

**Авторские решения и критерии оценивания работ
заключительного этапа
Открытой химической олимпиады 2016/2017 учебного года**

Заключительный этап. 11 класс. Вариант 1. Решения и критерии оценивания.

Задание № 1. Решение.

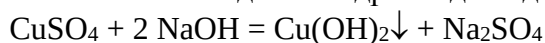
Определение состава растворов.

Голубой раствор «яд» содержит соль меди. CuSO_4 (вариант). **1 балл**

Раствор с надписью «едкое» это щёлочь. NaOH (вариант). **1 балл**

Сладкий раствор – раствор углевода. Возможные варианты: глюкоза, фруктоза, сахароза.
1 балл

Опыт № 1. Осаждение гидроксида меди.



Голубой синий **1 балл**

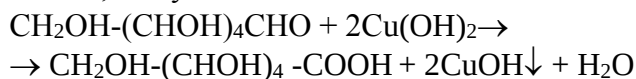
Опыт № 2. Реакции между раствором щёлочи и углеводом не происходит.

Опыт № 3. Углеводы практически нейтральные соединения, поэтому заместить серную кислоту в сульфате меди не могут.

Опыт № 4. Углеводы – многоатомные спирты и с гидроксидом меди образуют растворимый комплекс фиолетового (ярко-синего) цвета (написание структуры комплекса не обязательно).

1 балл

Дальнейшие изменения с раствором при нагревании указывают на протекание окислительно-восстановительной реакции с участием гидроксида меди и альдегидной группы углевода. Это значит, что углевод – глюкоза.



глюконовая к-та жёлтый **1 балл**

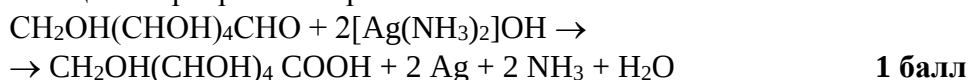
Смешение синего цвета и жёлтого даёт зелёный цвет в начале реакции, в растворе есть синий сульфат меди и жёлтый гидроксид меди (I).

Гидроксид одновалентной меди постепенно теряет воду:



жёлтый красный

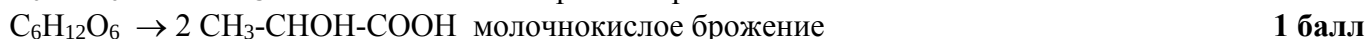
Реакция «серебряного зеркала»:



1 балл

Принимается вариант с оксидом серебра.

Реакции брожения глюкозы (указание типа фермента необязательно).



Принимаются и другие виды брожения. **Всего за реакции брожения максимально даётся 2 балла.**

Итого 10 баллов

Задание № 2. Решение.

Анализируя условия задачи, следует вывод, что бинарное соединение включает натрий, так как реакция с раствором гидроксида натрия увеличивает его количество в растворе. Жидкость Ж – это ртуть, с плотностью гораздо большей плотности железа. Следовательно соединение А – это амальгама ртути и натрия.

2 балла

Рассчитаем количество и массу натрия в образце. При реакции с раствором гидроксида натрия реакция идёт между А и водой с образованием дополнительного количества гидроксида натрия. Общее количество гидроксида натрия в 200 мл конечного раствора щёлочи определяется по результатам титрования.



Количество гидроксида натрия в 200 мл $n = 1,0 \times 0,2 = 0,2$ моль.

В начальном растворе количество гидроксида натрия 0,1 моль.

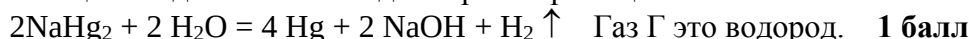
За счёт реакции образовалось 0,1 моль гидроксида натрия.

Следовательно в соединении А 0,1 моль натрия, масса 2,3 грамма.

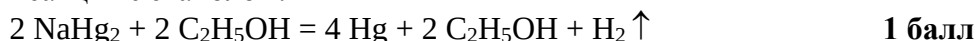
Масса ртути в соединении А равна 40,12 г. Количество ртути в образце $n = 40,12 / 200,6 = 0,2$ моль.

Отношение Na:Hg = 1: 2. Соединение NaHg_2 . **2 балла**

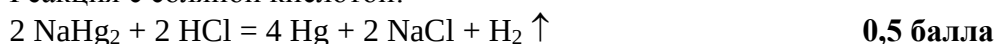
Реакция соединения А с водным раствором щёлочи:



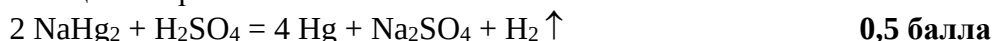
Реакция с этанолом:



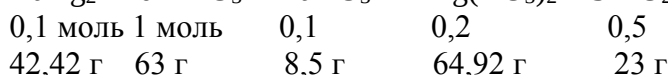
Реакция с соляной кислотой:



Реакция с серной кислотой:



Реакция вещества А с азотной кислотой:



В растворе содержится также избыток азотной кислоты массой 126 г.

Масса раствора $m = 300 + 42,42 - 23 = 319,42$ г. **1 балл**

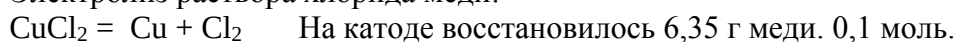
Массовые доли веществ в растворе:

$\omega(\text{NaNO}_3) = 2,66\%$; $\omega(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 20,32\%$; $\omega(\text{HNO}_3) = 39,45\%$; **1 балл**

Итого 10 баллов

Задание № 3. Решение.

Электролиз раствора хлорида меди:



0,1 моль 0,1 0,1 На аноде выделилось 0,1 моль хлора. 2,24 л.

6,35г 7,1г

2 балла

Так как за время электролиза на аноде выделилось 3,36 л хлора, после завершения электролиза хлорида меди начался электролиз хлорида калия.

Объём хлора, выделившегося при электролизе хлорида калия 1,12 л.

Электролиз раствора хлорида калия:



0,1 моль 0,05 0,05 0,1 моль

0,1г 3,55г 5,6 г

2 балла

За время электролиза на аноде выделялся только один газ, значит электролиз закончился при истощении хлорида калия. В растворе будет только гидроксид калия.

1 балл

Масса раствора после электролиза:

$$m = 200 - 6,35 - 7,1 - 0,1 - 3,55 = 182,9 \text{ г}$$

1 балл

$\omega(\text{KOH}) = 3,06 \%$.

1 балл

В растворе объёмом 1л содержится 0,1 моль KOH. $C = 0,1$ моль/л.

KOH сильный электролит.

$\text{KOH} = \text{K}^+ + \text{OH}^-$; Концентрация $C_{\text{OH}^-} = 0,1$ моль/л.

1 балл

$C_{\text{H}^+} \times C_{\text{OH}^-} = 10^{-14}$; $C_{\text{H}^+} = 10^{-13}$; $\text{pH} = 13$.

2 балла

Задание № 4. Решение.

Опыт № 1. Определение теплоёмкости калориметра.

Количество теплоты, поглощённой при растворении хлорида калия

$$Q_1 = 228 \times 5,0 = 1140 \text{ Дж.} \quad K = 1140/1,25 = 912 \text{ Дж/}^\circ\text{C.} \quad \mathbf{1 \text{ балл}}$$

Опыт № 2. Определение удельной теплоты растворения КОН.

$$Q_2 = 912 \times 5,0 = 4560 \text{ Дж.} \quad q_{\text{кон}} = 4560/5,0 = 912 \text{ Дж/г} \quad \mathbf{1 \text{ балл}}$$

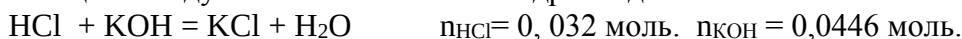
Опыт № 3. Определение теплоты нейтрализации.

$$Q_3 = Q_{\text{раств}} + Q_{\text{нейтр}} = 912 \times 4,5 = 4104 \text{ Дж.}$$

$$Q_{\text{раств.}} = 912 \times 2,5 = 2280 \text{ Дж}$$

$$Q_{\text{нейтр.}} = 4104 - 2280 = 1824 \text{ Дж.} \quad \mathbf{1 \text{ балл}}$$

Реакция между соляной кислотой и гидроксидом калия.



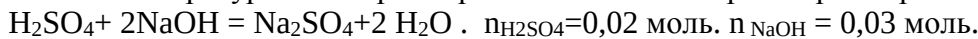
$$0,032 \quad 0,0446 \quad \mathbf{1 \text{ балл}}$$

Недостаток соляной кислоты. Расчет по количеству соляной кислоты.

$$Q_{\text{нейтр.}} = 1824 \text{ Дж.} \quad \text{Мольная теплота нейтрализации равна}$$

$$Q_{\text{моль}} = 1824/0,032 = 57\,000 \text{ Дж/моль} = 57 \text{ кДж/моль.} \quad \mathbf{1 \text{ балл}}$$

Расчёт температуры в калориметре после смешения растворов серной кислоты и гидроксида натрия.



$$1 \text{ моль} \quad 2 \text{ моль} \quad 2 \text{ моль}$$

Избыток серной кислоты. Расчёт по количеству гидроксида натрия.

$$Q = 57\,000 \times 0,03 = 1710 \text{ Дж.} \quad \mathbf{1 \text{ балл}}$$

Температура в калориметре поднимется на Δt

$$\Delta t = 1710/912 = 1,875 \text{ }^\circ\text{C.}$$

$$\text{Температура в калориметре будет равна } 21,875 \text{ }^\circ\text{C.} \quad \mathbf{1 \text{ балл}}$$

Реакция нейтрализации между сильными кислотами и щёлочами есть взаимодействия между ионами H^+ и OH^- .



При повышении температуры равновесие будет смещаться влево, концентрация ионов H^+ увеличиваться, pH уменьшаться. $\mathbf{1 \text{ балл}}$

Процесс растворения есть последовательность двух процессов: эндотермическое разрушение кристаллической решётки и экзотермическая гидратация ионов.

Энергия кристаллической решётки хлорида калия превышает энергию сольватации ионов K^+ и Cl^- .

Эндотермичность процесса.

Энергия кристаллической решётки гидроксида калия меньше энергии сольватации ионов K^+ и OH^- .

Экзотермичность процесса. $\mathbf{1 \text{ балл}}$

Итого 10 баллов

Задание № 5. Решение.

Определение состава молекулы А. Расчёт на 100 г вещества.

$$\omega(\text{C}) = 65,45 \%. \quad 65,45 \text{ г.} \quad n(\text{C}) = 5,45 \text{ моль} \quad \text{C} \quad 9$$

$$\omega(\text{H}) = 6,67 \%. \quad 6,67 \text{ г.} \quad n(\text{H}) = 6,67 \text{ моль} \quad \text{H} \quad 11$$

$$\omega(\text{O}) = 19,39 \%. \quad 19,39 \text{ г.} \quad n(\text{O}) = 1,21 \text{ моль} \quad \text{O} \quad 2$$

$$\omega(\text{N}) = 8,48 \%. \quad 8,48 \text{ г.} \quad n(\text{N}) = 0,605 \text{ моль} \quad \text{N} \quad 1$$

$$\text{Брутто формула соединения А} \quad \text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N.} \quad \mathbf{1 \text{ балл}}$$

Гидролиз под действием щёлочи и кислоты характерен для сложных эфиров. Пара-замещение указывает на двузамещённое ароматическое соединение. Только в таком положении заместителей будет два типа атомов водорода в кольце. Образование двух разных солей при гидролизе щёлочью и кислотой возможно при наличии аминогруппы в эфире. $\mathbf{1 \text{ балл}}$

Определение формулы соли при щёлочном гидролизе.

Молярная масса соли $M = 14/0,0880 = 159$ г/моль. Этой массе отвечает натриевая соль пара-аминобензойной кислоты.

1 балл

Определение формулы соли при кислотном гидролизе.

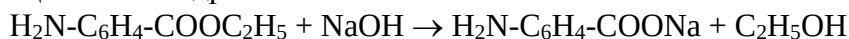
Молярная масса соли $M = 14/0,0807 = 173,5$ г/моль. Этой массе отвечает гидрохлорид пара-аминобензойной кислоты.

1 балл

Следовательно, брутто формуле $C_9H_{11}O_2N$ соответствует этиловый эфир пара-аминобензойной кислоты.

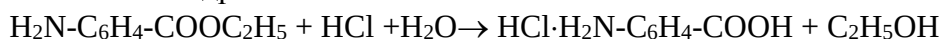
1 балл

Щелочной гидролиз:

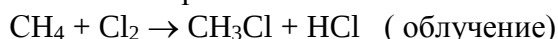


Кислотный гидролиз:

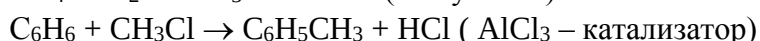
1 балл



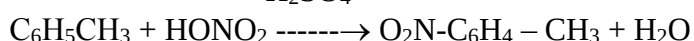
Синтез лекарства А.



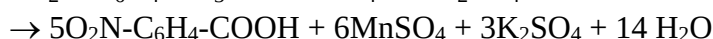
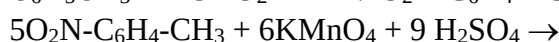
0,5 балла



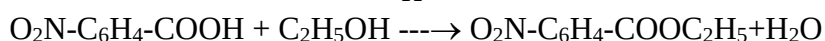
0,5 балла



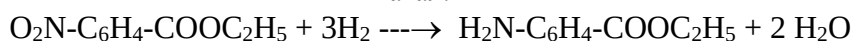
0,5 балла



1 балл



0,5 балла



1 балл

Итого 10 баллов

Задание № 6. Решение.

Молярная масса X равна $117,9 \times 10^{-24} \times 6,022 \times 10^{23} = 71$ г/моль.

1 балл

Реакция второй порции раствора с нитритом магния позволяет определить, что в состав X входит фтор.

Количество нитрита магния в реакции 0,15 моль.

Молярная масса осадка $9,35 : 0,15 = 62,3$ г/моль. Это MgF_2 .

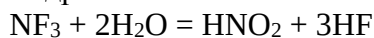
1 балл

Эта же реакция позволяет определить второй элемент в соединении X – азот. Вторая кислота при гидролизе X – азотистая.

Соединение X NF_3 . $M = 71$ г/моль.

1 балл

Гидролиз X:



1 балл

Реакция с раствором аммиака:



Количество аммиака в реакции 1,2 моль.

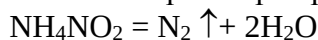
0,3 0,9 1,2 0,3 0,9 Количество веществ. **1 балл**

Реакции с отдельными порциями растворов.

Порция один.

Содержит 0,1 моль нитрита аммония и 0,3 моль фторида аммония.

Кипячение раствора приводит к разложению нитрита аммония:



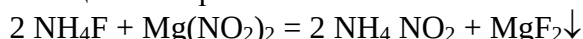
После удаления воды остаются кристаллы фторида аммония, разлагающиеся при прокаливании и вновь сублимирующиеся на холодной поверхности пробирки:



1 балл

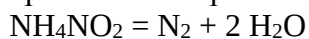
Порция два.

Реакция с нитритом магния:



2	1	2	1
0,3	0,15	0,3	0,15

В растворе остаётся только нитрит аммония. После упаривания при низкой температуре остаются кристаллы нитрита аммония. Прокаливание приводит к их разложению.

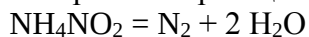


На холодной части пробирки конденсируются капли воды.

1 балл

Порция 3.

В реактор поместили кристаллы, полученные при низкотемпературном упаривании третьей порции раствора. 0,1 моль NH_4NO_2 и 0,3 моль NH_4F . В вакуумированном реакторе при 200°C идут необратимые реакции разложения с образованием газов:



0,1 моль 0,1 0,2



0,3 0,3 0,3

Суммарное количество газов в реакторе 0,9 моль.

Давление в реакторе равно:

$$P = 0,9 \times 8,314 \times 473 / 0,01 = 353927 \text{ Па.}$$

2 балла

При 0°C в реакторе газ будет один азот 0,1 моль.

$$P = 22697 \text{ Па.}$$

Масса конденсированной фазы равна

$$m(\text{NH}_4\text{F}) + m(\text{H}_2\text{O}) = 11,1 + 3,6 = 14,7 \text{ г}$$

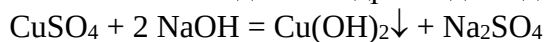
1 балл

Итого 10 баллов

Заключительный этап. 11 класс. Вариант 2. Решения и критерии оценивания.

Задание № 1. Решение.

Опыт № 1. Осаждение гидроксида меди.



Голубой синий

Опыт № 2. Уравнение будет написано после определения формулы исследуемого соединения.



Синий синий раствор

Глицинат меди – комплекс. Структура необязательна.

Опыт № 3. Титрование соляной кислоты исследуемым раствором.

Концентрация соляной кислоты $C_{\text{HCl}} = C_{\text{H}^+} = 0,1$ моль/л ($\text{pH}=1,0$).

В органических соединениях основные свойства определяются наличием аминогруппы.



Так как объём кислоты и объём исследуемого раствора, пошедшего на титрование, равны, то концентрации этих растворов равны $C = 0,1$ моль/л.

Опыт № 4. Титрование раствора щёлочи исследуемым раствором.

Концентрация раствора гидроксида натрия определяется из значения ионного произведения воды.

$K_{\text{ион}} = 10^{-14}$ (моль/л)² $C_{\text{NaOH}} = 0,1$ моль/л ($\text{pH}=13,0$).

В органических соединениях кислотные свойства определяются наличием карбоксильной группы.



Так как объём щёлочи и объём исследуемого раствора, пошедшего на титрование, равны, то концентрации этих растворов равны $C = 0,1$ моль/л.

Молекула исследуемого вещества содержит равное количество amino-и карбоксильных групп.

Концентрация вещества в колбе $C = 0,1$ моль/л.

Количество вещества $n = 0,1 \times 0,2 = 0,02$ моль.

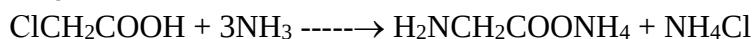
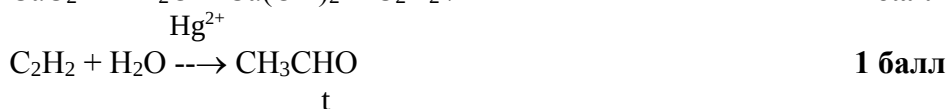
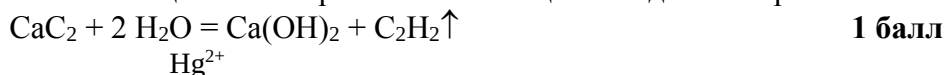
Молярная масса вещества $M = 1,50 / 0,02 = 75$ г/моль.

$M = 16 + 45 + M_{\text{R}} = 75 \quad M_{\text{R}} = 14$.

Исследуемое соединение аминокислота (глицин).

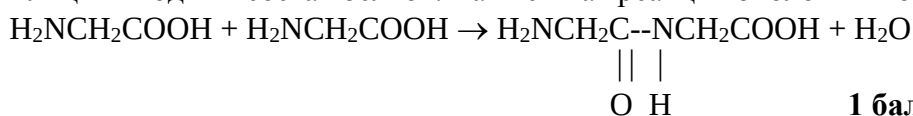


Синтез глицина из неорганических веществ. Один из вариантов.



Реакция проводится с контролем количества соляной кислоты.

Глицин входит в состав белков. Важнейшая реакция биологии – образование пептидной связи.



Итого 10 баллов

Задание № 2. Решение.

Анализируя условия задачи, следует вывод, что бинарное соединение включает натрий, так как реакция А с водой приводит к образованию раствора щёлочи и выделению водорода. Этот вывод подтверждается и расчётом.

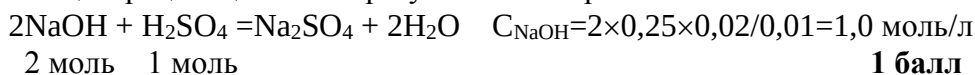


$\begin{matrix} 2 & 2 & 2 & 1 \\ +46\text{г} & & -2\text{ г} & \text{Изменение массы раствора} & +44\text{ г} \\ 0,2 & 0,2 & 0,1 \text{ моль} & \text{Опыт} & +4,4\text{ г} \end{matrix}$

В опыте изменение массы раствора +4,4 г. Следовательно, масса натрия в соединении 4,6 г. Количество $n_{\text{Na}} = 0,2$ моль. Объём выделившегося газа соответствует $n_{\text{H}_2} = 0,1$ моль. (2,24 л).

Это подтверждается и результатами титрования. Расчётная концентрация щёлочи в 200 мл раствора равна $C_{\text{NaOH}} = 0,2/0,2 = 1,0$ моль/л.

Концентрация щёлочи по результатам титрования:

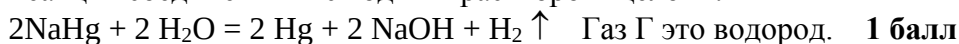


Жидкость Ж – это ртуть, с плотностью гораздо большей плотности серебра. Следовательно соединение А – это амальгама ртути и натрия. 1 балл.

Масса ртути в соединении А равна $44,72 - 4,6 = 40,12$ г. Количество ртути в образце $n = 40,12 / 200,6 = 0,2$ моль.

Отношение $\text{Na}:\text{Hg} = 1:1$. Соединение NaHg . **2 балла**

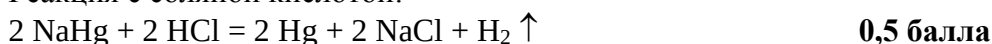
Реакция соединения А с водным раствором щёлочи:



Реакция с этанолом:



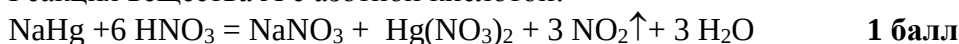
Реакция с соляной кислотой:



Реакция с серной кислотой:



Реакция вещества А с азотной кислотой:



$\begin{matrix} 1 & 6 & 1 & 1 & 3 & 3 \\ 0,2 & 1,2 & 0,2 & 0,2 & 0,6 & 0,6 \text{ моль} \\ & & 17\text{ г} & 64,92\text{ г} & 27,6\text{ г} \end{matrix}$

В исходном растворе азотной кислоты содержится 189 г кислоты, что соответствует 3 моль кислоты. Избыток азотной кислоты составляет $n = 3 - 1,2 = 1,8$ моль. Масса 113,4 г.

Масса раствора $m = 300 + 44,72 - 27,6 = 317,12$ г. **1 балл**

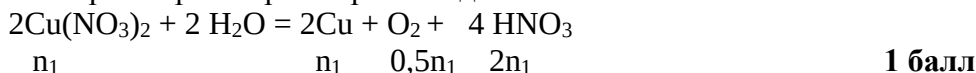
Массовые доли веществ в растворе:

$\omega(\text{NaNO}_3) = 5,36\%$; $\omega(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 20,47\%$; $\omega(\text{HNO}_3) = 35,76\%$; **1 балл**

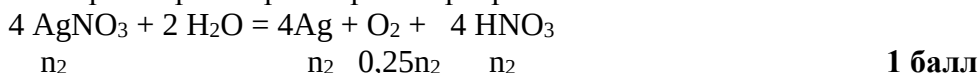
Итого 10 баллов

Задание № 3. Решение.

Электролиз раствора нитрата меди:



Электролиз раствора нитрата серебра:



На катоде выделяются медь и серебро. Электролиз идёт полностью.

$$63,5n_1 + 108n_2 = 23,5 \quad (\text{I}) \quad \mathbf{1 \text{ балл}}$$

На аноде выделяется кислород. Объём 2,8 л. Количество 0,125 моль.

$$0,5n_1 + 0,25n_2 = 0,125 \quad (\text{II}) \quad m_{\text{O}_2} = 4\text{г} \quad \mathbf{1 \text{ балл}}$$

Решая систему уравнений (I),(II) находим:

$$n_1 = 0,2 \text{ mol}, \quad n_2 = 0,1 \text{ mol} \quad \mathbf{1 \text{ балл}}$$

Определение состава молекулы X.

Непоглотившийся щёлочью газ – азот.

$V=1,12$ л. $n=0,05$ моль. $n_N=0,1$ моль. $m_N=1,4$ г.

Поглотившийся щёлочью газ – углекислый.

$V_{CO_2}=21,28-1,12=20,16$ л. $n=0,9$ моль. $m=39,6$ г. $n_C=0,9$ моль. $m_C=10,8$ г

Вода масса 9,9 г. $n=0,55$ моль. $n_H=1,1$ моль. $m_H=1,1$ г.

Суммарная масса этих элементов $\Sigma m=1,4+10,8+1,1=13,3$ г.

Следовательно, в соединение X входит кислород, так как иных элементов в продуктах сжигания не найдено.

$M_O=16,5-13,3=3,2$ г. $n_O=0,2$ моль.

Молярное соотношение элементов равно

$C : H : O : N = 0,9 : 1,1 : 0,2 : 0,1 = 9 : 11 : 2 : 1$

Такое же соотношение числа атомов в молекуле.

Брутто формула соединения X $C_9H_{11}O_2N$.

2 балла

Гидролиз под действием щёлочи и кислоты характерен для сложных эфиров. Пара-замещение, при котором существует два положения атомов водорода в бензольном кольце, указывает на двузамещённое ароматическое соединение. Образование двух разных солей при гидролизе щёлочью и кислотой возможно при наличии аминогруппы в эфире.

Определение формулы соли при щёлочном гидролизе.

Молярная масса соли $M=23/0,1447=159$ г/моль. Этой массе отвечает натриевая соль пара-аминобензойной кислоты.

1 балл

Определение формулы соли при кислотном гидролизе.

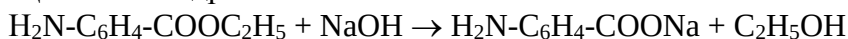
Молярная масса соли $M=32/0,1844=173,5$ г/моль. Этой массе отвечает гидрохлорид пара-аминобензойной кислоты.

1 балл

Следовательно, брутто формуле $C_9H_{11}O_2N$ соответствует этиловый эфир пара-аминобензойной кислоты.

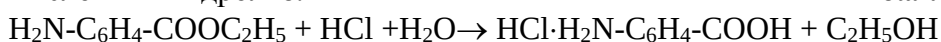
1 балл

Щёлочной гидролиз:

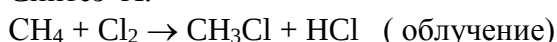


Кислотный гидролиз:

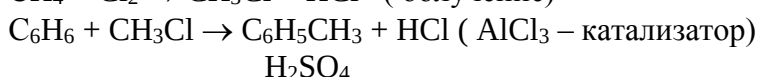
1 балл



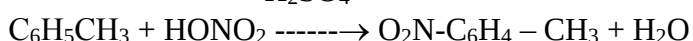
Синтез X.



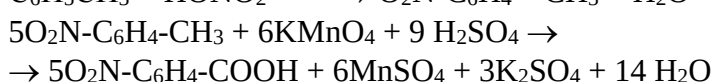
0,5 балла



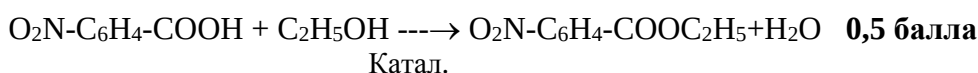
0,5 балла



0,5 балла



1 балл



0,5 балла



1 балл

Итого 10 баллов

Задание № 6. Решение.

Определение молярной массы X.

$M=216,7 \cdot 10^{-24} \times 6,022 \cdot 10^{23} = 130,5$ г/моль.

1 балл

Из последней реакции осаждения сульфата бария следует, что в растворе осталась соляная кислота.

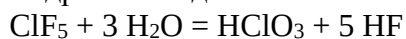
Так как во всех предыдущих реакциях реактивы не содержали хлор, хлор входил в соединение X.

Второй элемент этой же группы может быть только фтор. Другие галогены дают большую

молярную массу. Фтор одновалентен. Соединение X может быть только пентафторидом хлора. ClF_5 . **2 балла**

Степени окисления элементов $\text{Cl}^{+5}\text{F}^{-1}$. **1 балл**

Гидролиз соединения X: $n_x = 0,05 \text{ mol}$

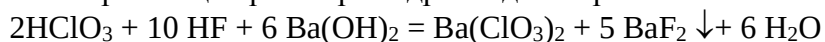


0,05 0,05 0,25 mol

1 балл

При гидролизе степени окисления не меняются. Хлорноватая кислота сильная, плавиковая – относительно слабая.

Нейтрализация раствора гидроксидом бария:



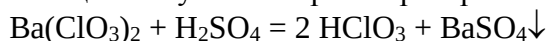
1 балл

0,05 0,25 0,15 0,025 0,125

Гидроксида бария в растворе $855 \times 0,03 = 25,70 \text{ г}$. Количество 0,15 моль.

Масса осадка фторида бария 21,9 г.

Реакция полученного раствора с раствором серной кислоты:

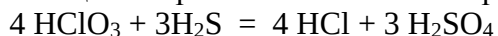


1 балл

0,025 0,025 0,05 0,025

Масса осадка 5,83 г.

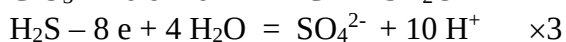
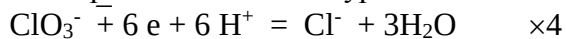
Реакция хлорноватой кислоты с сероводородом: 0,84 л, 0,0375 mol



1 балл

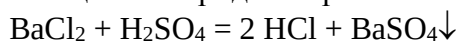
0,05 0,0375 0,05 0,0375

Электронно-ионные полуреакции:



1 балл

Реакция с хлоридом бария:



0,0375 0,0375 0,0375 Масса осадка 8,75 г.

1 балл

Итого 10 баллов