

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ
ПО ХИМИИ. 2017–2018 уч. г.
МУНИЦИПАЛЬНЫЙ ЭТАП. 11 КЛАСС



Задания, ответы, критерии оценивания

Общие указания: если в задаче требуются расчёты, они обязательно должны быть приведены в решении. Ответ, приведённый без расчётов или иного обоснования, не засчитывается.

Задание 1. Правые части

По правой части уравнения с коэффициентами восстановите формулы веществ и коэффициенты в левой части уравнений реакций:

- 1) ... + ... = $\text{Fe}(\text{CO})_5$
- 2) ... + ... = $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{NaOH}$
- 3) ... + ... = $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- 4) ... + ... + ... = $2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 6\text{NH}_4\text{Cl}$
- 5) ... + ... = $3\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$
- 6) ... + ... + ... = $\text{K}_2\text{FeO}_4 + 3\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 7) ... + ... = $2\text{NaFeO}_2 + \text{CO}_2$
- 8) ... + ... = $2\text{Na}_2\text{FeO}_4 + 2\text{Na}_2\text{O}$
- 9) ... + ... = $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{KCl}$
- 10) ... + ... = $2\text{FeS} + \text{S} + 6\text{NH}_4\text{Cl}$

Задание 2. Анализ неорганического вещества

При прокаливании 5,00 г фиолетового вещества **A** образовалось голубое вещество **B** массой 3,92 г. Если через водный раствор, содержащий 2,00 г вещества **A**, пропустить постоянный ток, то на катоде выделится серебристый металл **C** массой 0,711 г, который притягивается магнитом. При добавлении к раствору **B** раствора нитрата серебра выпадает белый творожистый осадок вещества **D**, нерастворимого в азотной кислоте.

1. Определите вещества **A** – **D**. Ответ подтвердите расчётом.
2. Какую окраску имеет водный раствор вещества **A** и чем она обусловлена?
3. Запишите уравнения катодного и анодного процессов при его электролизе.
4. Приведите ещё два примера металлов, которые так же, как и **C**, притягиваются магнитом.

Задание 3. Необычный эфир

При горении органического соединения **X** массой 12,00 г образуются 11,20 л (н.у.) оксида углерода (IV) и 10,80 г воды. Это соединение устойчиво в щелочной среде и легко гидролизуется в кислой с образованием смеси уксусной кислоты и метанола в молярном соотношении 1:3.

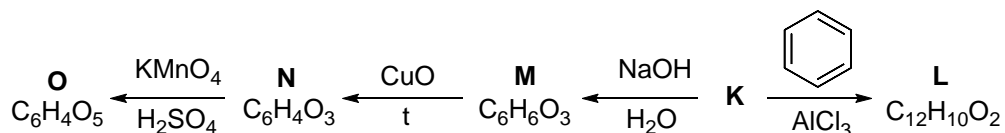
1. Определите молекулярную формулу соединения **X**.
2. Приведите структурную формулу соединения **X** и предложите его название.
3. Составьте уравнение реакции гидролиза **X** в кислой среде.
4. Предложите способ получения **X**.
5. Соединения, к которым принадлежит **X**, обладают высокой реакционной способностью и широко используются в органическом синтезе. Обсудите возможность взаимодействия вещества **X** с 2,4,6-триметилбензойной кислотой и этанолом и укажите, какие соединения при этом образуются.

Задание 4. Полезный полимер

2,58 г органического вещества **A**, применяемого в синтезе чрезвычайно важного полимера **B**, сожгли в атмосфере кислорода и при этом получили 1,20 г твёрдого вещества **B**, 0,72 г бесцветной жидкости **Г** и 1792 мл (при н. у.) эквимолярной смеси газов **Д** и **Е**, которая тяжелее воздуха в 1,388 раз. Определите формулы неизвестных веществ **A–E**, если известно, что газ **Д** легче газа **Е**, а вещество **A** не содержит кислорода. Ответ подтвердите расчётом. Напишите уравнение реакции горения **A**. Приведите две области применения полимера **B**.

Задание 5. Соединение-платформа

В последнее десятилетие большую популярность получил синтез на основе возобновляемого природного сырья. Некоторые соединения, получаемые из растительной биомассы, были включены в список так называемых «соединений-платформ», на основе которых будет создаваться химическая промышленность будущего. Одно из возможных соединений-платформ **K**, получаемое из углеводной биомассы, содержит 49,83 % углерода, 22,15 % кислорода и 24,57 % хлора (по массе). Соединение **K** вступает в следующие превращения:



Определите неизвестные вещества **K–O** и напишите уравнения протекающих реакций.

В качестве «зелёной» альтернативы какому веществу может рассматриваться соединение **O**?

Задание 6. Органический эксперимент

Органическое вещество **A** можно получить в лаборатории несколькими способами, два из которых рассмотрены ниже.

Способ 1. В пробирку 1 (см. рис. 1) наливают небольшое количество этанола, над которым закрепляют раскалённую медную спираль 2. По тонкой трубочке в пробирку вдувают воздух. По газоотводной трубке в пробирку 3 с холодной водой проходят пары, содержащие вещество **A**.

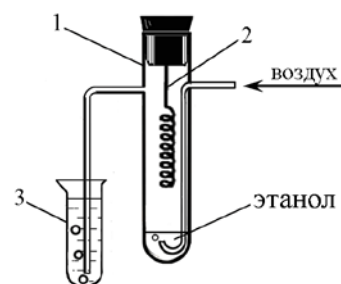


Рис. 1.

Способ 2. В колбу Вюрца 1 (см. рис. 2) помещают кусочки карбида кальция. Из капельной воронки добавляют воду. Как только вода попадает на поверхность карбида, тотчас начинает выделяться бесцветный газ **Y**, который пропускают через раствор сульфата меди в банке 2 для очистки от примесей. В банке 3 предварительно наливают раствор серной кислоты и добавляют оксид ртути(II). При взаимодействии этих веществ образуется катализатор для реакции синтеза вещества **A**. В присутствии данного катализатора газ **Y** превращается в вещество **A**.

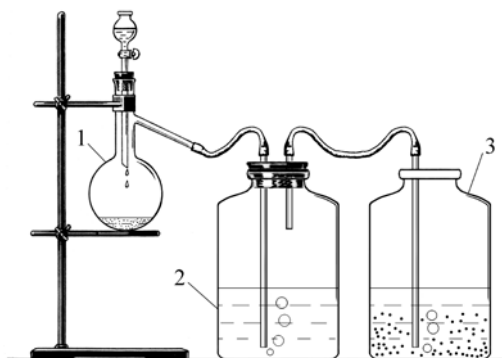


Рис. 2.

1. О получении какого вещества **A** идёт речь в условии задачи?
2. Приведите уравнение реакции превращения этанола в **A**.
3. Определите вещество **Y**, о котором идёт речь при описании второго способа получения вещества **A**. Составьте соответствующие уравнения реакций. Кто открыл реакцию получения вещества **A** из вещества **Y**?
4. С помощью каких качественных реакций можно доказать образование вещества **A** в ходе описанных опытов? Приведите два примера.
5. По мере пропускания газа в банке 2 образуется осадок чёрного цвета. Предположите, какая реакция протекает в этом промывном сосуде, если известно, что сырьё, используемое в промышленности для получения вещества **Y**₁, может содержать примесь сульфатов.

Не забудьте перенести Ваши ответы в бланк работы!

Решения и система оценивания

В итоговую оценку из 6 задач засчитываются 5 решений, за которые участник набрал наибольшие баллы, то есть одна из задач с наименьшим баллом не учитывается.

Задание 1. Правые части

Решение

- 1) $\text{Fe} + 5\text{CO} = \text{Fe}(\text{CO})_5$
- 2) $\text{NaFeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{NaOH}$
- 3) $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- 4) $2\text{FeCl}_3 + 6\text{NH}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 6\text{NH}_4\text{Cl}$
- 5) $\text{Fe} + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 = 3\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$
- 6) $\text{Fe} + 2\text{KOH} + 3\text{KNO}_3 = \text{K}_2\text{FeO}_4 + 3\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 7) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaFeO}_2 + \text{CO}_2$
- 8) $2\text{NaFeO}_2 + 3\text{Na}_2\text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{FeO}_4 + 2\text{Na}_2\text{O}$
- 9) $\text{FeCl}_2 + 6\text{KCN} = \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{KCl}$
- 10) $2\text{FeCl}_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{S} = 2\text{FeS} + \text{S} + 6\text{NH}_4\text{Cl}$

Критерии оценивания

За каждое уравнение –

1 балл

(если верные вещества, но не уравнено – 0,5 балла)

Итого 10 баллов.

Задание 2. Анализ неорганического вещества

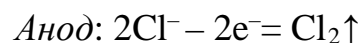
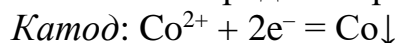
Решение

1. Белый творожистый осадок **D** – это хлорид серебра AgCl . В 3,92 г вещества **B** содержится $0,711 \cdot 5/2 = 1,778$ г металла **C**. Массовая доля металла в веществе **B** составляет $1,778 / 3,92 = 0,4534$. Если предположить, что вещество **B** состоит только из металла **C** и хлора, то массовая доля хлора равна $1 - 0,4534 = 0,5466$, следовательно, молярная масса вещества **B**: $M(\text{B}) = 35,5x / 0,5466 = 65x$, где x – валентность металла в хлориде. Перебирая различные значения x , находим при $x = 2$, что неизвестный металл **C** – кобальт. Тогда вещество **B** – хлорид кобальта (II) CoCl_2 .

Убыль массы при прокаливании вещества **A** составляет $5 - 3,92 = 1,08$ г. Количество вещества хлорида кобальта: $n(\text{CoCl}_2) = 3,92 / 130 = 0,030$ моль, тогда молярная масса остатка $1,08 / 0,03 = 36$ г/моль, что соответствует двум молекулам воды. Вещество **A** – дигидрат хлорида кобальта, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

2. В водном растворе ионы $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ придают раствору красную (розовую) окраску.

3. Уравнения электродных процессов:



4. Примерами металлов, притягивающихся магнитом, являются Fe, Ni (3d-металлы) и редкоземельные металлы Gd, Tb, Dy, Ho, Er (оценивать и другие верные варианты).

Ответ **A** – $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **B** – CoCl_2 , **C** – Co, **D** – AgCl.

Критерии оценивания

Формулы веществ A–D –	по 1 баллу, всего 4 балла
Окраска раствора A –	1 балл
формула комплексного иона –	1 балл
Уравнения электродных реакций –	по 1 баллу, всего 2 балла
Примеры металлов, притягивающихся магнитом, –	по 1 баллу, всего 2 балла
	Итого 10 баллов.

Задание 3. Необычный эфир

Решение и критерии оценивания:

1. Судя по продуктам сгорания, вещество **X** может содержать углерод, водород и кислород и его можно описать формулой $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$.

Определение молекулярной формулы вещества **X**.

$$v(\text{CO}_2) = 11,2 : 22,4 = 0,5 \text{ моль}; \quad v(\text{C}) = 0,5 \text{ моль};$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = 10,8 : 18 = 0,6 \text{ моль}; \quad v(\text{H}) = 1,2 \text{ моль}.$$

Наличие кислорода можно определить по разности масс исходного вещества и масс углерода и водорода в продуктах сгорания:

$$m(\text{O}) = 12 - (12 \cdot 0,5 + 1 \cdot 1,2) = 4,8 \text{ г}; \quad v(\text{O}) = 4,8 : 16 = 0,3 \text{ моль}$$

$$v(\text{C}) : v(\text{H}) : v(\text{O}) = 0,5 : 1,2 : 0,3 = 5 : 12 : 3.$$

Молекулярная формула **X** – $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3$

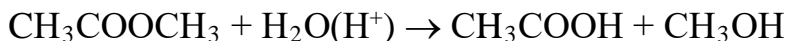
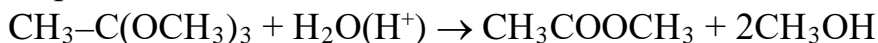
2 балла

2. Анализ молекулярной формулы свидетельствует об отсутствии кратных связей в соединении. Эта формула может принадлежать трёхатомным спиртам, но такое заключение не соответствует условию задачи, так как трёхатомные спирты не подвергаются гидролизу. Анализ продуктов гидролиза даёт право предположить, что соединение состава $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3$ содержит три спиртовые группы и одну кислотную, и тогда ему может соответствовать структурная формула $\text{CH}_3\text{--C}(\text{OCH}_3)_3$.

Известно, что гидратные формы карбоновых кислот – ортокарбоновые кислоты $\text{RC}(\text{OH})_3$ – неустойчивы, однако их эфиры $\text{RC}(\text{OR})_3$ – вполне устойчивые соединения, имеющие высокие температуры кипения. Они, в отличие от сложных эфиров, не подвергаются гидролизу в щелочной среде, но легко гидролизуются в кислой, что соответствует условию задачи. Назвать этого соединения можно либо триметилортоацетатом, либо 1,1,1-триметоксиэтаном.

3 балла

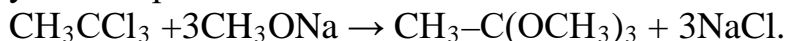
3. При гидролизе триметилортоацетата вначале образуется сложный эфир, а затем карбоновая кислота:



Уравнение кислотного гидролиза метилового эфира ортоуксусной кислоты можно записать и суммируя эти две реакции:



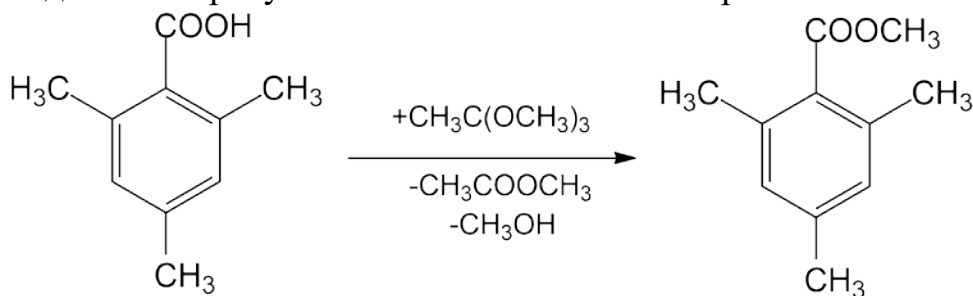
4. Эфиры ортокислот можно получить из 1,1,1-тригалогенидов углеводородов:



Можно использовать также алкоголиз нитрилов соответствующих кислот:



5. При взаимодействии ортоэфиров с карбоновыми кислотами образуются сложные эфиры. Такой способ получения сложных эфиров можно использовать в тех случаях, когда этерификация пространственно затруднена. Такие затруднения возникают, например, при получении сложного эфира 2,4,6-триметилбензойной кислоты. Особенностью этой реакции является то, что для её проведения не требуются кислотные катализаторы.



Ортоэфиры реагируют со спиртами с образованием простых эфиров:



балл

Итого 10 баллов.

Задание 4. Полезный полимер

Решение:

Поскольку соединение **A** органическое, при его горении в кислороде должен образовываться углекислый газ, следовательно один из газов – **D** или **E** – это CO_2 . Средняя молярная масса газовой смеси:

$$M_{\text{ср}} = 29 \times D_{\text{возд.}} = 29 \times 1,388 = 40,25 \text{ г/моль.}$$

Поскольку смесь газов **D** и **E** эквимольная, средняя молярная масса равна среднему арифметическому молярных масс **D** и **E**. Так как одно из веществ это углекислый газ ($M = 44 \text{ г/моль}$), второе вещество имеет молярную массу меньше 40,25. Таким образом, вещество **E** – это углекислый газ. Найдём молярную массу вещества **D**:

$$\frac{(44 + M(\text{Д}))}{2} = 40,25$$

$$M(\text{Д}) = 36,5 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}$$

Газ Д – хлороводород.

Объём газовой смеси при н. у. равен 1792 мл, что соответствует 0,08 моль газов. Так как смесь эквимольная, количества углекислого газа и хлороводорода соответственно равны по 0,04 моль. Бесцветная жидкость Г, образующаяся при сгорании органического вещества, вероятнее всего, – вода. Её количество равно $0,72 : 18 = 0,04$ моль. В состав исходного вещества А должен входить ещё один элемент, образующий нелетучий оксид В. Рассчитаем его молярную массу. Пусть вещество А содержит x атомов хлора. Исходя из полученных выше данных формулу вещества А можно описать как $\text{Э}(\text{СН}_3\text{Сл})_x$.

Если $x = 1$, то молярная масса $M(\text{А}) = 2,58 : 0,04 = 64,5$ г/моль, $M(\text{Э}) = 14$, что соответствует азоту, однако он не образует нелетучего оксида.

Если $x = 2$, то молярная масса $M(\text{А}) = 2,58 : 0,02 = 129$ г/моль, $M(\text{Э}) = 28$, что соответствует кремнию, т.е. молекулярная формула соединения А – $\text{С}_2\text{Н}_6\text{SiCl}_2$. Тогда соединение В – это оксид кремния (IV). Действительно, $m(\text{SiO}_2) = 2,58/129 \times 60 = 1,20$ г, что соответствует условию задачи.

Таким образом, вещество А – это дихлордиметилсилан $(\text{СН}_3)_2\text{SiCl}_2$, являющийся предшественником в синтезе полидиметилсилоксана (силикона) Б $[-\text{OSi}(\text{СН}_3)_2-]_n$. При горении А образуются SiO_2 В, вода Г, хлороводород Д и углекислый газ Е.

Ответ:

А – $(\text{СН}_3)_2\text{SiCl}_2$, Б – $[-\text{OSi}(\text{СН}_3)_2-]_n$, В – SiO_2 , Г – H_2O , Д – HCl , Е – CO_2 .

Уравнение реакции горения:



Силикон применяется для изготовления шлангов, силиконовой кухонной посуды, уплотнений, герметизации швов, смазки, теплоносителя и др.

Критерии оценивания:

Определение веществ А–Е – по **1 баллу (всего 6 баллов)**.

Уравнение реакции горения – **2 балла** (с неверными коэффициентами – **1 балл**).

Любые две верно указанные области применения силикона – **2 балла**.

(Ответ без расчётов – **0 баллов за всю задачу**)

Итого 10 баллов.

Задание 5. Соединение-платформа

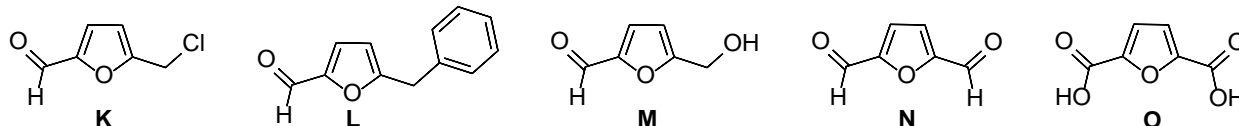
Решение:

Сумма массовых долей элементов в соединении **К** составляет 96,55 %, следовательно, логично предположить, что в состав **К** также входит 3,45 % водорода. Выведем простейшую формулу соединения **X**:

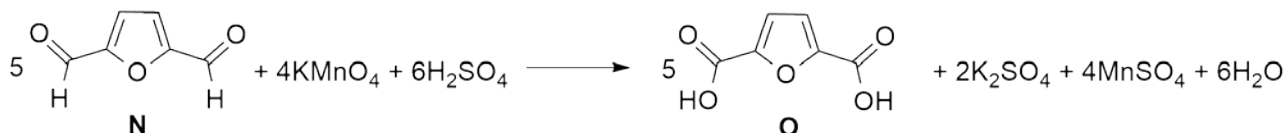
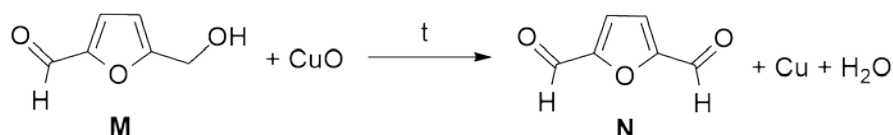
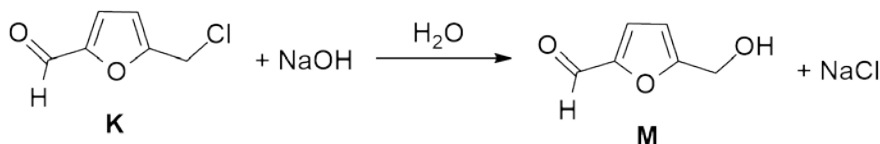
$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{Cl}) : n(\text{O}) = \frac{49,83}{12} : \frac{3,45}{1} : \frac{24,57}{35,5} : \frac{22,15}{16} = 6 : 5 : 1 : 2$$

Таким образом, формула соединения **К** – $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}_2$.

Под действием водного раствора гидроксида натрия происходит замена хлора на гидроксильную группу, следовательно, соединение **М** вероятнее всего имеет спиртовую группу. Оксид меди при нагревании окисляет первичную спиртовую группу до альдегидной, что сопровождается потерей двух атомов водорода. Окисление подкисленным раствором перманганата калия должно приводить к карбоновой кислоте. Поскольку количество атомов кислорода увеличилось на два, можно предположить, что соединение **Н** содержало две альдегидные группы, а соединение **О** содержит две карбоксильные группы. Таким образом, соединение **О** можно представить в виде $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}(\text{COOH})_2$, где остаток $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}$ соответствует фурановому кольцу. Поскольку углеродный скелет в веществах **К–О** согласно условию получается из молекул углеводов, единственный возможный вариант соединения **О** – фуран-2,5-дикарбоновая кислота, являющаяся «зелёным» аналогом терефталевой кислоты. Синтез вещества **Л** – это реакция алкилирования по Фриделю–Крафтсу.



Уравнения реакций:



Вещество **О** может выступать в качестве аналога терефталевой кислоты.

Критерии оценивания:

Вывод простейшей формулы вещества **К** –

1 балл

Структуры веществ **К–О** –

по 1 баллу (всего 5 баллов)

(если указаны изомерные производные фурана вместо 2,5-дизамещенных, оценивать каждую структуру в **0,5 балла**)

Уравнения реакций –

по 1 баллу (всего 4 балла)

Итого 10 баллов.

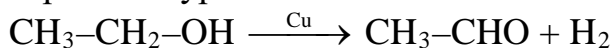
Задание 6. Органический эксперимент

Решение и критерии оценивания

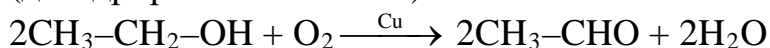
1. Вещество **А** – уксусный альдегид (ацетальдегид, этаналь) CH_3CHO .

1 балл

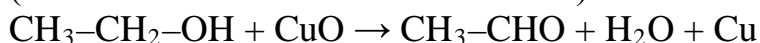
2. Способ 1 – получение ацетальдегида из этанола. Допускается несколько вариантов уравнений:



(дегидрирование этанола)



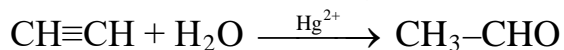
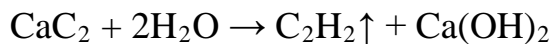
(каталитическое окисление этанола)



2 балла за одно верное уравнение (любое)

3. **У** – ацетилен

1 балл



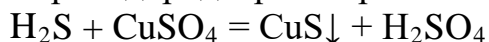
По 1 баллу за каждое уравнение

Реакцию гидратации ацетилена (и его гомологов) в присутствии солей ртути открыл русский учёный М.Г. Кучеров (1881). **1 балл**

4. Образование ацетальдегида можно доказать с помощью качественных реакций на альдегиды, например, с фуксинсернистой кислотой или с аммиачным раствором оксида серебра (реактивом Толленса).

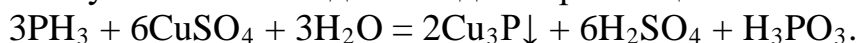
По одному баллу за каждый правильный вариант, всего 2 балла.

5. Технический карбид кальция – продукт прокаливания смеси оксида кальция с коксом. Оксид кальция получают из природных известняков, содержащих примеси фосфата и сульфата кальция. В результате их восстановления коксом в конечном продукте оказываются фосфид и сульфид. При действии воды на карбид кальция, загрязнённый данными соединениями, протекает реакция их гидролиза и в образующийся ацетилен попадают примеси фосфина и сероводорода. В банке 2 выделяющийся ацетилен очищается от этих примесей. Сероводород с растворимой солью меди образует осадок чёрного цвета:



1 балл

Фосфин в этих же условиях тоже даёт осадок чёрного цвета:



Итого 10 баллов.