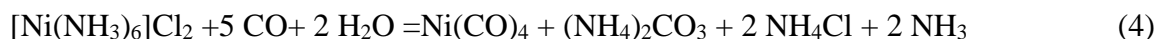
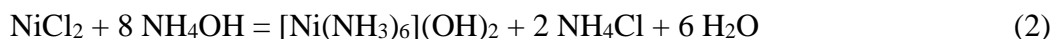
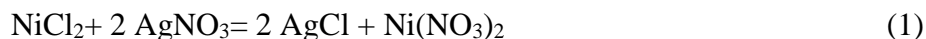
Единственным имеющим смысл вариантом является случай, когда образуется хлорид гексаамминникеля (II). Таким образом, соединение В – [Ni(NH₃)₆]Cl₂.

При взаимодействии хлорида гексаамминникеля (II) и угарного газа образуется карбонил никеля состава Ni(CO)_х.

Составим таблицу с массовой долей металла в веществе **Г** для разных **Х**:

Формула Г	ω (Ni)
Ni(CO)	0,6770
Ni(CO) ₂	0,5117
Ni(CO) ₃	0,4113
Ni(CO) ₄	0,3439
Ni(CO) ₅	0,2954

Под условие задачи подходит Ni(CO)₄, таким образом, соединение Г – Ni(CO)₄.

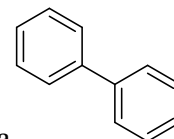


Разбалловка

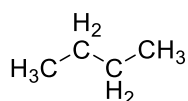
Установление металла Х и соединения У (без расчётов по 0,1 б.)	2 x 0,5б. = 1 б.
Установление формул соединений А–Г (без расчётов по 0,1 б.)	4 x 1б. = 4 б.
Написание уравнений реакций (1)–(5)	5 x 1б. = 5 б.
ИТОГО	10 б.

Задача № 2

Для получения этилбензола требуется взять бромбензол и этилбромид в качестве исходных соединений. Под действием натрия в качестве основного продукта будем получать этилбензол.



Однако в качестве побочных возможно образование дифенила и бутана



Очистка производится достаточно просто. Целевой этилбензол является жидкостью, бутан – газ, дифенил – кристаллическое соединение (температура плавления 70,5°C).


Таким образом, бутан улетит, а от дифенила можно будет очистить перегонкой (температура кипения этилбензола 136°C, дифенила 254–255°C) или фильтрованием.

Массовая доля углерода в соединении А 85,71%, что соответствует соединению с простейшей формулой C₈H₂.

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) = 85,71 : 14,29 \Rightarrow n(\text{C}) : n(\text{H}) = \frac{85,71}{12} : \frac{14,29}{1} = 7,14 : 14,29 = 1 : 2$$

В условиях данной задачи это, вероятнее всего, алкен. Из бромбензола мы его получить не можем, остается только изопропилбромид. При отщеплении бромоводорода от изопропилбензола мы не сможем получить циклопропан, значит остается только пропен.

Таким образом, вещество **А** – пропен $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{CH}_2$.

Токсичная жидкость со специфическим сладковатым запахом **Б** – бензол , поскольку среди иных потенциальных продуктов жидкости отсутствуют.

Вещество В также является алкеном согласно массовой доле углерода, также это подтверждается его способностью взаимодействовать с этиловым спиртом.

Таким образом, **В** – изобутилен $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_2}{\text{C}}=\text{CH}_3$.

В соединении Г есть только 1 атом кислорода, который берется из молекулы этанола, значит мы можем установить его молярную массу:

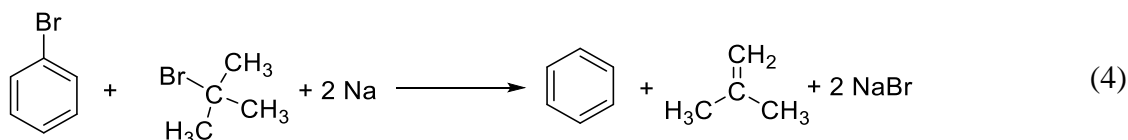
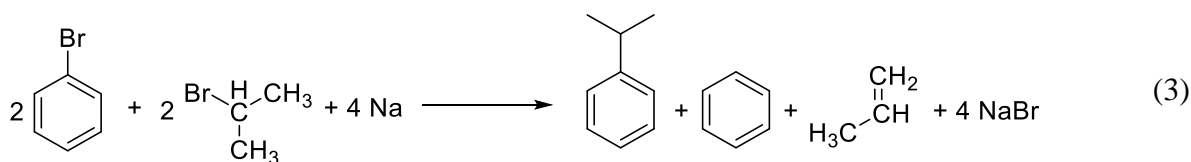
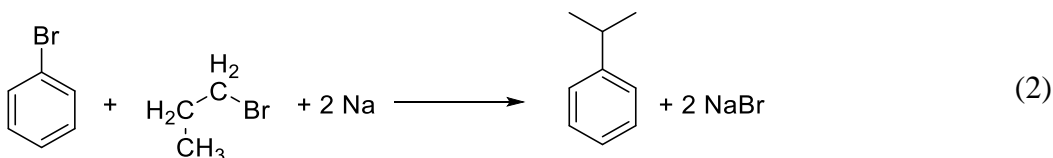
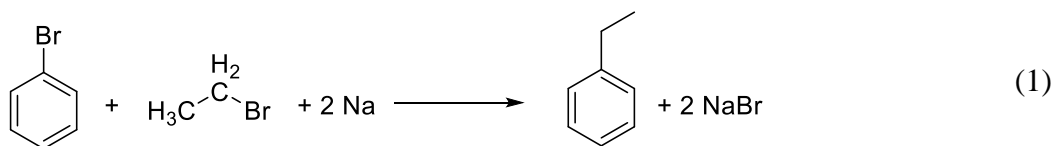
$$M(\text{Г}) = \frac{16,00}{0,1569} = 102 \text{ г/моль.}$$

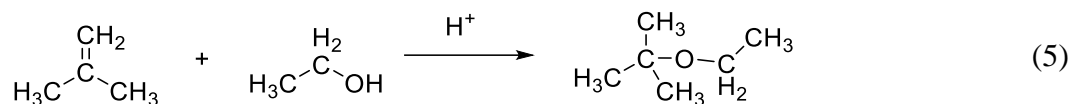
Молярная масса этанола составляет 46 г/моль, изобутилена 56 г/моль, значит вещество Г является продуктом присоединения этанола к изобутилену.

Таким образом, **Г** – третбутилэтиловый эфир .

С помощью массовой доли элемента А можно установить формулу вещества Б. Поскольку массовая доля элемента А велика, можем предположить, что оставшаяся масса приходится на какой-то легкий элемент, например, водород.

Уравнения реакций:





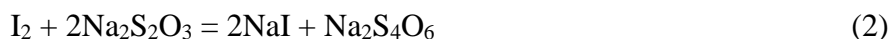
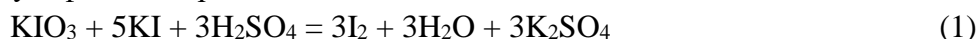
Считается, что одним из промежуточных продуктов является соединение состава $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}$, которое выступает в роли сильного основания, поэтому для вторичных алкилгалогенидов параллельно протекает реакция элиминирования, для третичных же реакция элиминирования является более выгодным направлением протекания реакции.

Разбалловка

Установление побочных продуктов реакции (1)	2 x 0,5 б. = 1 б.
Предложение способа очистки от побочных продуктов (1)	0,5 б.
Установление структурных формул соединений А–Г	4 x 0,5б. = 2 б.
Написание уравнений реакций (1)–(5). Для реакции (3) минус 0,25 б. за каждый отсутствующий побочный продукт	5 x 1б. = 5 б.
Объяснение образования алкенов	1,5 б.
ИТОГО	10 б.

Задача № 3

Начнем с уравнений реакций. Судя по наличию темно-желтой окраски раствора, получаемого после первой реакции, основным продуктом является йод, который далее вступает во взаимодействие с тиосульфатом натрия.



$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,001 \text{ моль/л} \cdot 0,012 \text{ л} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль.}$$

Из уравнений реакций (1) и (2) мы видим, что из 1 моль KIO_3 образуется 3 моль йода, а 1 моль йода взаимодействует с 2 моль тиосульфата натрия. Таким образом, на 1 моль иодата калия приходится 6 моль тиосульфата натрия, значит количество йодата калия в пробе составляет $2 \cdot 10^{-6}$ моль, что дает

$$m(\text{KIO}_3) = n(\text{KIO}_3) \cdot M(\text{KIO}_3) = 2 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot 214 \text{ г/моль} = 0,000428 \text{ г.}$$

Теперь найдем массовую долю иодата калия в навеске:

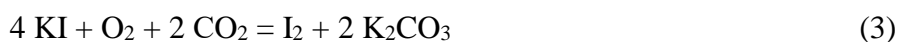
$$\omega(\text{KIO}_3) \cdot 100\% = \frac{m(\text{KIO}_3)}{m(\text{навески})} \cdot 100\% = \frac{0,000428}{10} \cdot 100\% = 0,00428\%.$$

Полученное значение соответствует содержанию 0,00428 г иодата калия в 100 г пищевой соли, пересчитаем содержание на 1 т:

$$\begin{array}{l} \text{в } 100 \text{ г содержится } 0,00428 \text{ г иодата калия} \\ \text{в } 1 \text{ т} = 1\,000\,000 \text{ г содержится } X \text{ г иодата калия} \\ X = 42,8 \text{ г/т.} \end{array}$$

Видно, что полученный результат попадает в допустимый диапазон.

Иодид калия является неустойчивым соединением и может окисляться кислородом воздуха и улетучиваться из смеси.



В то время как йодат калия является более устойчивым соединением.

Разбалловка

Написание уравнений реакций (1) и (2)	2 x 26. = 4 б.
Расчет массовой доли йодида калия в навеске	2 б.
Оценка попадания массовой доли в заданный диапазон.	1 б.
Написание ответа про устойчивость йодата калия по сравнению с йодидом калия	1 б.
Приведение уравнения реакции (3) или аналогичного, которое указывает на неустойчивость йодида калия во время хранения поваренной соли	2 б.
ИТОГО	10 б.

Задача № 4

Установим структуру соединения **I**. Массовая доля углерода в соединении **I** 85,71%, что соответствует соединению с простейшей формулой C_6H_{12} .

$$n(\text{C}):n(\text{H}) = \frac{85,71}{12} : \frac{14,29}{1} = 7,1425 : 14,29 = 1 : 2.$$

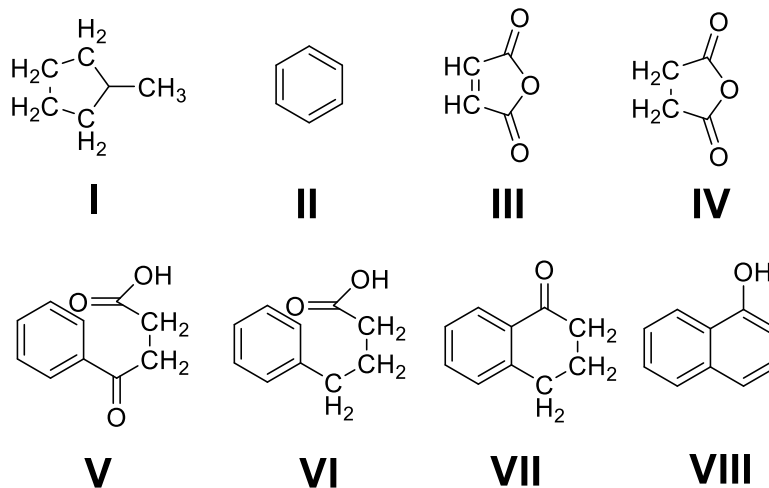
В условиях данной задачи это вряд ли алкен, поскольку соединение не обесцвечивает бромную воду. Значит, это циклоалкан.

Теперь посмотрим на соединение **II**. Массовая доля углерода в соединении **II** 92,31%, что соответствует соединению с простейшей формулой C_6H_6 .

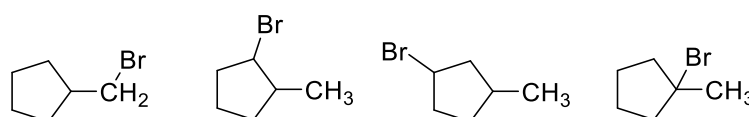
$$n(\text{C}):n(\text{H}) = \frac{92,31}{12} : \frac{7,69}{1} = 7,69 : 7,69 = 1 : 1.$$

Судя по дальнейшим превращениям (окисление на ванадиевом катализаторе, реакция электрофильного замещения) и сохранению окраски бромной воды, его можно отнести к классу аренов. Из аренов под простейшую формулу C_6H_6 подходит только бензол. Таким образом, в соединении **I** 6 атомов углерода. Тогда формула соединения **I** – C_6H_{12} . По литературным данным, циклопропан нельзя рассматривать как устойчивое соединение, также он будет присоединять бром, что противоречит условию задачи. Производные циклобутана и циклогексана не подходят по количеству монозамещенных продуктов бромирования. Остается только метилциклопентан.

Тогда получается следующая расшифровка цепочки превращений:



Продукты бромирования метилциклопентана.

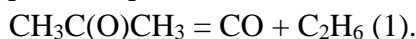


Разбалловка

Написание формул соединений I–VIII	8 x 1б. = 8 б.
Изображение монозамещенных продуктов бромирования метилциклопентана	4 x 0,5б. = 2 б.
ИТОГО	10 б.

Задача № 5

Исходя из условий задачи очевидно, что вещество А – угарный газ CO, а вещество В – этан, что легко понять по уравнению реакции разложения:



Так как в момент установления равновесия в реакционной массе находится равные количества А и В, значит они образуются в эквимолекулярном количестве.

Рассчитаем константу равновесия реакции (1) при температуре 450°C. Так как объем реакционного сосуда постоянен, то для расчета константы можно использовать не молярные концентрации, а количества веществ:

$$K = \frac{[\text{CO}]_p \cdot [\text{C}_2\text{H}_6]_p}{[\text{ацетон}]_p} = \frac{0,36 \cdot 0,36}{0,20} = 0,648$$

При температуре 500°C константы равновесия будет равна $0,648 \cdot 243 = 157,464$.

Переходим к расчету равновесных концентраций при 500°C. При повышении температуры равновесие будет смещать в сторону продуктов реакции, поэтому примем, что прореагирует x моль ацетона и образуется соответственно x моль угарного газа и x моль этана:

Вещество	Было		Стало
Ацетон	0,20	– x	0,20– x
Угарный газ	0,36	+ x	0,36+ x
Этан	0,36	+ x	0,36+ x

Соответственно:

$$K' = \frac{[A]_p \cdot [B]_p}{[X]_p} = \frac{(0,36 + x) \cdot (0,36 + x)}{(0,200 - x)} = 157,464 = \frac{(x^2 + 0,72x + 0,1296)}{(0,2 - x)}$$

При решении квадратного уравнения получаем, что $x_1 = 0,198$ моль и $x_2 = -158,382$ моль. Второй корень не удовлетворяет условиям задачи.

Рассчитываем молярные концентрации в момент установления равновесия:

$$[\text{CH}_3\text{C(O)CH}_3] = \frac{0,20 - 0,198}{2} = 0,001 \text{ моль/л}$$

$$[\text{CO}] = [\text{C}_2\text{H}_6] = \frac{0,36 + 0,198}{2} = 0,279 \text{ моль/л}$$

Разбалловка

Определение веществ А и В	2 x 1 б = 2 б
Расчет константы равновесия при температуре 450°C	3 б
Составление выражения для поиска равновесных концентраций	1 б
Расчет равновесных концентраций соединений ацетона, А и В	4 б
ИТОГО	10 б