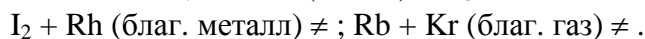
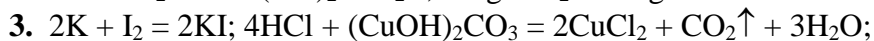
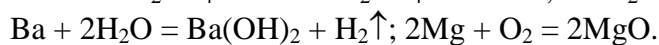
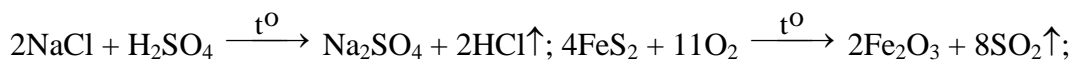
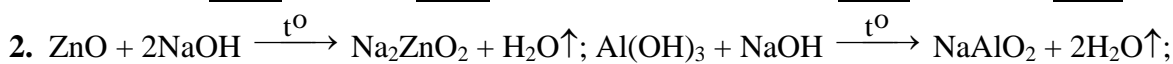
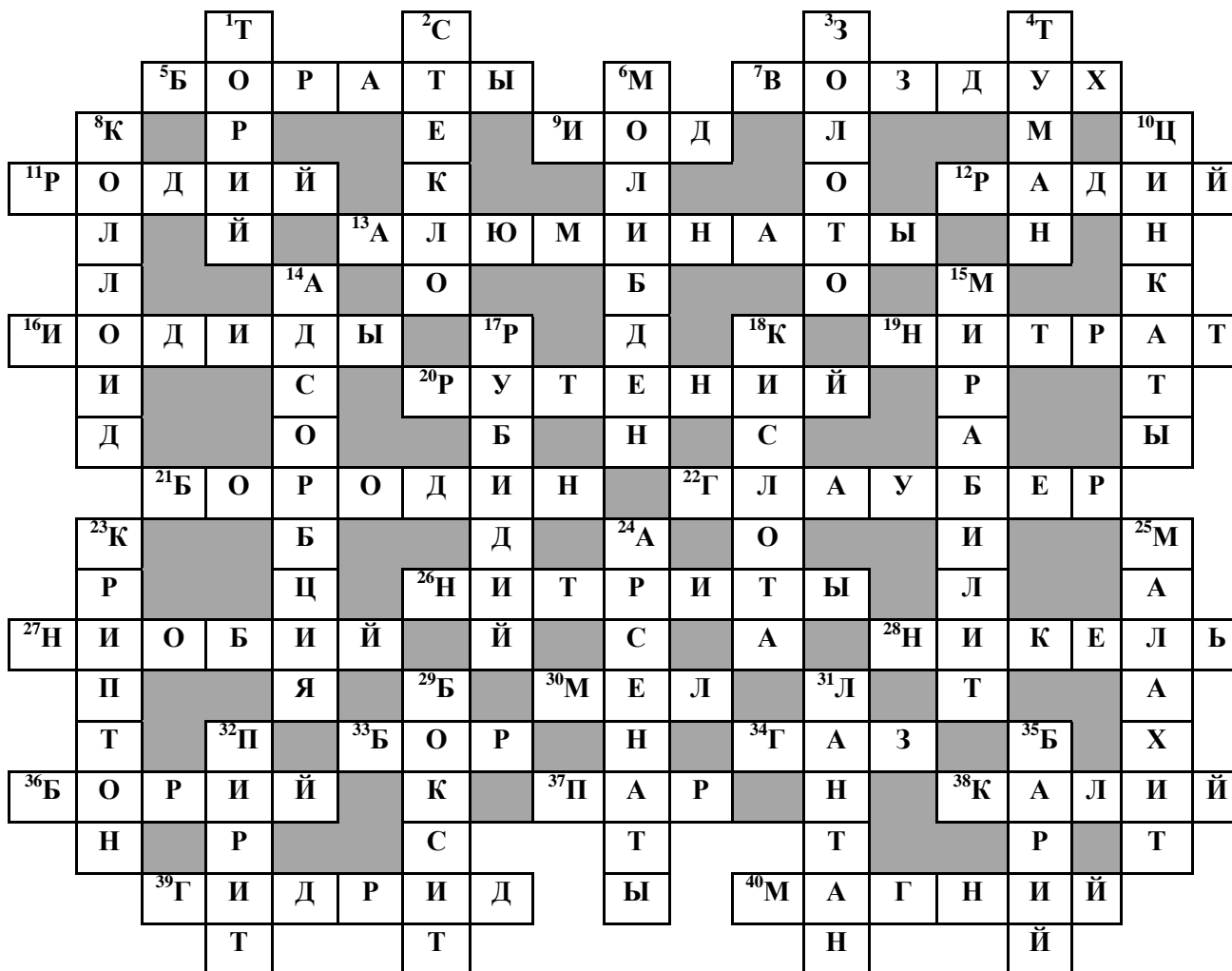


Всесибирская открытая олимпиада школьников по химии
Решения заданий Заключительного этапа (2010-2011 уч. год)

8 класс

Задание 1. (Авторы Л.Е. Сомин, В.А. Емельянов)

1.



Система оценивания:

1. Каждое верное слово из кроссворда 0,5 б. $\times 40 = 20$ баллов

2. Уравнения реакций 1 б. $\times 6 = 6$ баллов

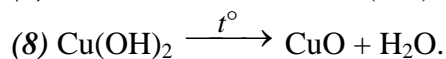
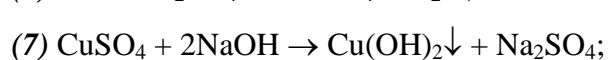
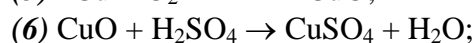
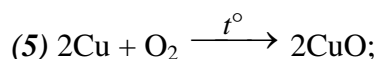
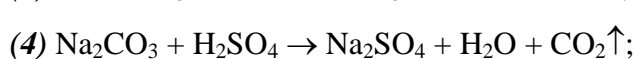
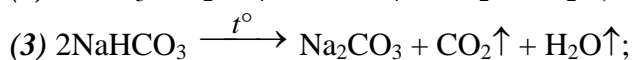
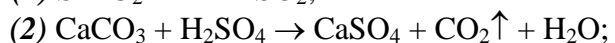
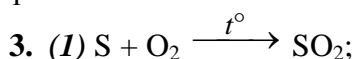
3. Уравнения реакций (по 1 б.), указание отсутствия (по 1 б.) 1 б. $\times 4 = 4$ балла

Всего **30 баллов**

Задание 2. (Автор М.А. Ильин)

1. Сера (класс соединений – простые вещества, неметалл) – S, сернистый газ (кислотные оксиды) – SO₂, серная кислота (кислоты) – H₂SO₄, карбонат кальция (средние соли) – CaCO₃, углекислый газ (кислотные оксиды) – CO₂, гидрокарбонат натрия (кислые соли) – NaHCO₃, карбонат натрия (средние соли) – Na₂CO₃, медь (класс соединений – простые вещества, металл) – Cu, сульфат меди (средние соли) – CuSO₄, гидроксид натрия (основания, щелочи) – NaOH.

2. При приготовлении разбавленных растворов кислот необходимо *кислоту приливать в воду*, а не наоборот!



4. При взаимодействии карбоната кальция (мела) с серной кислотой на поверхности кусочка мела образуется тонкая корочка из *малорастворимого* сульфата кальция, которая обволакивает поверхность $CaCO_3$ и дальнейшего газовыделения не происходит.

Система оценивания:

1. Формулы соединений.....	0,5 б. $\times 10 = 5$ баллов
Классы соединений.....	0,5 б. $\times 10 = 5$ баллов
2. Правильное приготовление растворов кислот.....	1 балл
3. Уравнения реакций 1-8.....	1 б. $\times 8 = 8$ баллов
4. Объяснение прекращения газовыделения.....	1 балл
Всего	20 баллов

Задание 3. (Автор В.А. Емельянов)

1. Уравнения реакций: $CaCO_3 = CaO + CO_2\uparrow$; $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$. Дома известь используют при ремонте (побелка, добавление в штукатурные, шпатлевочные и др. вяжущие смеси), в саду для борьбы с вредителями и для предотвращения солнечных ожогов белят стволы деревьев и кустарников, а также известкуют кислые почвы.

2. Из $40+12+3*16 = 100$ г известняка получается $40+16 = 56$ г негашеной, а затем $40+2*(16+1) = 74$ гашеной извести. Соответственно, для получения 300 млн. т. негашеной извести требуется $300*100/56 = 536$ млн. т. известняка. Масса гашеной извести, которую можно получать каждый год, погасив всю известь, составляет $300*74/56 = 396$ млн. т

3. При пропуске углекислого газа через прозрачную известковую воду наблюдается ее помутнение (см. рис. в условии задачи): $Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$.

4. В 300 г известковой воды содержится $0,16*300/100 = 0,48$ г $Ca(OH)_2$, что составляет $0,48/(40+2*17) = 6,49*10^{-3}$ моля. Отвечаем по пунктам:

а) Количество ионов кальция будет равно $6,49*10^{-3}*6,02*10^{23} = 3,91*10^{21}$ штук;

б) Молярная концентрация гидроксид-ионов $2*6,49*10^{-3}/0,3 = 0,0433$ моль/л;

в) Осадок, образующийся в реакции с углекислым газом, - карбонат кальция:

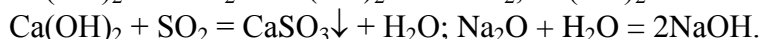
$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$. Его максимальное количество равно количеству имеющегося $Ca(OH)_2$, для чего в молях необходимо столько же CO_2 , масса которого составит $6,49*10^{-3}*44 = 0,286$ г;

г) При избытке углекислого газа осадок растворяется: $CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2$. Чтобы он растворился весь, требуется как минимум еще столько же CO_2 ($6,49*10^{-3}$ моля), т.е. всего $2*6,49*10^{-3} = 12,98*10^{-3}$ моля. Минимальный объем углекислого газа при н.у. составит $12,98*10^{-3}*22,4 = 0,291$ л.

5. а) Не реагирует известковая вода только с хлоридом натрия и оксидом меди;

б) С остальными 4 веществами реагирует, причем оксид натрия реагирует не с известью, а с водой.

Уравнения реакций:

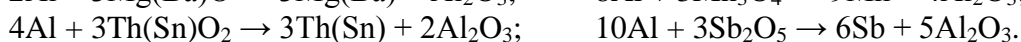
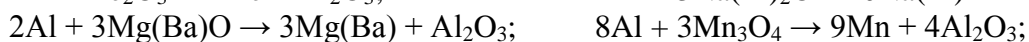
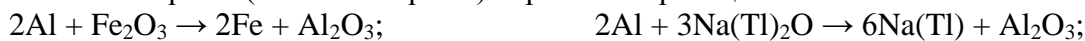


Система оценивания:

1. Уравнения реакций по 1 б, 2 примера по 1 б	2+2 = 4 балла;
2. Расчет масс по 1 б	1+1 = 2 балла;
3. Помутнение 1 б, уравнение реакции 1 б	1+1 = 2 балла;
4. Расчеты 4*1б, уравнение реакции г) 1 б	4+1 = 5 баллов;
5. Указание реагирует/не реагирует б*0,5 б, уравнения реакций 4*1 б	3+4 = 7 баллов;
Всего	20 баллов

Задание 4. (Авторы Д.Б. Васильченко, В.А. Емельянов)

1. Алюмотермия (алюминотермия). Уравнения реакций:



2. Тепловой эффект реакции $8\text{Al} + 3\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow 9\text{Mn} + 4\text{Al}_2\text{O}_3$ составит $4 \cdot 1669,79 - 3 \cdot 1387,6 = 2516,36$ кДж на 8 моль взятого алюминия, т.е. в расчете на моль Al выделяется $2516,36/8 = 314,545$ кДж. Проведем аналогичные расчеты для остальных реакций и составим таблицу:

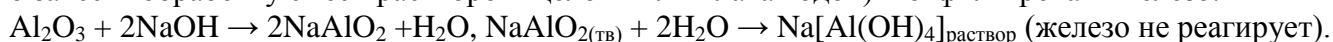
Оксид	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Tl ₂ O	MgO	BaO	Mn ₃ O ₄	ThO ₂	SnO ₂	Sb ₂ O ₅
Q ⁰ _{реакции} , кДж	857,82	415,85	1167,71	-134,68	9,17	2516,36	-340,67	1597,36	5326,42
Q ⁰ _{p/vAl} , кДж	428,91	207,93	583,86	-67,34	4,59	314,55	-85,17	399,34	532,64

Таким образом, эндотермическими (протекающими с поглощением тепла) являются реакции только с оксидами MgO и ThO₂, а вот реакции с Na₂O и BaO, как бы это ни выглядело удивительно, сопровождаются выделением тепла. Наибольшее количество тепла выделяется в реакции 1 моля алюминия с Tl₂O (583,86 кДж), наименее устойчивым из представленных в таблице оксидов.

3. Чтобы расплавить 1 моль железа (55,847 г), требуется 13,8 кДж тепла, а на 1000 г потребуется Q_{пл} = 13,8*1000/55,847 = 247,10 кДж. В реакции 1 моля Fe₂O₃ с 2 молями Al выделяется 857,82 кДж тепла. Следовательно, нам понадобится 247,1/857,82 = 0,288 моля Fe₂O₃ (159,694*0,288 = 46,0 г) и 0,288*2 = 0,576 моля Al (0,576*26,98 = 15,5 г).

4. Чтобы нагреть 1 моль железа на 1 градус, требуется 35,77 Дж. Нам нужно нагреть 1000/55,847 моля Fe на 1539-20 = 1519 градусов, т.е. потребуется 35,77*1519*1000/55,847 = 972919 Дж ≈ 972,9 кДж. Общие затраты тепла на нагрев и плавление составят 247,1+972,9 = 1220 кДж. Всего нам понадобится 1220/857,82 = 1,422 моля Fe₂O₃ (159,694*1,422 = 227,0 г) и 1,422*2 = 2,844 моля Al (2,844*26,98 = 76,7 г).

5. Сплавить полученную смесь со щелочью, затем плав покипятить в растворе щелочи (школьнику можно зачесть обработку смеси раствором щелочи или плава водой) и отфильтровать железо:



Далее подкислить раствор (надежнее слабокислым реагентом), образовавшийся осадок отфильтровать и прокалить:



Система оценивания:

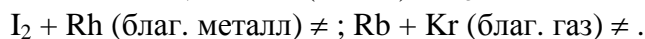
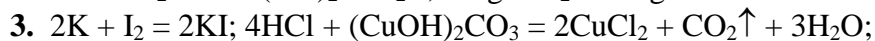
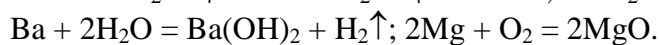
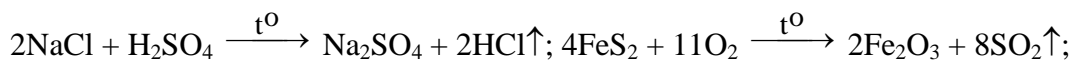
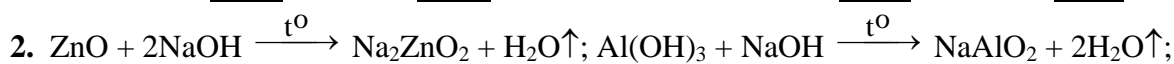
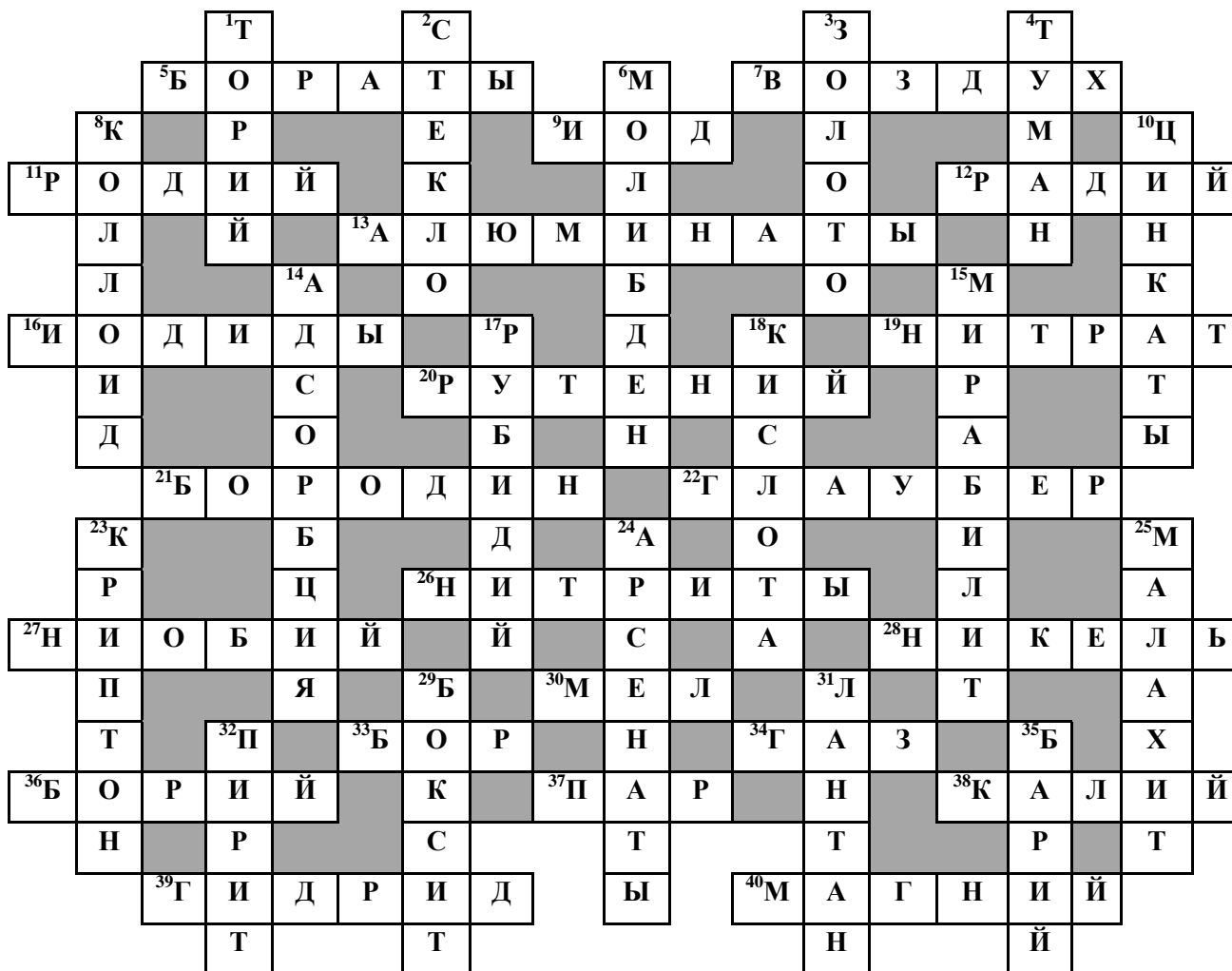
1. Метод 1 б, уравнения реакций 6*0,5 б (однотипные учитываются 1 раз)	1+3 = 4 балла;
2. Расчет тепловых эффектов реакций 9*0,5 б, эндотермические реакции 2*1 б, Реакция с Tl ₂ O 1 б, расчет количества тепла 1 б	4,5+2 = 6,5 баллов; 1+1 = 2 балла;
3. Расчет тепла на плавление 1 б, массы навесок 1 б	1+1 = 2 балла;
4. Расчет тепла на нагрев 1 б, массы навесок 1 б	1+1 = 2 балла;
5. Способ разделения до 3,5 б (нерациональный 2 б, неполный 1 б)	3,5 балла;
Всего	20 баллов

Всесибирская открытая олимпиада школьников по химии
Решения заданий Заключительного этапа (2010-2011 уч. год)

9 класс

Задание 1. (Авторы Л.Е. Сомин, В.А. Емельянов)

1.



Система оценивания:

1. Каждое верное слово из кроссворда 0,5 б. $\times 40 = 20$ баллов

2. Уравнения реакций 1 б. $\times 6 = 6$ баллов

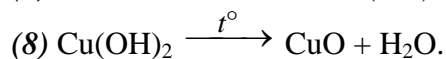
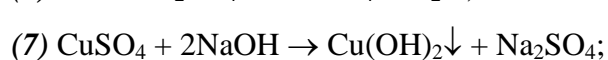
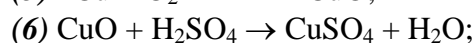
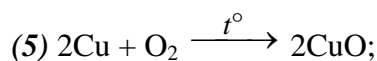
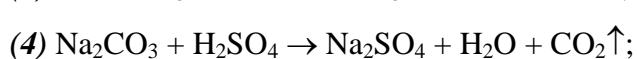
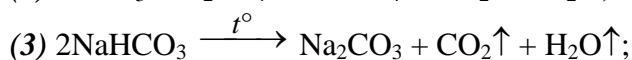
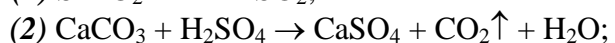
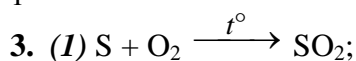
3. Уравнения реакций (по 1 б.), указание отсутствия (по 1 б.) 1 б. $\times 4 = 4$ балла

Всего **30 баллов**

Задание 2. (Автор М.А. Ильин)

1. Сера (класс соединений – простые вещества, неметалл) – S, сернистый газ (кислотные оксиды) – SO₂, серная кислота (кислоты) – H₂SO₄, карбонат кальция (средние соли) – CaCO₃, углекислый газ (кислотные оксиды) – CO₂, гидрокарбонат натрия (кислые соли) – NaHCO₃, карбонат натрия (средние соли) – Na₂CO₃, медь (класс соединений – простые вещества, металл) – Cu, сульфат меди (средние соли) – CuSO₄, гидроксид натрия (основания, щелочи) – NaOH.

2. При приготовлении разбавленных растворов кислот необходимо *кислоту приливать в воду*, а не наоборот!



4. При взаимодействии карбоната кальция (мела) с серной кислотой на поверхности кусочка мела образуется тонкая корочка из *малорастворимого* сульфата кальция, которая обволакивает поверхность $CaCO_3$ и дальнейшего газовыделения не происходит.

Система оценивания:

1. Формулы соединений	0,5 б. \times 10 = 5 баллов
Классы соединений	0,5 б. \times 10 = 5 баллов
2. Правильное приготовление растворов кислот	1 балл
3. Уравнения реакций 1-8	1 б. \times 8 = 8 баллов
4. Объяснение прекращения газовыделения	1 балл
Всего	20 баллов

Задание 3. (Автор В.А. Емельянов)

1. Уравнения реакций: $CaCO_3 = CaO + CO_2\uparrow$; $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$. Дома известь используют при ремонте (побелка, добавление в штукатурные, шпатлевочные и др. вяжущие смеси), в саду для борьбы с вредителями и для предотвращения солнечных ожогов белят стволы деревьев и кустарников, а также известкуют кислые почвы.

2. Из $40+12+3*16 = 100$ г известняка получается $40+16 = 56$ г негашеной, а затем $40+2*(16+1) = 74$ гашеной извести. Соответственно, для получения 300 млн. т. негашеной извести требуется $300*100/56 = 536$ млн. т. известняка. Масса гашеной извести, которую можно получать каждый год, погасив всю известь, составляет $300*74/56 = 396$ млн. т

3. В 300 г известковой воды содержится $0,16*300/100 = 0,48$ г $Ca(OH)_2$, что составляет $0,48/(40+2*17) = 6,49*10^{-3}$ моля. Отвечаем по пунктам:

а) Количество ионов кальция будет равно $6,49*10^{-3}*6,02*10^{23} = 3,91*10^{21}$ штук;

б) Молярная концентрация гидроксид-ионов $2*6,49*10^{-3}/0,3 = 0,0433$ моль/л;

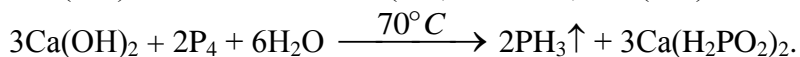
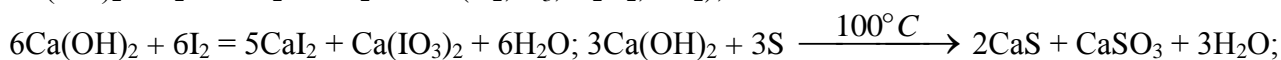
в) Осадок, образующийся в реакции с углекислым газом, - карбонат кальция:

$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$. Его максимальное количество равно количеству имеющегося $Ca(OH)_2$, для чего в молях необходимо столько же CO_2 , масса которого составит $6,49*10^{-3}*44 = 0,286$ г;

г) При избытке углекислого газа осадок растворяется: $CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2$. Чтобы он растворился весь, требуется как минимум еще столько же CO_2 ($6,49*10^{-3}$ моля), т.е. всего $2*6,49*10^{-3} = 12,98*10^{-3}$ моля. Минимальный объем углекислого газа при н.у. составит $12,98*10^{-3}*22,4 = 0,291$ л.

4. а) Не реагирует известковая вода с кислородом, азотом, углеродом и железом;

б) С остальными 4 веществами реагирует. Уравнения реакций:

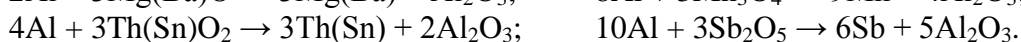
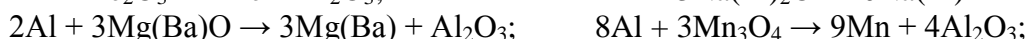
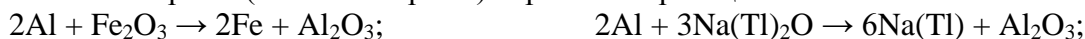


Система оценивания:

1. Уравнения реакций по 1 б, 2 примера по 1 б	2+2 = 4 балла;
2. Расчет масс по 1 б	1+1 = 2 балла;
3. Расчеты 4*1б, уравнения реакций в) и г) 2*1 б	4+2 = 6 баллов;
5. Указание реагирует/не реагирует 8*0,5 б, уравнения реакций 4*1 б	4+4 = 8 баллов;
Всего	20 баллов

Задание 4. (Авторы Д.Б. Васильченко, В.А. Емельянов)

1. Алюмотермия (алюминотермия). Уравнения реакций:



2. Тепловой эффект реакции $8\text{Al} + 3\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow 9\text{Mn} + 4\text{Al}_2\text{O}_3$ составит $4 \cdot 1669,79 - 3 \cdot 1387,6 = 2516,36$ кДж на 8 моль взятого алюминия, т.е. в расчете на моль Al выделяется $2516,36/8 = 314,545$ кДж. Проведем аналогичные расчеты для остальных реакций и составим таблицу:

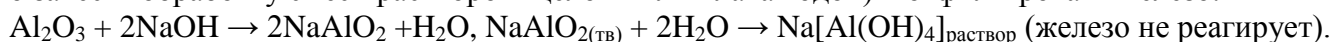
Оксид	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Tl ₂ O	MgO	BaO	Mn ₃ O ₄	ThO ₂	SnO ₂	Sb ₂ O ₅
Q ⁰ _{реакции} , кДж	857,82	415,85	1167,71	-134,68	9,17	2516,36	-340,67	1597,36	5326,42
Q ⁰ _{р/νAl} , кДж	428,91	207,93	583,86	-67,34	4,59	314,55	-85,17	399,34	532,64

Таким образом, эндотермическими (протекающими с поглощением тепла) являются реакции только с оксидами MgO и ThO₂, а вот реакции с Na₂O и BaO, как бы это ни выглядело удивительно, сопровождаются выделением тепла. Наибольшее количество тепла выделяется в реакции 1 моля алюминия с Tl₂O (583,86 кДж), наименее устойчивым из представленных в таблице оксидов.

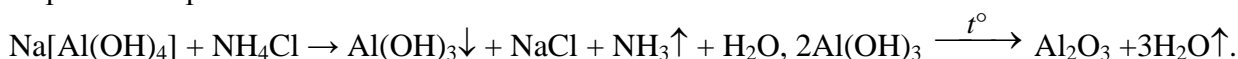
3. Чтобы расплавить 1 моль железа (55,847 г), требуется 13,8 кДж тепла, а на 1000 г потребуется Q_{пл} = 13,8*1000/55,847 = 247,10 кДж. В реакции 1 моля Fe₂O₃ с 2 молями Al выделяется 857,82 кДж тепла. Следовательно, нам понадобятся 247,1/857,82 = 0,288 моля Fe₂O₃ (159,694*0,288 = 46,0 г) и 0,288*2 = 0,576 моля Al (0,576*26,98 = 15,5 г).

4. Чтобы нагреть 1 моль железа на 1 градус, требуется 35,77 Дж. Нам нужно нагреть 1000/55,847 моля Fe на 1539-20 = 1519 градусов, т.е. потребуется 35,77*1519*1000/55,847 = 972919 Дж ≈ 972,9 кДж. Общие затраты тепла на нагрев и плавление составят 247,1+972,9 = 1220 кДж. Всего нам понадобится 1220/857,82 = 1,422 моля Fe₂O₃ (159,694*1,422 = 227,0 г) и 1,422*2 = 2,844 моля Al (2,844*26,98 = 76,7 г).

5. Сплавить полученную смесь со щелочью, затем плав покипятить в растворе щелочи (школьнику можно зачесть обработку смеси раствором щелочи или плава водой) и отфильтровать железо:



Далее подкислить раствор (надежнее слабокислым реагентом), образовавшийся осадок отфильтровать и прокалить:



Система оценивания:

- | | |
|--|---------------------------------------|
| 1. Метод 1 б, уравнения реакций 6*0,5 б (однотипные учитываются 1 раз) | 1+3 = 4 балла; |
| 2. Расчет тепловых эффектов реакций 9*0,5 б, эндотермические реакции 2*1 б, Реакция с Tl ₂ O 1 б, расчет количества тепла 1 б | 4,5+2 = 6,5 баллов;
1+1 = 2 балла; |
| 3. Расчет тепла на плавление 1 б, массы навесок 1 б | 1+1 = 2 балла; |
| 4. Расчет тепла на нагрев 1 б, массы навесок 1 б | 1+1 = 2 балла; |
| 5. Способ разделения до 3,5 б (нерациональный 2 б, неполный 1 б) | 3,5 балла; |
| Всего | 20 баллов |

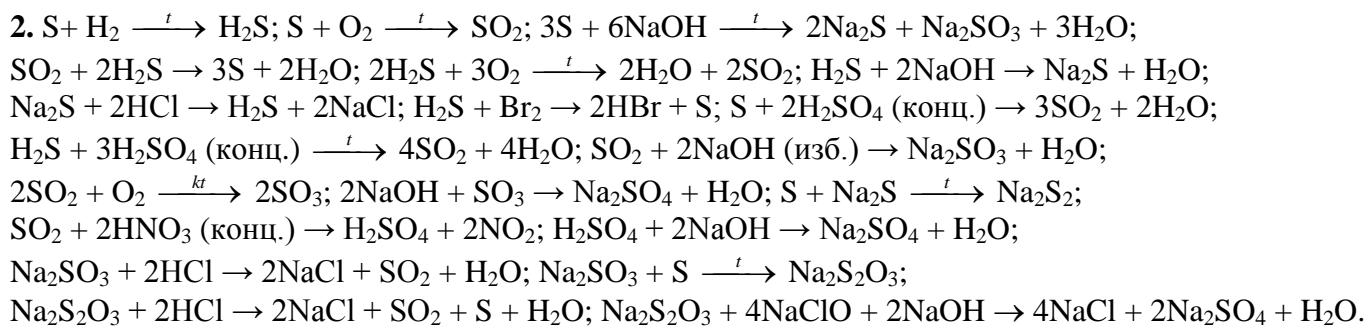
Задание 5. (Автор М.М. Быков)

1. Элементов, известных с глубокой древности, не так много. Это те элементы, которые либо встречаются в самородном состоянии (золото, серебро, углерод, сера, сурьма), либо те, процесс получения которых довольно прост и мог быть освоен древними людьми (медь, железо, свинец, олово, ртуть, цинк). Из всех перечисленных выше веществ лучше всего подходит сера (желтого цвета, имеет несколько оксидов, водородное соединение проявляет кислотные свойства, реагирует со щелочью). Итак, **A** – S (сера); **B** – H₂S (сероводород); **C** – SO₂ (оксид серы (IV) или двуокись серы, сернистый газ);

D – Na₂S (сульфид натрия); **E** – Na₂SO₃ (сульфит натрия); **F** – Na₂S₂O₃ (тиосульфат натрия),

G – Na₂S₂ (дисульфид натрия), также возможно образование полисульфидов натрия Na₂S_n (n = 3-9),

H – H₂SO₄ (серная кислота), **I** – Na₂SO₄ (сульфат натрия), **J** – SO₃ (оксид серы (VI) или трехокись серы, серный ангидрид).



Система оценивания:

1. Формулы соединений 0,5 б * 10, названия 0,5 б * 10

5+5 = 10 баллов;

2. Уравнения реакций 0,5 б * 20

10 баллов;

Всего

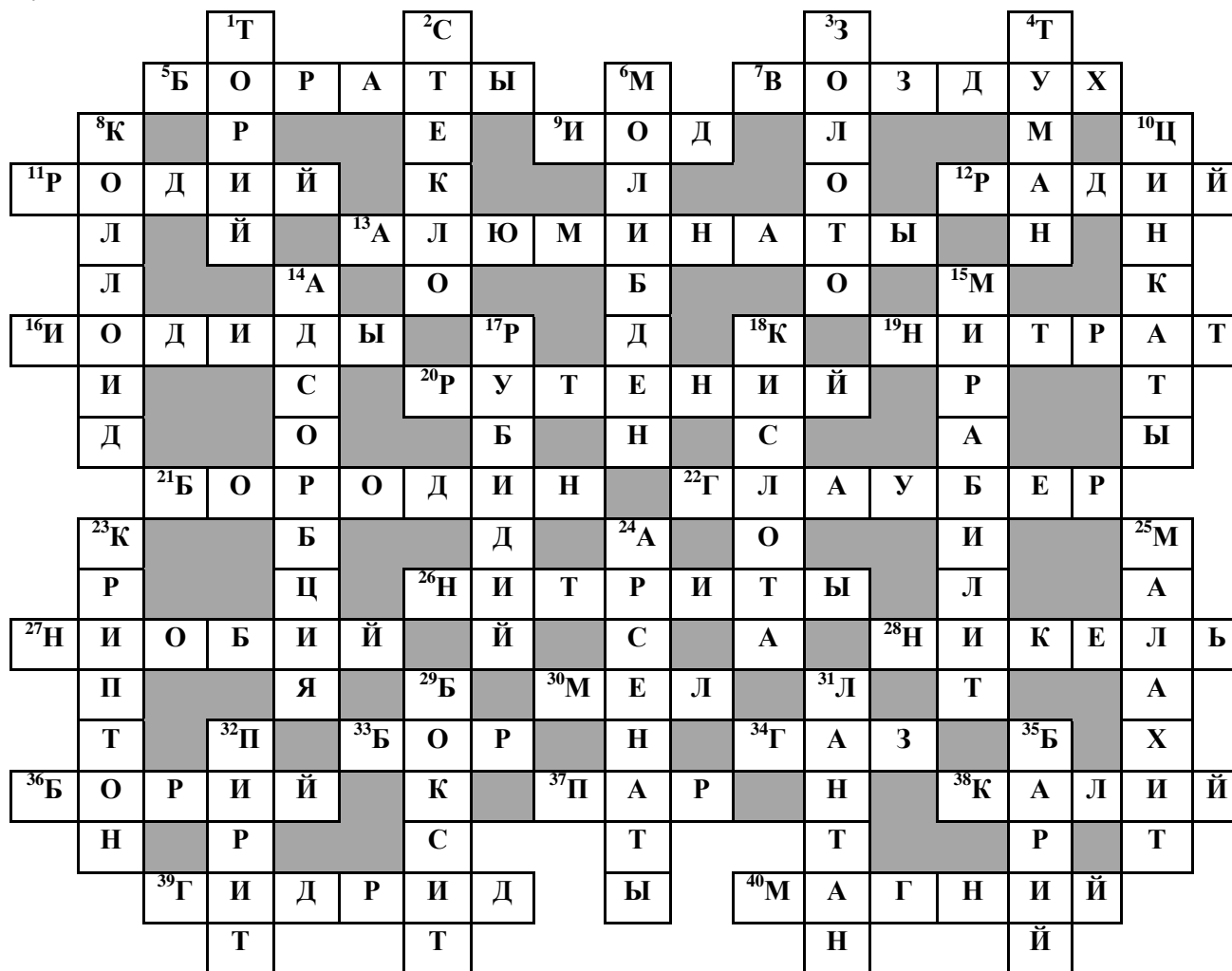
20 баллов

Всесибирская открытая олимпиада школьников по химии
Решения заданий Заключительного этапа (2010-2011 уч. год)

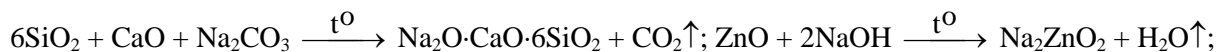
10 класс

Задание 1. (Авторы Л.Е. Сомин, В.А. Емельянов)

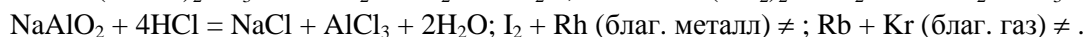
1.



2. ${}_{92}^{238}\text{U} \longrightarrow {}_{90}^{234}\text{Th} + {}_2^4\text{He}$ (засчитывается и в общем виде, подойдет и другой изотоп урана);



3. $4\text{HCl} + (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 = 2\text{CuCl}_2 + \text{CO}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$; $2\text{HCl} + \text{Ca}(\text{BO}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_3\text{BO}_3 \downarrow$;



Система оценивания:

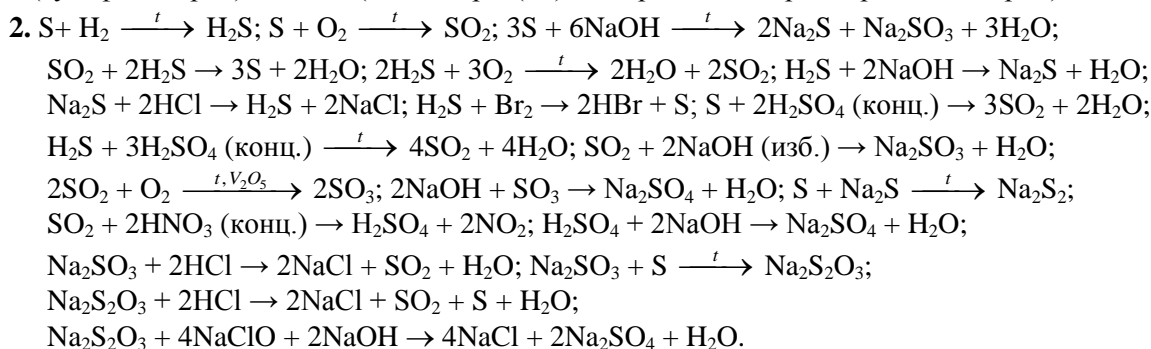
1. Каждое верное слово из кроссворда..... 0,5 б. × 40 = 20 баллов
 2. Уравнения реакций..... 1 б. × 5 = 5 баллов
 3. Уравнения реакций (по 1 б.), указание отсутствия (по 1 б.)..... 1 б. × 5 = 5 баллов
- Всего** **30 баллов**

Задание 2. (Автор М.М. Быков)

1. Элементов, известных с глубокой древности, не так много. Это те элементы, которые либо встречаются в самородном состоянии (золото, серебро, углерод, сера, сурьма), либо те, процесс получения которых довольно прост и мог быть освоен древними людьми (медь, железо, свинец, олово, ртуть, цинк). Из всех перечисленных выше веществ лучше всего подходит сера (имеет несколько оксидов, водородное соединение проявляет кислотные свойства, реагирует со щелочью, входит в состав незаменимых аминокислот метионина и цистеина).

Итак **А** – S (сера); **В** – H₂S (сероводород); **С** – SO₂ (оксид серы (IV) или двуокись серы, сернистый газ); **Д** – Na₂S (сульфид натрия); **Е** – Na₂SO₃ (сульфит натрия); **Ф** – Na₂S₂O₃ (тиосульфат натрия), **Г** – Na₂S₂ (дисульфид

натрия), также возможно образование полисульфидов натрия Na_2S_n ($n = 3-9$), **H** - H_2SO_4 (серная кислота), **I** - Na_2SO_4 (сульфат натрия), **J** - SO_3 (оксид серы (VI) или трехокись серы, серный ангидрид).

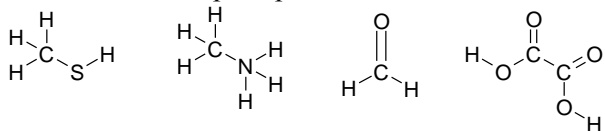


Система оценивания:

1. Формулы соединений.....	0,5 б. × 10 = 5 баллов
Названия соединений.....	0,5 б. × 10 = 5 баллов
2. Уравнения реакций.....	0,5 б. × 20 = 10 баллов
Всего	20 баллов

Задание 3. (Автор А.В. Задесенец)

1. Таких соединений достаточно много, например:

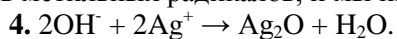
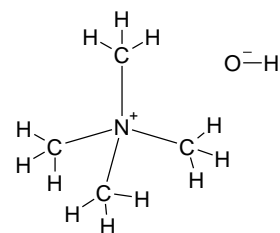


2. Щелочи – растворимые в воде сильные основания, создающие в водном растворе большую концентрацию ионов OH^- . Примеры: LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, TlOH .

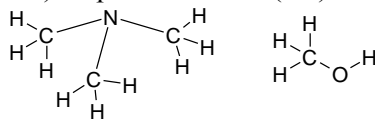
3. Прежде всего, $\text{C} : \text{H} : \text{N} = (52,7/12,0) : (14,4/1,00) : (15,4/14,01) = 4 : 13 : 1$. Однако, из условия видно, что в соединении присутствует и кислород. Если на него приходится вся остальная масса (17,5%), то его «атомный» вклад составляет 1 атом О на 1 атом N. Таким образом, «рабочая версия» состава $(\text{C}_4\text{NH}_{13}\text{O})_n$.

Из данных о связях видно, что атомы О связаны только с водородом, поэтому можно заключить о присутствии в соединении гидроксид-ионов. Следовательно, соединение X имеет ионное строение, не полимерное (т.е. $n=1$).

Катионы должны иметь состав $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}^+$, где атом N связан с четырьмя атомами C, т.е. находиться в четвертичном положении. Оставшиеся 12 атомов H входят в состав метильных радикалов, и мы имеем дело с гидроксидом тетраметиламмония.



5. Исходя из предположения, что продукты термоллиза отличаются от предшественника не самым радикальным образом и по суммарному атомному составу должны с ним совпадать, самый очевидный ответ – метанол (жидкость) и триметиламин (газ).



Слабощелочная реакция обусловлена заметно более слабой (по сравнению с OH^-) способностью триметиламина присоединять протон. Достаточно ответа «триметиламин – слабое основание»

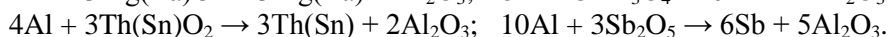
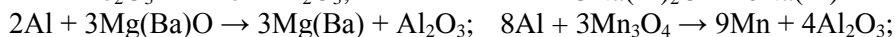
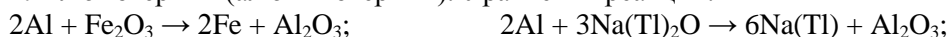
6. Четвертичное Аммониевое (Аммонийное) Основание.

Система оценивания:

1. Примеры соединений.....	1 б. × 4 = 4 балла
2. Определение понятия щелочи.....	1 балл
Формулы трех щелочей, катионы которых из разных групп ПС.....	1 б. × 3 = 3 балла
3. Установление брутто-состава X.....	3 балла
Структурная формула X.....	2 балла
Название X.....	1 балл
4. Уравнение реакции.....	1 балл
5. Структурные формулы продуктов разложения X.....	1 б. × 2 = 2 балла
Названия продуктов разложения X.....	1 б. × 2 = 2 балла
Соотнесение жидкости и газа.....	1 б. × 2 = 2 балла
6. Расшифровка ЧАО.....	1 балл
Всего	22 балла

Задание 4. (Авторы Д.Б. Васильченко, В.А. Емельянов)

1. Алюмотермия (алюминотермия). Уравнения реакций:



2. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов за вычетом суммы теплот образования реагентов (с учетом стехиометрических коэффициентов). Теплоты образования простых веществ равны нулю. Например, тепловой эффект реакции

$8\text{Al} + 3\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow 9\text{Mn} + 4\text{Al}_2\text{O}_3$ составит $4 \cdot 1669,79 - 3 \cdot 1387,6 = 2516,36$ кДж на 8 моль взятого алюминия, т.е. в расчете на моль Al выделяется $2516,36/8 = 314,545$ кДж. Проведем аналогичные расчеты для остальных реакций и составим таблицу:

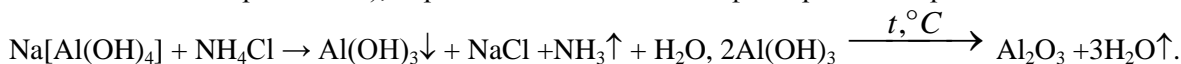
Оксид	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Tl ₂ O	MgO	BaO	Mn ₃ O ₄	ThO ₂	SnO ₂	Sb ₂ O ₅
Q ⁰ _{реакции} , кДж	857,82	415,85	1167,71	-134,68	9,17	2516,36	-340,67	1597,36	5326,42
Q ⁰ _{р/νAl} , кДж	428,91	207,93	583,86	-67,34	4,59	314,55	-85,17	399,34	532,64

Таким образом, эндотермическими (протекающими с поглощением тепла) являются реакции только с оксидами MgO и ThO₂, а вот реакции с Na₂O и BaO, как бы это ни выглядело удивительно, сопровождаются выделением тепла. Наибольшее количество тепла выделяется в реакции 1 моля алюминия с Tl₂O (583,86 кДж), наименее устойчивым из представленных в таблице оксидов.

3. Чтобы расплавить 1 моль железа (55,847 г), требуется 13,8 кДж тепла, а на 1000 г потребуется Q_{пл} = $13,8 \cdot 1000/55,847 = 247,10$ кДж. В реакции 1 моля Fe₂O₃ с 2 молями Al выделяется 857,82 кДж тепла. Следовательно, нам понадобятся $247,1/857,82 = 0,288$ моля Fe₂O₃ ($159,694 \cdot 0,288 = 46,0$ г) и $0,288 \cdot 2 = 0,576$ моля Al ($0,576 \cdot 26,98 = 15,5$ г).

4. Чтобы нагреть 1 моль железа на 1 градус, требуется 35,77 Дж. Нам нужно нагреть $1000/55,847$ моля Fe на $1539 - 20 = 1519$ градусов, т.е. потребуется $35,77 \cdot 1519 \cdot 1000/55,847 = 972919$ Дж $\approx 972,9$ кДж. Общие затраты тепла на нагрев и плавление составят $247,1 + 972,9 = 1220$ кДж. Всего нам понадобится $1220/857,82 = 1,422$ моля Fe₂O₃ ($159,694 \cdot 1,422 = 227,0$ г) и $1,422 \cdot 2 = 2,844$ моля Al ($2,844 \cdot 26,98 = 76,7$ г).

5. Сплавить полученную смесь со щелочью, затем плав покипятить в растворе щелочи (школьнику можно зачехсть обработку смеси раствором щелочи или плава водой) и отфильтровать железо: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaAlO}_2(\text{тв}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]_{\text{раствор}}$ (железо не реагирует). Далее подкислить раствор (надежнее слабокислым реагентом), образовавшийся осадок отфильтровать и прокалить:

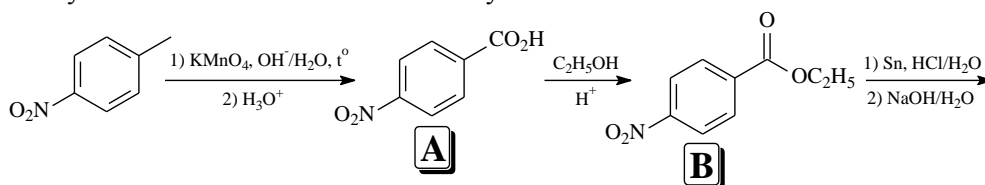


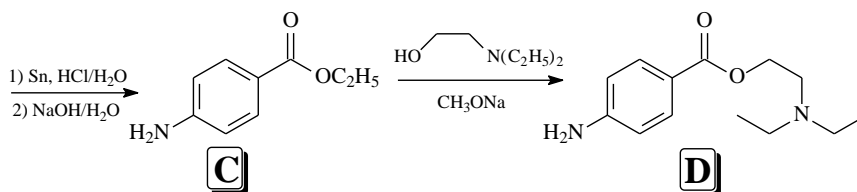
Система оценивания:

1. Название метода.....	1 балл
Уравнения реакций (однотипные учитываются 1 раз).....	0,5 б. $\times 6 = 3$ балла
2. Расчет тепловых эффектов реакций.....	0,5 б. $\times 9 = 4,5$ балла
Эндотермические реакции.....	1 б. $\times 2 = 2$ балла
Реакция с Tl ₂ O.....	1 балл
Расчет количества тепла.....	1 балл
3. Расчет тепла на плавление.....	1 балл
Массы навесок.....	1 балл
4. Расчет тепла на нагрев.....	1 балл
Массы навесок.....	1 балл
6. Способ разделения до 3,5 б (нерациональный 2 б, неполный 1 б).....	3,5 балла
Всего	20 баллов

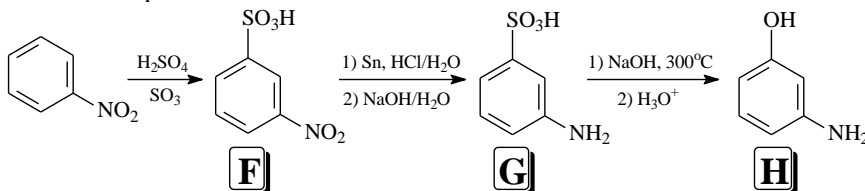
Задание 5. (Авторы О.Г. Сальников, М.А. Ильин)

1. Первая стадия синтеза новокаина – окисление метильной группы *n*-нитротолуола до карбоксильной под действием перманганата калия в щелочной среде с последующим подкислением; в результате получается *n*-нитробензойная кислота **A**. Следующая стадия – этерификация **A** этанолом в условиях кислотного катализа с образованием сложного эфира **B**. Затем оловом в соляной кислоте восстанавливают нитрогруппу до аминогруппы (реакция Зинина). При последующем подщелачивании выделяется этиловый эфир *n*-аминобензойной кислоты **C**. Переэтерификацией в условиях основного катализа получают новокаин **D**.

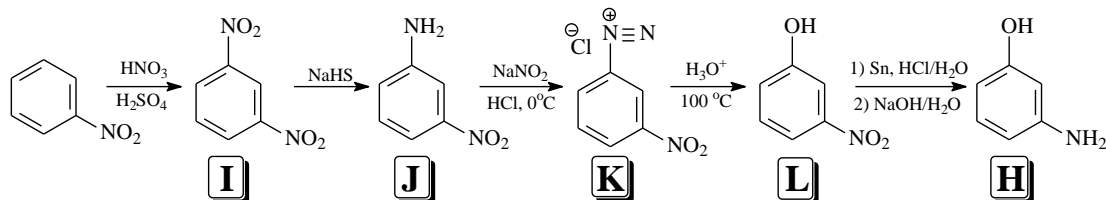




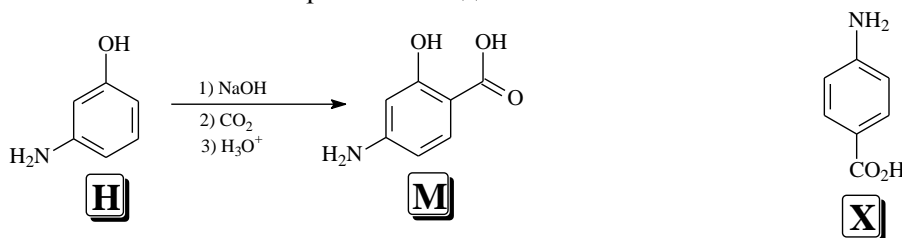
2. Первая стадия верхней цепочки получения **H** – сульфирование нитробензола – реакция электрофильного замещения в ароматическом кольце. Нитрогруппа – *мета*-ориентант, следовательно, **F** – *m*-нитробензолсульфокислота. Затем NO_2 -группу восстанавливают до аминогруппы в условиях реакции Зинина, при этом получается соединение **G**. При его сплавлении со щелочью при температуре 300°C и последующем подкислении образуется *m*-аминофенол **H**.



Первая стадия нижней цепочки получения **H** – нитрование нитробензола (тоже реакция электрофильного замещения в ароматическом кольце), образуется *m*-динитробензол **I**. При взаимодействии динитропроизводного **I** с гидросульфидом натрия происходит восстановление лишь одной нитрогруппы до аминогруппы, **J** – *m*-нитроанилин. При взаимодействии нитрита натрия в кислой среде при охлаждении с первичными ароматическими аминами образуются нестабильные соли диазония, которые при кипячении в подкисленном водном растворе превращаются в фенолы. Затем восстановлением оловом в соляной кислоте из *m*-нитрофенола **L** получают соединение **H**.



Рассмотрим последнюю стадию синтеза ПАСК. Вначале получают *m*-аминофенолят, который затем вводят в реакцию Коульбе (электрофильное ароматическое замещение диоксидом углерода в фенолах с образованием гидроксibenзойных кислот). Теперь необходимо определиться с направлением атаки электрофила. Отметим, что поскольку в этой реакции используется натриевая соль, замещение будет идти в *орто*-положение к гидроксогруппе (известно, что если использовать калиевую соль, образуется *пара*-замещенное производное). Однако в молекуле *m*-нитрофенола **L** присутствует два разных *орто*-положения по отношению к гидроксогруппе. В условии задания оговорено, что и соединение **D**, и соединение **H** являются производными некоего соединения **X** (ПАБК). Поскольку в структуре **D** аминогруппа находится в *пара*-положении к карбоксильной (точнее, сложноэфирной) группе, то, вероятно, и в структурах **H** и **X** мы будем иметь аналогичное расположение этих групп в кольце. Структурную формулу соединения **X** можно предложить, руководствуясь его брутто-формулой ($\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$), а также учитывая схожесть его строения с соединениями **D** и **H**.



3. ПАБК – «*пара*-аминобензойная кислота», ПАСК – «*пара*-аминосалициловая кислота».

Система оценивания:

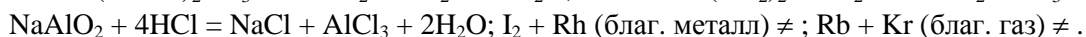
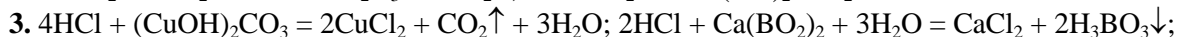
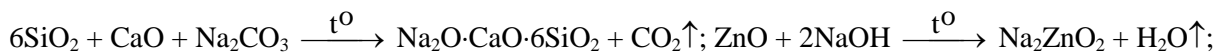
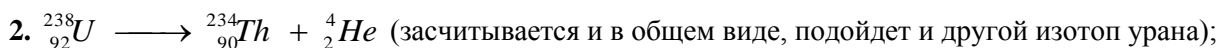
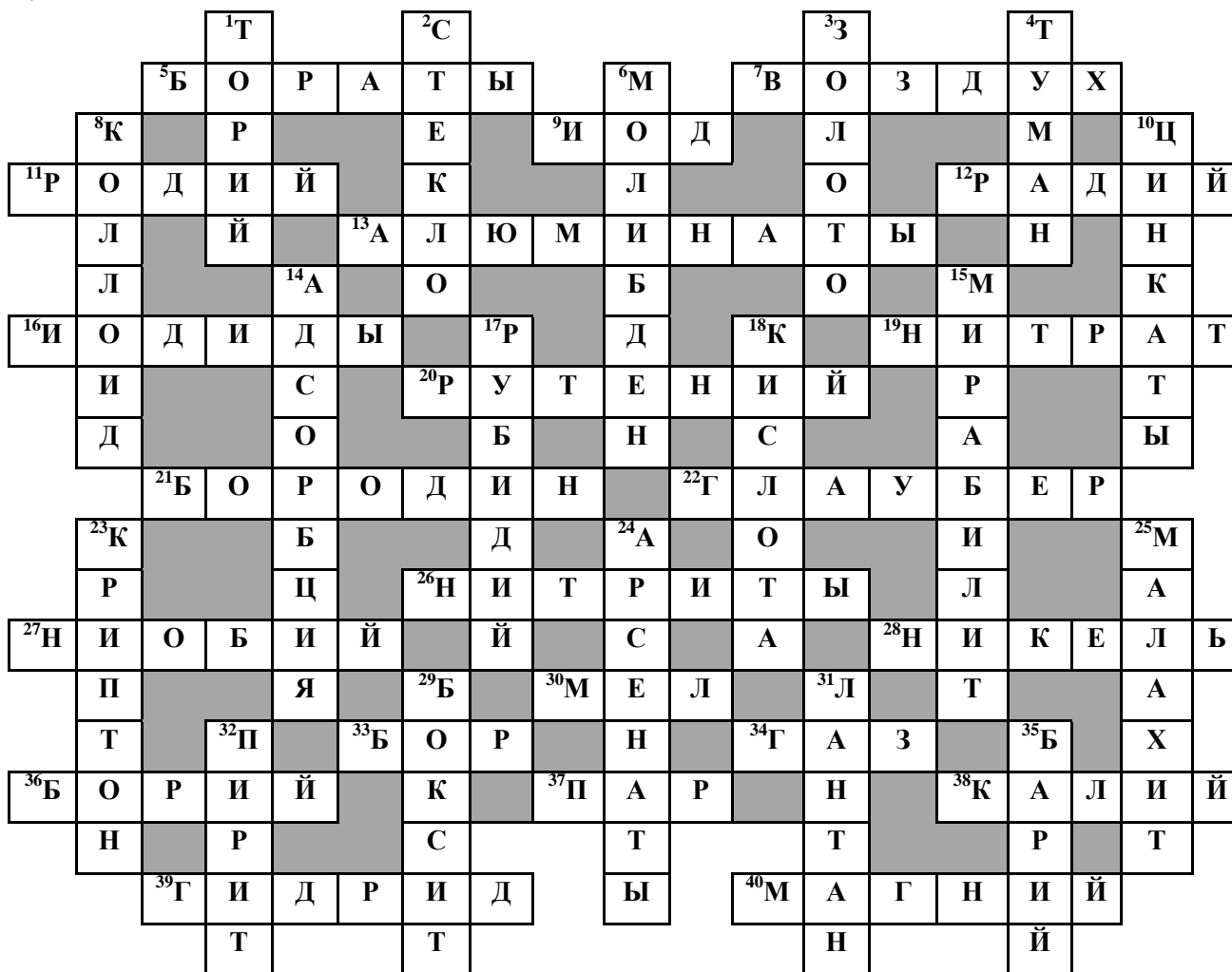
1. Структурные формулы соединений **A-D** 2 б. $\times 4 = 8$ баллов
 2. Структуры соединений **F-M** и **X** 2 б. $\times 9 = 18$ баллов
(Примечание: если для соединений **G**, **H** и **M** приведены структурные формулы в виде соответствующих солей, их оценивают полным баллом (по 1,5 б. за каждую))
 3. Расшифровка названий ПАБК и ПАСК 0,5 б. $\times 2 = 1$ балл
- Всего** 27 баллов

Всесибирская открытая олимпиада школьников по химии
Решения заданий Заключительного этапа (2010-2011 уч. год)

11 класс

Задание 1. (Авторы Л.Е. Сомин, В.А. Емельянов)

1.



Система оценивания:

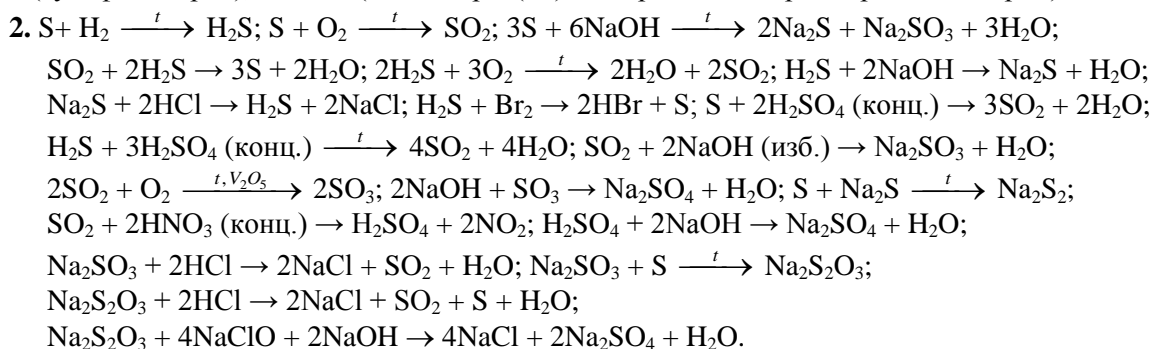
- | | |
|--|-------------------------|
| 1. Каждое верное слово из кроссворда..... | 0,5 б. × 40 = 20 баллов |
| 2. Уравнения реакций..... | 1 б. × 5 = 5 баллов |
| 3. Уравнения реакций (по 1 б.), указание отсутствия (по 1 б.)..... | 1 б. × 5 = 5 баллов |
| Всего | 30 баллов |

Задание 2. (Автор М.М. Быков)

1. Элементов, известных с глубокой древности, не так много. Это те элементы, которые либо встречаются в самородном состоянии (золото, серебро, углерод, сера, сурьма), либо те, процесс получения которых довольно прост и мог быть освоен древними людьми (медь, железо, свинец, олово, ртуть, цинк). Из всех перечисленных выше веществ лучше всего подходит сера (имеет несколько оксидов, водородное соединение проявляет кислотные свойства, реагирует со щелочью, входит в состав незаменимых аминокислот метионина и цистеина).

Итак **А** – S (сера); **В** – H₂S (сероводород); **С** – SO₂ (оксид серы (IV) или двуокись серы, сернистый газ); **Д** – Na₂S (сульфид натрия); **Е** – Na₂SO₃ (сульфит натрия); **F** – Na₂S₂O₃ (тиосульфат натрия), **G** - Na₂S₂ (дисульфид

натрия), также возможно образование полисульфидов натрия Na_2S_n ($n = 3-9$), **Н** - H_2SO_4 (серная кислота), **И** - Na_2SO_4 (сульфат натрия), **Ж** - SO_3 (оксид серы (VI) или трехокись серы, серный ангидрид).

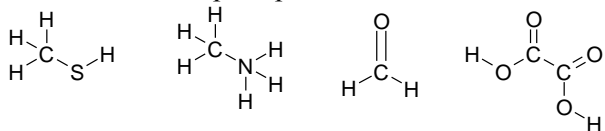


Система оценивания:

1. Формулы соединений.....	0,5 б. × 10 = 5 баллов
Названия соединений.....	0,5 б. × 10 = 5 баллов
2. Уравнения реакций.....	0,5 б. × 20 = 10 баллов
Всего	20 баллов

Задание 3. (Автор А.В. Задесенец)

1. Таких соединений достаточно много, например:

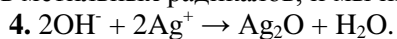


2. Щелочи – растворимые в воде сильные основания, создающие в водном растворе большую концентрацию ионов OH^- . Примеры: LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, TlOH .

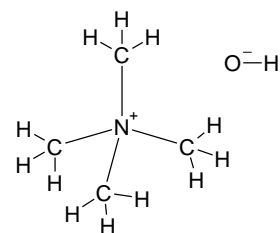
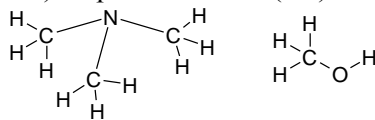
3. Прежде всего, $\text{C} : \text{H} : \text{N} = (52,7/12,0) : (14,4/1,00) : (15,4/14,01) = 4 : 13 : 1$. Однако, из условия видно, что в соединении присутствует и кислород. Если на него приходится вся остальная масса (17,5%), то его «атомный» вклад составляет 1 атом О на 1 атом N. Таким образом, «рабочая версия» состава $(\text{C}_4\text{NH}_{13}\text{O})_n$.

Из данных о связях видно, что атомы О связаны только с водородом, поэтому можно заключить о присутствии в соединении гидроксид-ионов. Следовательно, соединение X имеет ионное строение, не полимерное (т.е. $n=1$).

Катионы должны иметь состав $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}^+$, где атом N связан с четырьмя атомами C, т.е. находиться в четвертичном положении. Оставшиеся 12 атомов H входят в состав метильных радикалов, и мы имеем дело с гидроксидом тетраметиламмония.



5. Исходя из предположения, что продукты термолиты отличаются от предшественника не самым радикальным образом и по суммарному атомному составу должны с ним совпадать, самый очевидный ответ – метанол (жидкость) и триметиламин (газ).



Слабощелочная реакция обусловлена заметно более слабой (по сравнению с OH^-) способностью триметиламина присоединять протон. Достаточно ответа «триметиламин – слабое основание»

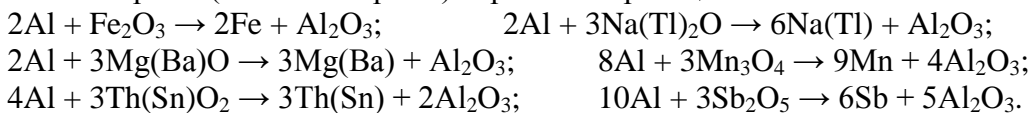
6. Четвертичное Аммониевое (Аммонийное) Основание.

Система оценивания:

1. Примеры соединений.....	1 б. × 4 = 4 балла
2. Определение понятия щелочи.....	1 балл
Формулы трех щелочей, катионы которых из разных групп ПС.....	1 б. × 3 = 3 балла
3. Установление брутто-состава X.....	3 балла
Структурная формула X.....	2 балла
Название X.....	1 балл
4. Уравнение реакции.....	1 балл
5. Структурные формулы продуктов разложения X.....	1 б. × 2 = 2 балла
Названия продуктов разложения X.....	1 б. × 2 = 2 балла
Соотнесение жидкости и газа.....	1 б. × 2 = 2 балла
6. Расшифровка ЧАО.....	1 балл
Всего	22 балла

Задание 4. (Авторы Д.Б. Васильченко, В.А. Емельянов)

1. Алюмотермия (алюминотермия). Уравнения реакций:



Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов за вычетом суммы теплот образования реагентов (с учетом стехиометрических коэффициентов). Теплоты образования простых веществ равны нулю. Например, тепловой эффект реакции

$8\text{Al} + 3\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow 9\text{Mn} + 4\text{Al}_2\text{O}_3$ составит $4 \cdot 1669,79 - 3 \cdot 1387,6 = 2516,36$ кДж на 8 моль взятого алюминия, т.е. в расчете на моль Al выделяется $2516,36/8 = 314,545$ кДж. Проведем аналогичные расчеты для остальных реакций и составим таблицу:

Оксид	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Tl ₂ O	MgO	BaO	Mn ₃ O ₄	ThO ₂	SnO ₂	Sb ₂ O ₅
Q ⁰ _{реакции} , кДж	857,82	415,85	1167,71	-134,68	9,17	2516,36	-340,67	1597,36	5326,42
Q ⁰ _{р/νAl} , кДж	428,91	207,93	583,86	-67,34	4,59	314,55	-85,17	399,34	532,64

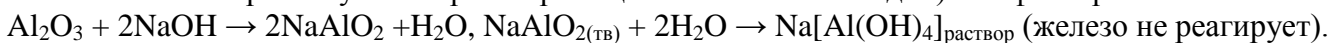
Таким образом, эндотермическими (протекающими с поглощением тепла) являются реакции только с оксидами MgO и ThO₂, а вот реакции с Na₂O и BaO, как бы это ни выглядело удивительно, сопровождаются выделением тепла. Наибольшее количество тепла выделяется в реакции 1 моля алюминия с Tl₂O (583,86 кДж), наименее устойчивым из представленных в таблице оксидов.

2. Чтобы расплавить 1 моль железа (55,847 г), требуется 13,8 кДж тепла, а на 1000 г потребуется Q_{пл} = 13,8*1000/55,847 = 247,10 кДж. В реакции 1 моля Fe₂O₃ с 2 молями Al выделяется 857,82 кДж тепла. Следовательно, нам понадобятся 247,1/857,82 = 0,288 моля Fe₂O₃ (159,694*0,288 = 46,0 г) и 0,288*2 = 0,576 моля Al (0,576*26,98 = 15,5 г).

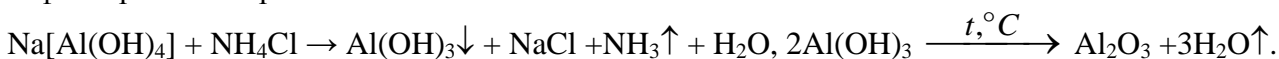
3. Чтобы нагреть 1 моль железа на 1 градус, требуется 35,77 Дж. Нам нужно нагреть 1000/55,847 моля Fe на 1539-20 = 1519 градусов, т.е. потребуется 35,77*1519*1000/55,847 = 972919 Дж ≈ 972,9 кДж. Общие затраты тепла на нагрев и плавление составят 247,1+972,9 = 1220 кДж. Всего нам понадобится 1220/857,82 = 1,422 моля Fe₂O₃ (159,694*1,422 = 227,0 г) и 1,422*2 = 2,844 моля Al (2,844*26,98 = 76,7 г).

4. Итак, на нагрев и плавление рельса нам требуется 1220 кДж тепла. Теперь разберемся с продуктами реакции. Положим, нам необходимо взять x молей Fe₂O₃ и 2x молей Al, тогда в ходе реакции получится x молей Al₂O₃ и 2x молей Fe. Затраты тепла на их нагрев составят (1519*x*79,04 + 1519*2x*35,77) = 120062x + 108669x = 228731x Дж или 228,73x кДж. Общие затраты тепла (1220+228,73x кДж) мы компенсируем выделяющимся в ходе реакции теплом в количестве 857,82x кДж. Решив нехитрое уравнение 1220+228,73x = 857,82x, получаем x = 1,94 моля. Вот теперь мы точно знаем (без учета потерь тепла), что оксида железа надо взять 1,94*159,694 = 309,8 г, а алюминия 2*1,94*26,98 = 104,7 г.

5. Сплавить полученную смесь со щелочью, затем плав покипятить в растворе щелочи (школьнику можно зачесть обработку смеси раствором щелочи или плава водой) и отфильтровать железо:



Далее подкислить раствор (надежнее слабокислым реагентом), образовавшийся осадок отфильтровать и прокалить:

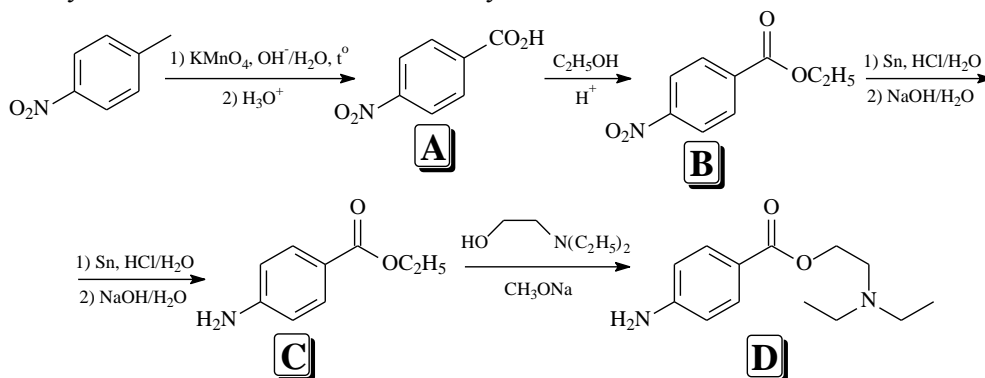


Система оценивания:

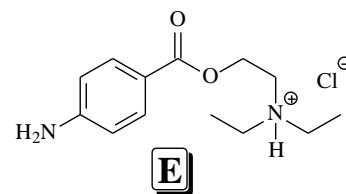
1. Название метода	1 балл
Расчет тепловых эффектов реакций	0,5 б. × 9 = 4,5 балла
Эндотермические реакции	1 б. × 2 = 2 балла
Реакция с Tl ₂ O	1 балл
Расчет количества тепла	1 балл
2. Расчет тепла на плавление	1 балл
Массы навесок	1 балл
3. Расчет тепла на нагрев	1 балл
Массы навесок	1 балл
4. Расчет с учетом нагрева продуктов	3 балла
6. Способ разделения до 3,5 б (нерациональный 2 б, неполный 1 б)	3,5 балла
Всего	20 баллов

Задание 5. (Авторы О.Г. Сальников, М.А. Ильин)

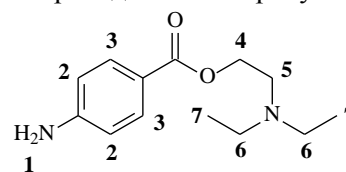
1. Первая стадия синтеза новокаина – окисление метильной группы *p*-нитротолуола до карбоксильной под действием перманганата калия в щелочной среде с последующим подкислением; в результате получается *p*-нитробензойная кислота **A**. Следующая стадия – этерификация **A** этанолом в условиях кислотного катализа с образованием сложного эфира **B**. Затем оловом в соляной кислоте восстанавливают нитрогруппу до аминогруппы (реакция Зинина). При последующем подщелачивании выделяется этиловый эфир *p*-аминобензойной кислоты **C**. Переэтерификацией в условиях основного катализа получают новокаин **D**.



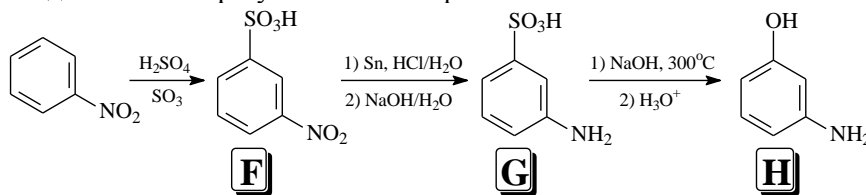
2. В молекуле новокаина присутствует два атома азота: первый – третичный, связанный только с насыщенными атомами углерода; другой – связан с ароматическим кольцом. В кислой среде в первую очередь протонироваться будет атом азота, обладающий наибольшей основностью. Ароматические амины более слабые основания, чем алифатические, т.к. в ариламины неподеленная пара атома N участвует в *p*, π -сопряжении ароматического кольца (частично «размазана» по кольцу). Следовательно, в первую очередь протонироваться будет более основный третичный атом азота. Структурная формула соединения **E** приведена справа.



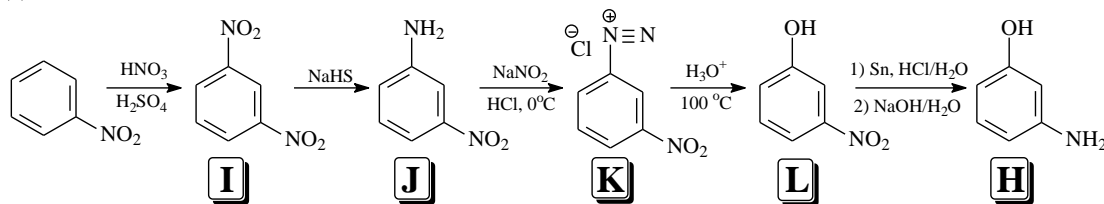
3. Соотнесение 7 наблюдаемых в спектре ЯМР ^1H новокаина сигналов приведены на рисунке (эквивалентные атомы водорода отмечены одинаковыми цифрами, неэквивалентные – разными цифрами от 1 до 7). Поскольку относительная интенсивность сигналов в спектре ЯМР ^1H обычно пропорциональна количеству эквивалентных атомов водорода, соотношение интенсивностей этих сигналов (в порядке, указанном на рисунке): 2 : 2 : 2 : 2 : 2 : 4 : 6 или 1 : 1 : 1 : 1 : 1 : 2 : 3.



4. Первая стадия верхней цепочки получения **H** – сульфирование нитробензола – реакция электрофильного замещения в ароматическом кольце. Нитрогруппа – *meta*-ориентант, следовательно, **F** – *m*-нитробензолсульфо кислота. Затем NO_2 -группу восстанавливают до аминогруппы в условиях реакции Зинина, при этом получается соединение **G**. При его сплавлении со щелочью при температуре 300 °C и последующем подкислении образуется *m*-аминофенол **H**.

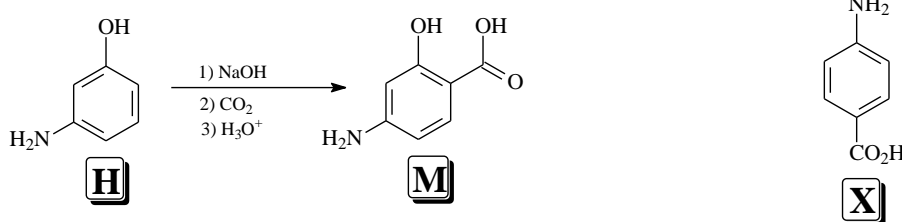


Первая стадия нижней цепочки получения **H** – нитрование нитробензола (тоже реакция электрофильного замещения в ароматическом кольце), образуется *m*-динитробензол **I**. При взаимодействии динитропроизводного **I** с гидросульфидом натрия происходит восстановление лишь одной нитрогруппы до аминогруппы, **J** – *m*-нитроанилин. При взаимодействии нитрита натрия в кислой среде при охлаждении с первичными ароматическими аминами образуются нестабильные соли диазония, которые при кипячении в подкисленном водном растворе превращаются в фенолы. Затем восстановлением оловом в соляной кислоте из *m*-нитрофенола **L** получают соединение **H**.



Рассмотрим последнюю стадию синтеза ПАСК. Вначале получают *m*-аминофенолят, который затем вводят в реакцию Кольбе (электрофильное ароматическое замещение диоксидом углерода в фенолах с образованием гидроксibenзойных кислот). Теперь необходимо определиться с направлением атаки электрофила. Отметим, что поскольку в этой реакции используется натриевая соль, замещение будет идти в *ortho*-положение к

гидроксогруппе (известно, что если использовать калиевую соль, образуется *para*-замещенное производное). Однако в молекуле *m*-нитрофенола **L** присутствует два разных *орто*-положения по отношению к гидроксогруппе. В условии задания оговорено, что и соединение **D**, и соединение **H** являются производными некоего соединения **X** (ПАБК). Поскольку в структуре **D** аминогруппа находится в *para*-положении к карбоксильной (точнее, сложноэфирной) группе, то, вероятно, и в структурах **H** и **X** мы будем иметь аналогичное расположение этих групп в кольце. Структурную формулу соединения **X** можно предложить, руководствуясь его брутто-формулой (C₇H₇NO₂), а также учитывая схожесть его строения с соединениями **D** и **H**.



5. ПАБК – «*para*-аминобензойная кислота», ПАСК – «*para*-аминосалициловая кислота».

Система оценивания:

1. Структурные формулы соединений A-D	1,5 б. × 4 = 6 баллов
2. Структура E	1,5 балла
3. Отнесения сигналов и их относительная интенсивность.....	1 б. + 1 б. = 2 балла
4. Структуры соединений F-M и X	1,5 б. × 9 = 13,5 баллов
<i>(Примечание: если для соединений G, H и M приведены структурные формулы в виде соответствующих солей, их оценивают полным баллом (по 1,5 б. за каждую))</i>	
6. Расшифровка названий ПАБК и ПАСК.....	0,5 б. × 2 = 1 балл
Всего	24 балла