

Содержание и методические особенности заданий Московской олимпиады школьников по химии. 10-11 классы

В.В. Еремин

ПЛАН

1. Введение
2. Основные типы задач для 10-го класса
3. Основные типы задач для 11-го класса
4. Выводы и рекомендации
5. Литература и интернет-источники
6. Задачи для самоконтроля

1. Введение

Программа по химии средней школы (10-11 классы) отличается от программы основной школы (8-9 классы), в первую очередь, изучением органической химии и физической химии (главным образом химического равновесия и химической кинетики), которых нет в новом стандарте основной школы. Кроме того, неорганическая химия дается на более углублённом уровне, чем в основной школе. Стехиометрические расчеты уже не являются главным элементом содержания задач, как в 8-9 классах, а служат лишь вспомогательным средством для решения.

Мы провели анализ содержания заданий МОШ за последние годы, начиная с 2010-го. Ниже мы рассмотрим основные типы задач для 10-го и 11-го классов, причем ограничимся только темами, которых не было в основной школе.

2. Основные типы задач для 10-го класса

1) Задачи на газовые смеси

Они составляют почти треть от общего числа заданий, т.е. в среднем каждый год – по две задачи. В этих задачах требуется по физическим и/или химическим свойствам установить качественный и количественный состав смеси. Для решения задач необходимо знать закон Авогадро и уметь находить состав смеси по средней молярной массе или относительной плотности смеси (такие задачи стали появляться даже в 8-9 классах). В смесях чаще всего фигурируют кислотные газы, образующиеся при сгорании, – CO_2 и SO_2 , а также предельные и непредельные углеводороды. Полезно помнить все газы с молярными массами 28 г/моль (N_2 , CO , C_2H_4) и 44 г/моль (CO_2 , N_2O , C_3H_8).

Пример 1 (2011 год). После пропускания смеси трех газов, имеющей плотность по водороду 25, через подкисленный раствор перманганата калия, ее объем уменьшился вдвое, а плотность по водороду снизилась до 18. Если же пропустить исходную смесь через щелочной раствор перманганата калия, то её объем уменьшается в четыре раза, а плотность по водороду снижается до 14. Каким может быть качественный и количественный состав исходной газовой смеси, если известно, что продукты ее сгорания в кислороде полностью поглощаются раствором щелочи?

Рекомендация для решения. По уменьшению объема в двух опытах можно найти объемное (молярное) соотношение газов: 2 : 1 : 1. Смесь не содержит азота, так как он не горит. Тогда газ с плотностью по водороду 14 ($M = 28$ г/моль), который не поглощается перманганатом калия – это CO . Его смесь с другим газом, который поглощается щелочью, но не поглощается кислотой, имеет молярную массу 36 г/моль. По молярному соотношению и хими-

ческим свойствам легко установить, что это – CO_2 . Молярная масса третьего газа находится по плотности всей смеси по водороду – 64 г/моль, что соответствует SO_2 .

Олимпиадная идея. Комбинация кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств газов.

Ответ. 25% CO , 25% CO_2 , 50% SO_2 .

В задачах на смеси удобно использовать различные средние величины, характеризующие смесь в целом. Это не только средняя молярная масса, но и, например, среднее число молекул водорода, которое может присоединиться к молекуле углеводорода, или среднее число атомов в молекуле.

Пример 2 (2012 год). Один литр газообразной смеси двух непредельных углеводородов при полном гидрировании может присоединить 1,8 литра водорода. При сгорании одного литра исходной смеси образуется 2,2 литра углекислого газа. Определите качественный и количественный состав смеси. Все объемы измерены при одинаковых условиях. Рассчитайте плотность исходной смеси по водороду.

Рекомендация для решения. Из соотношения объемов водорода и смеси 1,8 : 1 следует, что среднее число присоединяемых молекул H_2 на молекулу углеводорода равно 1,8, отсюда можно предположить, что углеводороды – это алкен ($+1\text{H}_2$) и алкин ($+2\text{H}_2$). Пусть алкена было x л, алкина – y л, тогда $x + y = 1$, $x + 2y = 1,8$, откуда $x = 0,2$, $y = 0,8$.

Далее, объем CO_2 , образующегося при сгорании смеси, в 2,2 раза превосходит объем смеси, следовательно среднее число атомов углерода в молекуле углеводорода в данной смеси равно 2,2. Проще всего предположить, что один углеводород включал 2 атома углерода, а в второй – 3. Пусть первого углеводорода было a л, а второго – $(1-a)$ л, тогда $2,2 = 2a + 3(1-a)$, откуда $a = 0,8$, $(1-a) = 0,2$. Сравнивая с данными по водороду, заключаем, что объем 0,2 л соответствовал алкену с тремя атомами углерода, C_3H_6 , а 0,8 л – алкину с двумя атомами углерода, C_2H_2 .

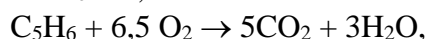
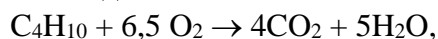
Плотность по водороду можно найти по стандартной формуле через объемные доли газов в смеси: $D_{\text{H}_2} = M_{\text{ср}} / 2$, $M_{\text{ср}} = \varphi_1 M_1 + \varphi_2 M_2$.

Олимпиадная идея. Использование средних величин для определения состава смеси.

Ответ. 0,2 л C_3H_6 , 0,8 л C_2H_2 . $D_{\text{H}_2} = 14,6$.

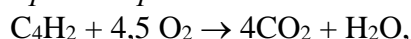
Пример 3 (2015 год). Для полного сгорания смеси бутадиена-1,3, бутана и циклопентадиена требуется объем кислорода в 5,5 раз превышающий объем исходной смеси (объемы измерены в газовой фазе при одинаковых условиях). Вычислите объемную долю бутадиена-1,3 в смеси.

Олимпиадная идея. Два разных вещества – бутан и циклопентадиен – при сгорании потребляют одно и то же количество кислорода:



поэтому в данной задаче на смесь их можно рассматривать как одно вещество.

Краткое решение.



$v(\text{C}_4\text{H}_2) = x$, $v(\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_5\text{H}_6) = 1-x$, тогда

$$4,5x + 6,5(1-x) = 5,5,$$

$x = 0,5$.

Ответ. 50%.

Пример 4 (2017 год). Газ I с плотностью по водороду 16 пропустили через избыток бромной воды, при этом его объем уменьшился в четыре раза, а плотность по водороду возросла до 22. Полученный при этом газ II сожгли в кислороде. Газ, образовавшийся при сго-

рании (после конденсации паров воды), представляет собой индивидуальное вещество и занимает в 3 раза больший объём (н. у.), чем исходный газ II, однако имеет с ним одинаковую плотность. Известно, что газ II — эквимольная смесь двух индивидуальных веществ, газообразных при комнатной температуре. Определите качественный и количественный состав газа I (если возможно, то укажите несколько вариантов). Приведите необходимые рассуждения и расчёты.

Олимпиадная идея. Средняя молярная масса смеси больше минимальной и меньше максимальной молярной массы газов, находящихся в смеси. Отсюда газ, поглощаемый бромной водой, имеет молярную массу меньше 32 г/моль, это — этилен или ацетилен. Точный расчет по объемным долям (75% поглотилось, 25% осталось) дает этилен. Дальше — стандартный расчет состава смеси алканов по молярной массе смеси и объему CO_2 . При этом оказывается, что смесь двух газов по составу совпадает с индивидуальным веществом — пропаном.

Ответ. 75% этилена, по 12,5% этана и любого из двух изомеров C_4H_{10} .

2) Классические «угадайки», определение формулы вещества по элементному составу и химическим свойствам

К середине 10-го класса учащимися накоплен достаточно большой багаж фактических знаний о свойствах неорганических веществ, а также о свойствах углеводородов и кислородсодержащих органических соединений. Это позволяет предлагать им классические олимпиадные задачи-«угадайки» на определение формул неизвестных веществ, комбинируя данные по элементному составу с количественной информацией о химических превращениях. В большинстве своем эти задачи можно решать как чисто формально, на основе только стехиометрических вычислений, так и пользуясь только химической эрудицией. Оптимальным является сочетание этих двух подходов.

По понятным причинам неорганических угадаек дается несколько больше, чем органических.

Пример 5 (2012 год). При нагревании 5,52 г неорганического вещества **A** выделяется 0,672 л газа (н.у.) и остается твердое вещество **B** массой 4,32 г. При пропускании газа через раствор гидроксида калия его объем уменьшается в три раза, а масса раствора КОН увеличивается на 0,88 г. Полученное вещество **B** не растворяется в обычных кислотах, но растворяется в концентрированной азотной кислоте, при этом образуется соединение **B** и выделяется газ, который полностью поглощается раствором КОН, при этом масса раствора КОН увеличивается на 1,84 г. Вещество **B** в твердом виде разлагается при нагревании, давая снова вещество **B**. Определите вещества **A–B** и напишите уравнения всех упомянутых реакций. Ответ подтвердите расчетами.

Рекомендация для решения. Сначала надо найти состав газа, образовавшегося при разложении **A**. Его масса равна $5,52 - 4,32 = 1,20$ г, а количество вещества — 0,03 моль, следовательно молярная масса — 40 г/моль. Из реакции с раствором КОН следует, что это смесь газов в соотношении 2:1, причем газ, который поглощается, — CO_2 . По средней молярной массе находим, что оставшийся газ — O_2 .

Таким образом, исходное вещество **A** — соль угольной кислоты, которая разлагается с выделением не только углекислого газа, кислорода. Это возможно в случае серебра и ртути (II), оксиды которых могут разлагаться при нагревании. Проверка по уравнения разложения карбонатов показывает, что подходит серебро.

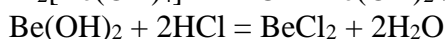
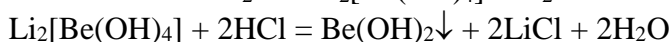
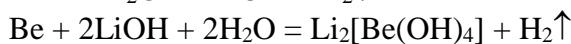
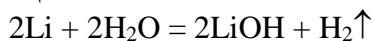
Олимпиадная идея. Использование закона сохранения массы для установления формулы газа по молярной массе.

Ответ. **A** — AgNO_3 , **B** — Ag , **B** — NO_2 .

Пример 6 (2011 год). При полном растворении в воде сплава двух металлов массой 6,24 г было получено 11,2 л газа (н.у.). При медленном добавлении к полученному раствору соляной кислоты выпал осадок, который при дальнейшем добавлении кислоты растворился. Из каких металлов состоял сплав? Определите процентное содержание каждого металла.

Рекомендация для решения. При решении таких задач полезно понятие «эквивалента» – массы вещества, которое способно вытеснить (соединиться с) 1 г H₂ из кислот или щелочей или соединиться с 8 г O₂. Эквивалент простого вещества равен молярной массе, деленной на валентность элемента в образующемся соединении. В данном случае смесь вытесняет из воды ровно 0,5 моль, или 1 г водорода, поэтому средний эквивалент равен 6,24 г/моль. Это означает, что один из двух металлов имеет эквивалент меньше этого значения – такой металл только один, бериллий (эквивалент равен 9/2 = 4,5 г/моль). Но бериллий нерастворим в воде! Зато он растворим в щелочах, которые образуются при взаимодействии щелочных металлов с водой. Таким образом, в воде растворили сплав бериллия и щелочного металла.

У щелочных металлов эквивалент равен молярной массе. По условию задачи, эквивалент не может очень сильно отличаться от среднего значения 6,24 г/моль, поэтому надо взять самый легкий щелочной металл – литий (эквивалент – 7 г/моль). Уравнения реакций:



После того, как определены металлы, расчет состава смеси становится стандартной задачей на уравнения с двумя неизвестными.

Олимпиадная идея. Одно вещество в смеси реагирует с продуктами превращения второго вещества (аналог сопряженных реакций). Использование эквивалентов и средних величин для определения качественного состава смеси.

Ответ. 78,1 масс.% Li, 21,9% Be.

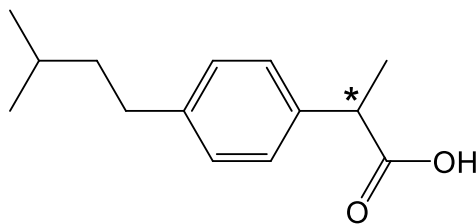
Формулы органических веществ определяют по элементному составу, относительной плотности паров, анализу продуктов сгорания, а если вещество имеет кислотный или основной характер, то – по результатам кислотно-основного титрования.

Пример 7 (2010 год). Разбирая на полках обезболивающие препараты, фармацевт наткнулся на банку с белыми кристаллами. Фирменная этикетка почти стерлась, и можно было прочесть только часть названия вещества: «S-2-(*para*-изо...)-про...овая.....». На титрование водного раствора 1,0 грамма этих кристаллов было израсходовано 4,85 мл 1 М раствора NaOH. Элементный анализ показал, что помимо углерода и водорода, вещество содержит 15,5 % кислорода по массе. Попробуйте по имеющимся данным восстановить брутто-формулу, а затем и структуру этого соединения. Обоснуйте свой выбор.

Рекомендация для решения. По названию, очевидно, что это вещество – кислота, причем в ее составе есть бензольное кольцо – об этом свидетельствует приставка «*para*».

Молярную массу вещества можно определить по данным титрования. Если кислота – одноосновная, то ее молярная масса равна $1,0 / 0,00485 = 206$ г/моль. По массовой доле кислорода находим, что в молекуле – два атома кислорода, они входят в состав карбоксильной группы. Остальные $206 - 32 = 174$ г/моль приходятся на углерод и водород. Подбором находим, что брутто-формула вещества – C₁₃H₁₈O₂.

Из 13 атомов углерода три приходятся на углеродный скелет кислоты (пропионовой), 6 – на бензольное кольцо, которое соединено со 2-м атомом углерода, а оставшиеся 4 – на углеводородный радикал, связанный с бензольным кольцом в *para*-положении относительно углеродного скелета кислоты. Радикал с приставкой «изо» в названии, содержащий 4 атома углерода, – это изобутил: CH₃CH(CH₃)CH₂–. Таким образом, структурная формула кислоты:



Так как в названии присутствует буква S-, обозначающая конфигурацию асимметрического атома углерода, то такой атом обязан в молекуле присутствовать. В данной структуре он обозначен звездочкой.

Олимпиадная идея. Определение состава вещества путем совместного анализа фрагмента названия, элементного состава и результатов титрования. Учет изомерии положения в бензольном кольце.

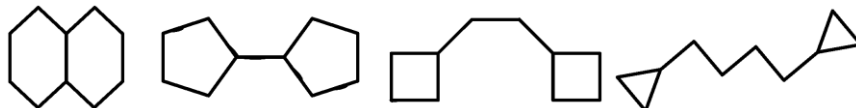
Ответ. $C_{13}H_{18}O_2$, S-2-(*para*-изобутил)-пропионовая кислота.

3) Определение состава и строения углеводородов (изомерия)

Углеводороды – основная тема в органическом блоке для 10-го класса. Состав углеводородов определяют по элементному составу, относительной плотности паров или анализу продуктов сгорания, а строение – по данным о числе изомеров, химическим свойствам или структурной информации. Для определения возможного строения по молекулярной формуле полезным является понятие степени ненасыщенности, которая равна разности между числом атомов водорода в данном углеводороде и алкане с таким же числом атомов углерода.

Пример 8 (2013 год). Определите брутто-формулу углеводорода, который имеет молекулярную массу меньше 180 и содержит 86,96% углерода по массе. Предложите возможные варианты строения этого углеводорода, если известно, что он имеет в своей структуре только вторичные и третичные атомы углерода и два одинаковых цикла.

Рекомендация для решения. По массовой доле находим брутто-формулу C_5H_9 . Во всех углеводородах – четное число атомов водорода, поэтому данную формулу надо умножить на 2 (на 4 или больше – нельзя из-за ограничения по молекулярной массе), получим молекулярную формулу $C_{10}H_{18}$. Эта молекула содержит на 4 атома H меньше, чем соответствующий алкан, это благодаря двум циклам, которые, по условию, есть в молекуле. Кратных связей или бензольных колец в молекуле нет. Нет также первичных и четвертичных атомов, следовательно каждая углеродная цепь завершается не первичным атомом углерода (группой CH_3), а циклом. Осталось только рассмотреть разные варианты двух одинаковых циклов – от C_3 до C_6 , это дает 4 возможные структуры:



Олимпиадная идея. Конструирование возможных структур по молекулярной формуле с ограничениями по симметрии и типам атомов углерода. Использование степени ненасыщенности.

Структуру углеводорода можно определить по числу продуктов реакции (как это делали в 19-м веке).

Пример 9 (2014 год). При бромировании молекулярным бромом на свету ароматический углеводород, производное бензола, состава C_9H_{12} образует два изомерных монобромпроизводных. Предложите возможные структурные формулы для этого соединения. Ответ обоснуйте. Сколько изомерных мононитросоединений может быть получено при нитровании данного углеводорода? Изобразите их структурные формулы.

Рекомендация для решения. Первая идея – зависимость направления органической реакции от условий: на свету бромирование идет в боковую цепь. Число разных монобромпроизводных равно числу неэквивалентных атомов водорода в цепи (цепях). Из 8 ароматических углеводородов состава C_9H_{12} пять дают три монобромпроизводных, один – единственное монобромпроизводное и два углеводорода дают по два производных. Искомые углеводороды – 1,2,3-триметилбензол и изопропилбензол. Первый дает два моонитросоединения при нитровании в кольцо, а второй – три (хотя радикал C_3H_7 – ориентант первого рода, замещение в *мета*-положение возможно, хотя и с очень небольшим выходом).

Олимпиадная идея. Анализ структуры углеводорода на предмет структурной эквивалентности атомов водорода и углерода.

Кроме задач на указанные выше темы в 10-м классе встречаются задачи на качественный анализ неорганических веществ и знание химических свойств отдельных веществ или классов соединений. Для решения этих задач, как правило, достаточно хорошего владения школьной программой.

3. Основные типы задач для 11-го класса

Анализ заданий за 8 лет позволил выделить три основных типа задач для 11-го класса, которые охватывают более 80% от общего числа задач: 1) классические «угадайки» – как органические, так и неорганические; 2) цепочки органических реакций; 3) задачи по физической химии. Последние два типа характерны только для 11-го класса.

1) «Угадайки»

В силу ограниченности лекции мы не сможем подробно анализировать все типы «угадаек», мы просто приведем самые интересные задачи с короткими комментариями. Много разнообразных угадаек содержится в необычной книге [3], которую очень полезно использовать для подготовки к олимпиадам высшего уровня.

Интересный химический пример вещества, которое при двух разных температурах полностью разлагается по совершенно разным путям, приводится в следующей задаче.

Пример 1 (2014 год). Полное разложение 9,00 г соединения **X** при 200 °С дает газообразную смесь двух веществ **A** и **B** с общим объемом 15,5 л (при 1 атм и 200 °С). Аналогичное полное разложение 9,00 г **X** при 500 °С дает газообразную смесь двух других веществ **C** и **D** с общим объемом 25,4 л (при 1 атм и 500 °С). Газы **A**, **B** и **C** весьма токсичны. При гидролизе (необходимо нагревание) исходного соединения **X** в кислой среде наблюдается выделение газа **A**, а в щелочной – газа **B**. С помощью расчетов и рассуждений определите вещества **A**, **B**, **C**, **D**, **X** и напишите уравнения всех реакций упомянутых в задаче.

Рекомендация для решения. Ключ к решению в обоих случаях – средняя молярная масса смеси продуктов, а также информация о токсичности веществ. Общая масса продуктов в обоих случаях равна массе исходного вещества, 9,00 г, а количество вещества – 0,4 моль, поэтому средняя молярная масса равна 22,5 г/моль. Это означает, что в каждом случае один из продуктов – очень легкий, например NH_3 или H_2O . Если газы при разложении образовались в равных количествах, то сумма их молярных масс равна удвоенной средней, т.е. 45 г/моль, тогда второй газ в случае NH_3 имеет молярную массу 28 г/моль, а в случае H_2O – 27 г/моль. С учетом того, что эти газы образуются из одного и того же вещества, можно понять, что 28 г/моль включают элемент O, а 27 г/моль – элемент N. Исходное вещество имеет молекулярную формулу $CONH_3$, это – формамид, $H-CO-NH_2$. Единственный нетоксичный продукт разложения – вода. Газ **B**, который выделяется в щелочной среде, – NH_3 .

Олимпиадная идея. Использование закона сохранения массы для установления формул газов по средней молярной массе.

Ответ. **X** – HCONH₂, **A** – CO, **B** – NH₃, **C** – HCN, **D** – H₂O.

В другой задаче зашифрован интересный промышленный способ получения твердого вещества химическим осаждением из газовой фазы.

Пример 2 (2013 год). Бинарное соединение элементов **A** и **B** широко применяется при производстве электроники. В промышленности АВ получают, нагревая эквимольную смесь газов **X** и **Y**: образующийся при этом АВ кристаллизуется на подложке, а единственный побочный продукт **Z** остается в газовой фазе. Из 794 мг **X** и 539 мг **Y** получается 465 мл газа **Z** (при н.у.) и 1,00 г АВ (кстати, этого количества достаточно для производства более 100 мобильных телефонов). Само вещество АВ химически инертно, а вот исходные соединения **X** и **Y** легко воспламеняются на воздухе. Соединение **X** также бурно реагирует с водой с выделением газа **Z**, причем из 1 моль **X** образуется 3 моль **Z**. С помощью расчетов определите формулы веществ, описанных в задаче.

Рекомендация для решения. По реакции между **X** и **Y** можно найти массу **Z**, количество вещества – через объем, и затем молярную массу: 16 г/моль, это – метан, CH₄. Следующий ключ к решению – реакция **X** с водой, которая приводит к образованию тройного количества метана. **X** не может быть карбидом, так как это – газ. Из чего же еще при гидролизе образуется метан? Из метильных производных, в данном случае Э(CH₃)₃, уравнение реакции: Э(CH₃)₃ + 3H₂O = Э(OH)₃ + 3CH₄. Но тогда и в реакции с **Y** будет выделяться тройное количество CH₄: **X** + **Y** → 3CH₄ + АВ. Количество метана известно из его объема, по уравнению находим количество **X** и его молярную массу: 114,7 г/моль, что соответствует Ga(CH₃)₃. Для вещества **Y** по этому же уравнению получается молярная масса 78 г/моль, что соответствует AsH₃. Арсенид галлия GaAs – популярный полупроводниковый материал.

Олимпиадная идея. Использование закона сохранения массы для установления формулы газа по молярной массе. Составление схем реакций с коэффициентами для расчета количества вещества, определения молярной массы и установления химической формулы.

Ответ. **X** – Ga(CH₃)₃, **A** – Ga, **B** – As, **Y** – AsH₃, **Z** – CH₄.

Пример 3 (2017 год). Соединение X, содержащее 75,0 % углерода и 10,8 % некоторого металла (по массе), широко применяется в органической химии. Про свойства X известно следующее: при взаимодействии соединения X с водой выделяется бесцветный горючий газ Г1; X реагирует с углекислым газом с образованием соли; при нагревании X разлагается на два бинарных соединения Y и Z. При растворении Y в воде выделяется бесцветный горючий газ Г2, а состав полученного раствора совпадает с составом раствора, полученным при растворении X. Взаимодействие вещества Z с газом Г2 в определённых условиях приводит к образованию газа Г1. Установите брутто-формулы веществ X, Y, Z, Г1, Г2 и напишите уравнения упомянутых в задаче реакций, если известно, что газ Г1 не обесцвечивает подкисленный раствор перманганата калия.

Ключ к решению, как и во многих других олимпиадных задачах, – информация о массовых долях. Очевидно, что кроме углерода и металла, в соединении X присутствует водород. Из массовых долей легко находится соотношение углерода и водорода: $\nu(\text{C}) : \nu(\text{H}) = 4 : 9$, после чего путем перебора валентностей можно установить и металл – литий. Вещество X – бутиллитий, C₄H₉Li. Реакции с участием этого вещества – гидролиз и разложение – легко устанавливаются по данным задачи.

Олимпиадная идея – анализ химических свойств неизвестного ранее вещества, исходя из химической логики и информации, представленной в задаче.

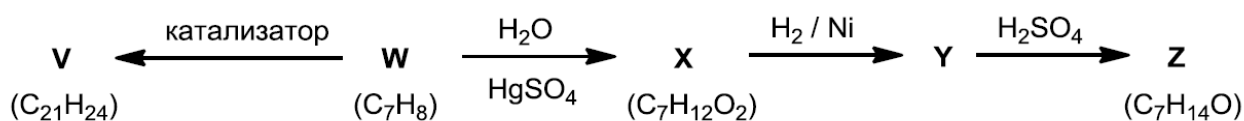
Ответ. **X** – C₄H₉Li, **Y** – LiH, **Z** – C₄H₈, Г1 – C₄H₁₀, Г2 – H₂, соль – C₄H₉COOLi.

2) Цепочки органических реакций

Это – очень распространенный тип задач. Для их решения надо хорошо представлять себе классы органических веществ и их взаимную связь, знать основные типы органических реакций и условия, в которых они осуществляются. При анализе органических реакций надо рассматривать отдельно изменение углеродного скелета и превращения функциональных групп.

Цепочки могут иметь самую разнообразную форму. Почти всегда надо установить структуру веществ в цепочке, для чего даются условия реакций и зачастую – молекулярные формулы.

Пример 4 (2010 год). Расшифруйте приведенную схему превращений, если известно, что соединение **Z** имеет в своей структуре шестичленный цикл, а соединение **V**, в отличие от **W**, не обесцвечивает бромную воду. Предложите способ получения **W** из какого-либо циклоалкана и неорганических веществ. Приведите формулы всех трех возможных пространственных изомеров **Z**.



Рекомендация для решения. Ключ к решению – реакция **W** → **X**. Судя по условию, это – реакция Кучерова, а сравнивая молекулярные формулы **X** и **W**, находим, что присоединяются две молекулы воды. Следовательно, в составе **W** – две тройные связи. Вещество **V** образуется в результате тримеризации **W** и не обесцвечивает бромную воду, следовательно там происходит образование двух бензольных колец наподобие реакции синтеза бензола из ацетилена.

Далее, вещество **X** – дикетон, он присоединяет две молекулы H_2 , давая двухатомный спирт состава $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2$, который затем отщепляет воду, превращаясь в **Z**. Последнее вещество имеет в структуре шестичленный цикл, следовательно группы OH были разделены 5 атомами углерода, а в исходном веществе **X** тройные связи находились на концах неразветвленной цепи:

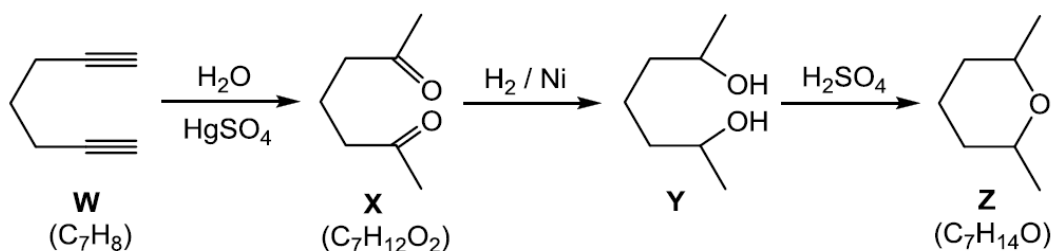
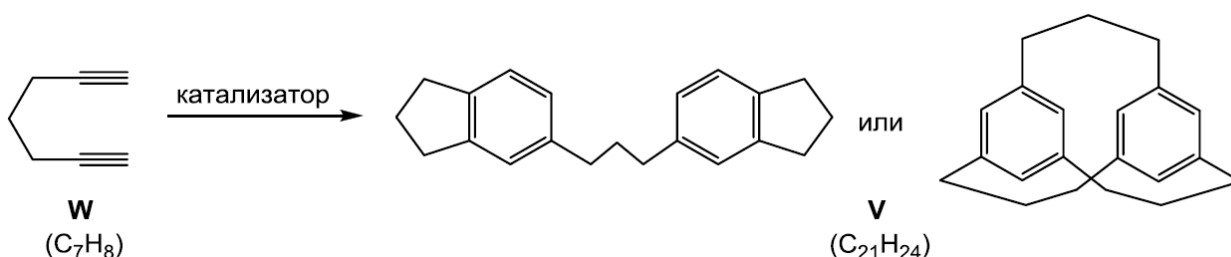


Схема тримеризации **W**:

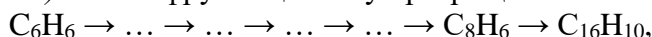


Олимпиадная идея. Определение типа превращения по разности молекулярных формул продукта и реагента («формульная угадка») с привлечением дополнительной структурной и химической информации из условия.

Интересный тип заданий – цепочка, в которой даны формулы начального и конечного веществ и перечислены условия всех реакций без указания порядка их применения. Предла-

гается самостоятельно построить схему синтеза. Такие задачи хорошо отражают логику органического синтеза.

Пример 5 (2011 год). Расшифруйте цепочку превращений:

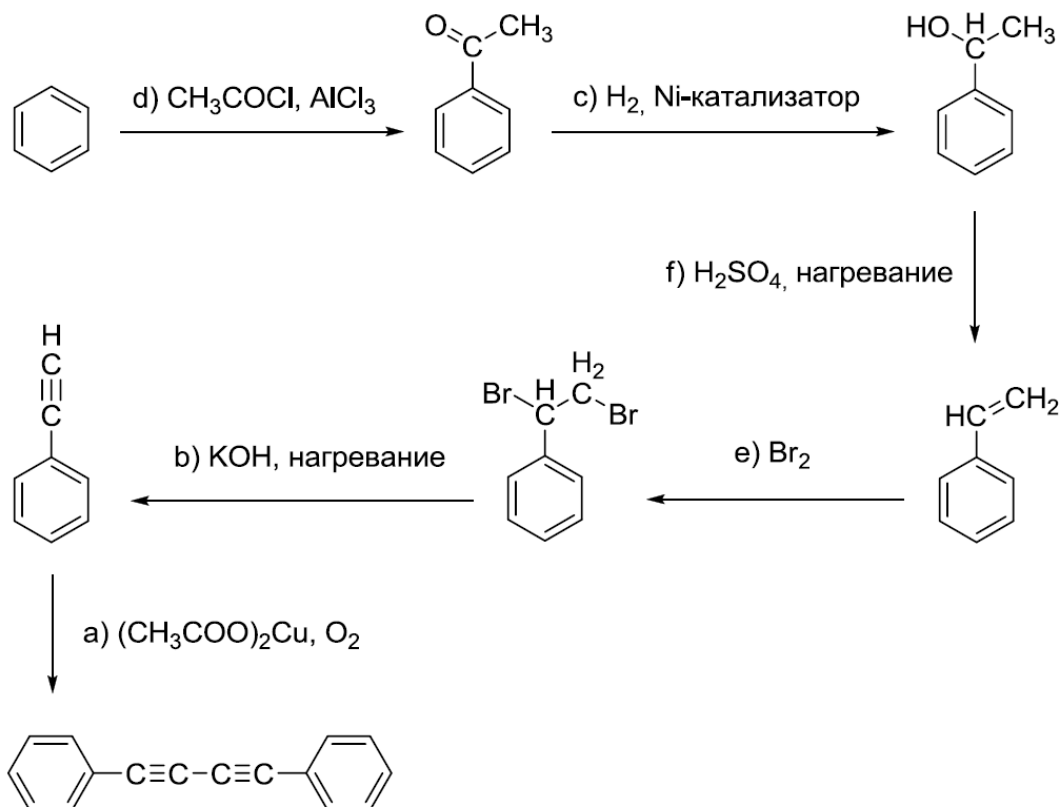


расставив приведенные ниже реагенты в правильном порядке: (a) $(CH_3COO)_2Cu$, O_2 ; (b) KOH, нагревание; (c) H_2 , Ni-катализатор; (d) CH_3COCl , $AlCl_3$; (e) Br_2 ; (f) H_2SO_4 , нагревание. Приведите структурные формулы всех органических продуктов.

Рекомендация для решения. Самое естественное – предположить, что исходное вещество – бензол, и бензольное кольцо сохраняется во всех превращениях, тогда на предпоследней стадии образуется C_8H_6 – фенилацетилен, $C_6H_5C\equiv CH$.

Из предложенных условий единственное, подходящее для реакции с бензолом – (d). В этой реакции происходит ацилирование бензола и образуется ароматический кетон. Кетон вступает в реакцию гидрирования (c), давая вторичный спирт, который отщепляет воду, (f). Двойная связь присоединяет бром, (e), образовавшийся дибромид вступает в реакцию дегидробромирования (b), давая фенилацетилен.

Единственная нетривиальная реакция в данной цепочке – последняя. Но и ее можно написать, если проанализировать молекулярные формулы. В реакции $C_8H_6 \rightarrow C_{16}H_{10}$ происходит удвоение формулы с отщеплением H_2 – это процесс окисления: как раз для этого у нас есть условие (a) – кислород в присутствии ацетата меди (катализатор). Нетрудно догадаться, что от каждой молекулы $C_6H_5C\equiv CH$ под действием O_2 отщепляется по одному атому H, а образующиеся радикалы соединяются между собой. Полная схема превращений:



3) Задачи по физической химии

Школьный курс физической химии включает три основные темы: строение вещества, химическая термодинамика (теплота реакций, химическое равновесие), химическая кинети-

ка. Все они требуют неплохой физико-математической подготовки, поэтому весьма трудны для восприятия. Для подготовки к олимпиадам можно использовать книгу [4].

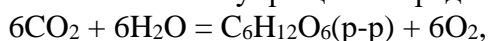
Московская олимпиада, как правило, ограничивается самым простым из разделов физхимии – термохимией: почти все физико-химические задачи для 11-го класса посвящены этой теме. Для их решения необходимо знать закон Гесса и основные следствия из него ([4], § 3.1). Надо также хорошо понимать, что теплота – экстенсивное свойство: она прямо пропорциональна количеству (массе) вещества.

Пример 6 (2013 год). Превращение виноградного сока в вино с химической точки зрения является расщеплением одной молекулы глюкозы на две молекулы этанола под действием микроорганизмов без доступа воздуха. Рассчитайте, сколько энергии получают микроорганизмы из 1 г глюкозы, если известно, что пищевая энергетическая ценность 1 г глюкозы ($C_6H_{12}O_6$) составляет 3,9 ккал, а 1 г этанола – 7,1 ккал. Какое соединение является вторым продуктом ферментативного расщепления глюкозы без доступа воздуха?

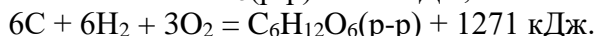
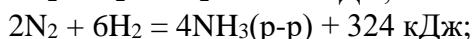
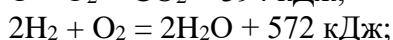
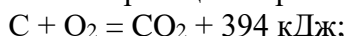
Рекомендация для решения. Под энергетической ценностью в данном случае подразумевается теплота сгорания этанола и глюкозы. Уравнение спиртового брожения глюкозы без доступа воздуха: $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2$. Для расчета его теплового эффекта надо применить такое следствие из закона Гесса: теплота реакции равна разности теплот сгорания реагентов и теплот сгорания продуктов. Теплота сгорания 1 г глюкозы дана, осталось по уравнению брожения рассчитать, сколько граммов спирта образуется: $m(C_2H_5OH) = 2 \cdot 46 / 180 = 0,51$ г. Теплота брожения 1 г глюкозы равна: $Q = Q_{сгор}(C_6H_{12}O_6) - Q_{сгор}(C_2H_5OH) = 3,9 - 0,51 \cdot 7,1 = 0,28$ ккал. А CO_2 не горит, поэтому его в расчете не учитываем.

Ответ. 0,28 ккал.

Пример 7 (2014 год). Цианобактерии играют важную роль в поддержании жизни на Земле благодаря своей способности выделять кислород и связывать азот. Эти две важнейшие реакции можно сильно упрощенно представить следующими уравнениями:



С помощью расчетов оцените, сколько энергии требует каждый из этих процессов, если известна теплота реакций образования каждого реагента и продукта из простых веществ:



Рекомендация для решения. Эта задача – на стандартное следствие из закона Гесса: теплота реакции равна разности теплот образования продуктов и теплот образования реагентов. Но надо обязательно обратить внимание на то, что надо учитывать коэффициенты – как в искомом уравнении, так и в уравнениях реакций образования веществ.

$$Q_1 = Q_{обр}(C_6H_{12}O_6(p-p)) - 6Q_{обр}(CO_2) - 6Q_{обр}(H_2O).$$

Но в условии дана теплота образования не одного, а двух молей H_2O , поэтому $Q_{обр}(H_2O) = 572 / 2 = 286$ кДж/моль. Напомним еще, что теплота образования простого вещества O_2 равна 0.

$$Q_1 = 1271 - 6 \cdot 394 - 6 \cdot 286 = -2809 \text{ кДж}.$$

Аналогично, для второй реакции:

$$Q_2 = 4Q_{обр}(NH_3(p-p)) - 6Q_{обр}(H_2O),$$

теплоты образования N_2 и O_2 равны 0. А в условии как раз дана теплота образования четырех молей NH_3 .

$$Q_2 = 324 - 6 \cdot 286 = -1392 \text{ кДж}.$$

Обе реакции – эндотермические, необходимую для их протекания энергию цианобактерии получают от Солнца.

Ответ. –2809 кДж, –1392 кДж.

Справедливости ради отметим, что одной термохимии может оказаться недостаточно: на МОШ-2017 в 11 классе дали задачу по химической кинетике. Для ее решения надо знать только основное понятие кинетики – скорость реакции и основной закон кинетики – закон действующих масс. Это входит в программу изучения химии на углубленном уровне (см. также [4], § 4.1).

Пример 8 (2017 год). Студент выполнял лабораторную работу по химической кинетике. Для реакции бромциклогексана с разбавленным раствором гидроксида натрия он установил следующую зависимость начальной скорости реакции от концентраций реагентов:

Номер опыта	1	2	3	4
Начальная концентрация $C_6H_{11}Br$, моль/л	0,01	0,02	0,005	0,03
Начальная концентрация NaOH, моль/л	0,0005	0,0001	0,0005	0,0003
Начальная скорость реакции v_0 , моль/(л·с)	0,0217	0,0432	0,0109	

К сожалению, студент не успел завершить последнее измерение. Напишите уравнение протекающей реакции и помогите студенту сдать лабораторную работу, для чего рассчитайте недостающее значение начальной скорости в четвертом опыте. Объясните, как зависит начальная скорость реакции от концентрации каждого из реагентов.

Решение. Применим закон действующих масс:

$v_0 = k[C_6H_{11}Br]^x[NaOH]^y$, где x и y – целые числа, которые предстоит найти (дробные порядки могут встретиться только на финальном этапе Всероссийской олимпиады). Сравним опыты 1 и 3: в них концентрация $C_6H_{11}Br$ отличается в 2 раза и скорость реакции тоже отличается в 2 раза, следовательно $x = 1$. Теперь сравним опыты 1 и 2. Концентрация $C_6H_{11}Br$ отличается в 2 раза, концентрация NaOH – в 5 раз, а скорость – в 2 раза. Из опытов 1 и 3 мы поняли, что скорость прямо пропорциональна $[C_6H_{11}Br]$, это и дает коэффициент 2 в отношении скоростей. Получается, что от концентрации NaOH скорость вообще не зависит, т.е. $y = 0$. Таким образом, $v_0 = k[C_6H_{11}Br]$.

Для того, чтобы заполнить последний столбец, сравним концентрации $C_6H_{11}Br$ в 3 и 4 опытах: они отличаются в 6 раз. Следовательно, начальная скорость в последнем опыте в 6 раз больше, чем в 3-м опыте: $v_0 = 0,0109 \cdot 6 = 0,0654$ моль/(л·с).

4. Выводы и рекомендации

Подводя итоги, сформулируем необходимые условия для успешного выступления учащихся 10-11 классов на Московской олимпиаде школьников.

В 10-м классе необходимо:

- уметь применять закон Авогадро и определять состав газовой смеси по плотности и химическим свойствам;
- знать кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства простейших газов;
- уметь определять формулу вещества по молярной массе или элементному составу;
- уметь находить молярную массу вещества с помощью стехиометрических вычислений по уравнениям реакций или схемам с коэффициентами;

- знать свойства основных классов неорганических веществ и важнейших их представителей;
- знать основы структурной теории органических соединений, уметь находить число изомеров и число структурно эквивалентных атомов;
- знать свойства основных классов углеводов и условия реакций с их участием.

В 11-м классе вдобавок к этому необходимо:

- знать свойства основных классов кислородсодержащих органических соединений;
- знать условия и направления протекания важнейших типов органических реакций;
- уметь анализировать органические превращения с точки зрения структурных изменений;
- понимать принципы термодинамики, уметь проводить расчеты по термодинамическим уравнениям и применять закон Гесса и его следствия;
- знать простейшие понятия химической кинетики и понимать закон действующих масс (для целых порядков).

Разумеется, это – всего лишь необходимые знания и умения, но совершенно недостаточные. Они позволяют быстро выполнять простые, базовые действия при решении задачи, создают основу решения и помогают сосредоточиться на главном – на «изюминке», или олимпиадной идее. Главное в олимпиаде – это не технологии решения, а красивые химические идеи, составляющие суть творческой деятельности учащегося. А для творчества наши методические рекомендации не годятся, здесь рецепт только один – решать как можно больше олимпиадных задач и накапливать творческий опыт.

5. Литература и интернет-источники

1. <http://moschem.olimpiada.ru/tasks> – задания Московской олимпиады по химии прошлых лет с решениями.
2. В.В. Сорокин, В.В. Загорский, И.В. Свитанько. Задачи химических олимпиад. Принципы и алгоритмы решений. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989. (Электронная версия - <http://www.chem.msu.ru/rus/school/sorokin/welcome.html>)
3. А.З. Лисицын, А.А. Зейфман. Очень нестандартные задачи по химии. – М.: МЦНМО, 2015. *Очень интересная книга, содержащая большое количество нетривиальных угадаек по органической и неорганической химии.*
4. В.В. Еремин. Теоретическая и математическая химия для школьников, 2-е изд. – М.: МЦНМО, 2014. *Хорошая книга для подготовки по физической химии.*

6. Задачи для самоконтроля

1. При сжигании 5,2 г органического вещества было получено только 3,36 л диоксида углерода (н.у.) и 1,8 г воды. Молекулярная масса вещества находится в интервале от 80 до 120. Определите брутто-формулу вещества, в ответе укажите общее число атомов в молекуле.
2. Два резко пахнущих бесцветных газа при нагревании в присутствии влаги реагируют между собой, образуя воду и простое твердое вещество (других продуктов реакции нет). С помощью расчетов и рассуждений определите, о какой реакции идет речь, если известно, что из смеси газов объемом 3,00 л (н.у.) образуется 4,29 г простого вещества. В ответе укажите символ элемента, который образует данное простое вещество.
3. Алкен **A** присоединяет 1 моль бромистого водорода с образованием вещества **B** (причем 1 г алкена **A** может присоединить 1,93 г HBr). При взаимодействии **B** с металлическим натри-

ем по реакции Вюрца образуется углеводород **В**, бромирование которого молекулярным бромом на свету приводит только к двум монобромпроизводным — **Г** и **Д**, причем вещество **Г** образуется в значительно большем количестве. Определите строение всех упомянутых веществ. В ответе укажите без пробелов число атомов углерода, водорода и брома в веществе **Г**. (Например, для $C_6H_{10}Br_2$ ответ должен выглядеть так: 6102)

4. При изучении скорости реакции иодирования ацетона в кислой среде



были получены следующие данные:

$[CH_3COCH_3]$, моль/л	$[I_2]$, моль/л	$[H^+]$, моль/л	v , моль/(л·с)
0.80	0.001	0.20	$4.2 \cdot 10^{-6}$
1.60	0.001	0.20	$8.4 \cdot 10^{-6}$
0.80	0.001	0.40	$8.4 \cdot 10^{-6}$
0.80	0.0005	0.20	$4.2 \cdot 10^{-6}$

Определите порядок реакции по каждому веществу. В ответе приведите подряд, без пробелов три натуральных числа: порядки по CH_3COCH_3 , по I_2 и по H^+ .

Указание. H^+ как катализатор участвует в реакции, поэтому скорость реакции может зависеть от $[H^+]$.

Правильные ответы:

1. 11
2. S
3. 6131
4. 101