



ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ
ПО ХИМИИ. 2019–2020 уч. г.
МУНИЦИПАЛЬНЫЙ ЭТАП. 11 КЛАСС

Задания и 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. Превращения кислородсодержащего соединения

Массовые доли углерода, водорода и кислорода в соединении **A** соответственно равны 69,76 %, 11,63 % и 18,61 %. Относительная плотность паров вещества **A** по азоту составляет 3,07. При взаимодействии **A** с метилмагнийбромидом образуется вещество **B**, при гидролизе которого получается вещество **C**. При дегидратации **C** превращается в вещество **D**, которое при жёстком окислении образует эквимольную смесь пропановой кислоты и ацетона.

1. Определите молекулярную формулу вещества **A**.
2. Напишите уравнения всех реакций, описанных в задаче, с указанием условий их проведения.
3. На основании анализа химических превращений вещества **A** установите строение веществ **A**, **B**, **C**, **D**. Приведите названия веществ **A**, **C** и **D**, используя правила систематической номенклатуры.

Задание 2. Генетическая связь классов органических соединений

Соединение **A** подвергли реакции дегидратации в присутствии серной кислоты. Основным продуктом реакции **B** обработали бромоводородом в присутствии пероксида водорода, в результате чего было получено соединение **C**. При гидролизе соединения **C** водным раствором едкого натра образовалось соединение **D**, изомерное исходному соединению **A**. Соединение **D** окислили подкисленным раствором перманганата калия. Продукт реакции окисления **E** при взаимодействии с исходным соединением **A** образует сложный эфир **F**, относительная плотность паров которого по водороду равна 58.

1. К каким классам органических соединений принадлежат соединения **A–F**? Установите их строение и приведите названия.
2. Напишите уравнения всех реакций, описанных в задаче, укажите условия их проведения.

Задание 3. Правые части

По правой части уравнения с коэффициентами восстановите формулы веществ и коэффициенты в левой части уравнения реакции.

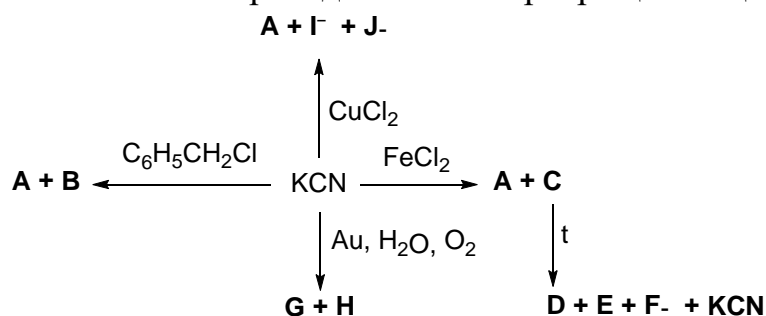
- 1) ... + ... \xrightarrow{t} BaZnO₂ + CO₂
- 2) ... + ... = Na₂[Zn(OH)₄]
- 3) ... + ... = ZnCl₂ + CaCl₂ + 2H₂O
- 4) ... + ... = Zn(OH)₂ + 2NaHCO₃
- 5) ... + ... + ... = [Zn(NH₃)₄](OH)₂ + H₂
- 6) ... + ... + ... + ... = 3K₂[Zn(OH)₄] + KCl
- 7) ... + ... = [Zn(NH₃)₄](OH)₂
- 8) ... + ... = K₂[Zn(CN)₄] + K₂SO₄
- 9) ... + ... = 2Zn + O₂ + 2H₂SO₄
- 10) ... + ... = ZnCO₃ + K₂SO₄ + H₂O + CO₂

Задание 4. Необычная жидкость

Навеску нитрида кальция массой 2,00 г поместили в 250 г бесцветной гигроскопичной жидкости **X**, при этом выделился бесцветный газ **Y**, который вдвое легче аргона. Реакционную смесь упарили досуха, а остаток прокалили, получив при этом 2,27 г белого порошка **Z**. Определите вещества **X**, **Y** и **Z**, ответ подтвердите расчётом. Напишите уравнения реакций, протекающих в задаче. Где применяется жидкость **X**?

Задание 5. Известный яд

Цианид калия является не только одним из самых известных ядов, но и ценным химическим реагентом. Ниже приведена схема превращений цианида калия:



Определите вещества **A–J** и напишите уравнения всех протекающих реакций, если известно, что вещества **E** и **F** – простые, а вещество **H** не содержит золота.

Задание 6. Получение соли

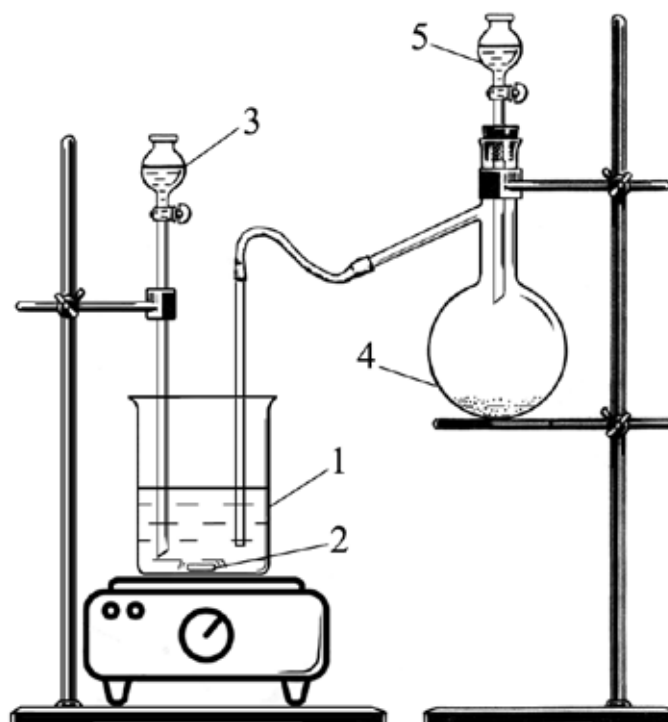
Перед юными химиками была поставлена задача получить кристаллическое вещество, соль **X**, и изучить его свойства. Это вещество широко используется в химическом анализе, а также в качестве пищевой добавки при выпечке хлеба. Для решения поставленной задачи они собрали прибор, как показано на рисунке.

В химический стакан (на рисунке показан цифрой 1) налили крепкий раствор гидроксида калия. Опустили якорь магнитной мешалки (2) и постоянно перемешивали раствор при нагревании. Из капельной воронки (3) с трубкой, доходящей практически до дна стакана, очень медленно приливали тяжёлую жидкость красно-бурого цвета **Y**. Затем полученный раствор насытили газом **Z** жёлто-зелёного цвета, который получали в колбе Вюрца (4) действием соляной кислоты на кристаллический перманганат калия. По окончании насыщения в растворе остались две соли, одна из которых соль **X**. При охлаждении кристаллы этих солей выпали в осадок, их отделили от раствора, перенесли в небольшое количество воды и перемешали. При этом в осадке остались кристаллы только соли **X**, которые отфильтровали, промыли и высушили.

К раствору соли **X**, подкисленному серной кислотой, добавили раствор бромида калия, при этом образовалось вещество **Y**. В кислой среде соль **X** реагирует с KBr в строгом стехиометрическом соотношении 1 : 5.

Через раствор соли **X** пропустили немного сернистого газа, наблюдали появление бурой окраски реакционной смеси. При пропускании избытка SO_2 бурая окраска исчезала.

Кристаллы **X** нагрели, при этом выделился бесцветный газ, в котором вспыхивала тлеющая лучинка.



Прибор для синтеза соли **X**:

- 1 – стакан с раствором гидроксида калия; 2 – якорь магнитной мешалки; 3 – капельная воронка с жидкостью **Y**;
4 – колба Вюрца с кристаллическим перманганатом калия; 5 –
капельная воронка с концентрированной соляной кислотой.

1. Определите вещества **X**, **Y** и **Z**. Известно, что **Y** и **Z** – простые вещества, образованные элементами, которые находятся в одной группе Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева.
2. Составьте уравнения реакций, которые протекали в стакане (1) при получении **X**.
3. Напишите уравнение реакции, которая протекала в колбе Вюрца (4) при получении газа **Z**.
4. Каким образом удалось выделить кристаллы **X** из смеси двух солей, которые выпали в осадок при охлаждении реакционного раствора? На каких свойствах основан данный метод разделения веществ?
5. Составьте уравнение реакции взаимодействия **X** с бромидом калия в растворе, содержащем серную кислоту.
6. Почему при пропускании сернистого газа через раствор **X** сначала появлялась бурая окраска, а затем исчезала? Составьте соответствующие уравнения реакций.
7. Напишите уравнение реакции, которая протекает при нагревании кристаллов **X**.

Решения и критерии оценивания олимпиадных заданий

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. Превращения кислородсодержащего соединения

Решение:

1. Пусть масса вещества **A** ($C_xH_yO_z$) равна 100 г, тогда

$$m(C) = 69,76 \text{ г}, m(H) = 11,63 \text{ г}, m(O) = 18,61 \text{ г}.$$

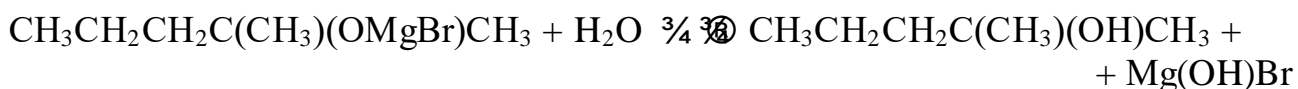
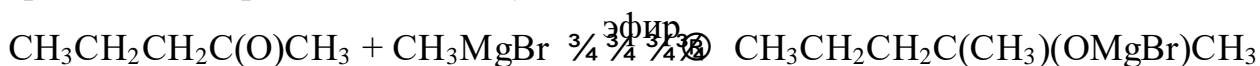
$$x : y : z = n(C) : n(H) : n(O) = (69,76/12) : (11,63/1) : (18,61/16) = 5 : 10 : 1.$$

Простейшая формула вещества **A** – $C_5H_{10}O$.

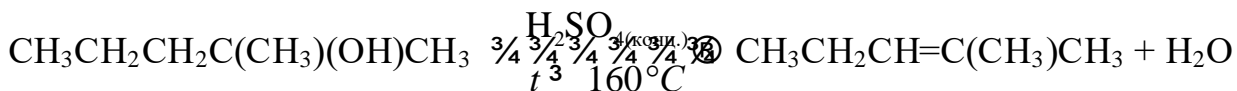
$M(C_5H_{10}O) = 86 \text{ г/моль}$. Согласно условию, $M(A) = 3,07 \cdot 28 = 86 \text{ г/моль}$, следовательно, истинная молекулярная формула вещества **A** – $C_5H_{10}O$.

2. Такой молекулярной формуле и перечню химических реакций, описанных в задаче, соответствует кетон – пентанон-2.

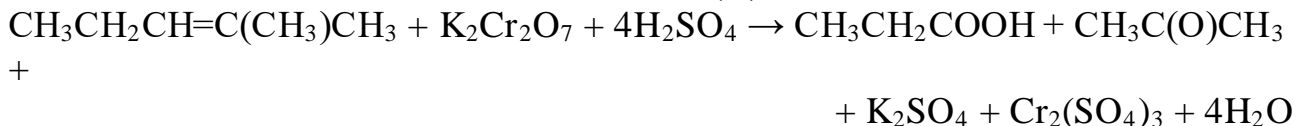
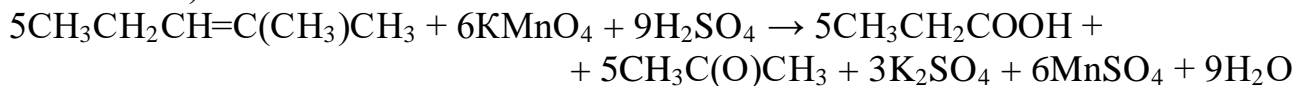
В реакции взаимодействия кетонов и реактивов Гриньяра образуются третичные спирты, в данном случае – 2-метилпентанол-2.



При дегидратации 2-метилпентанола-2, например, в присутствии концентрированной серной кислоты, образуется алкен – 2-метилпентен-2.



При окислении перманганатом или дихроматом калия в кислой среде происходит деструкция углеродного скелета алкена, его молекула разрывается по месту расположения двойной связи. (Принимать применение любого окислителя).



3. **A** – $CH_3CH_2CH_2C(O)CH_3$ – пентанон-2.

B – $CH_3CH_2CH_2C(CH_3)(OMgBr)CH_3$.

C – $CH_3CH_2CH_2C(CH_3)(OH)CH_3$ – 2-метилпентанол-2.

D – $CH_3CH_2CH=C(CH_3)CH_3$ – 2-метилпентен-2.

Критерии оценивания:

1. Определение молекулярной формулы соединения **A** **2 балла**
2. Уравнения химических реакций **4 балла**
(по 1 баллу за уравнение)

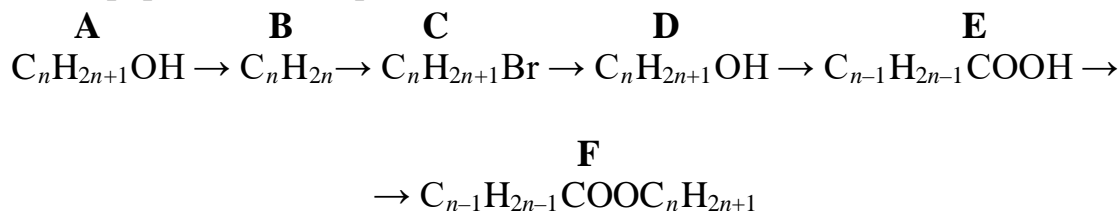
Структурные формулы соединений **A, B, C, D** и составление названий
по 1 баллу за каждую позицию, всего – **4 балла**.

Всего за задачу – 10 баллов.

Задание 2. Генетическая связь классов органических соединений

Решение:

1. Сложные эфиры образуются при взаимодействии спиртов и кислот, поэтому можно предположить, что соединение **A** – спирт, из которого путём, описанным в задаче, получают карбоновую кислоту. Схему получения сложного эфира **F** можно представить в общем виде:



где **A** – спирт, **B** – алкен, **C** – галогеналкан, **D** – спирт, изомерный спирту **A**, **E** – карбоновая кислота, **F** – сложный эфир.

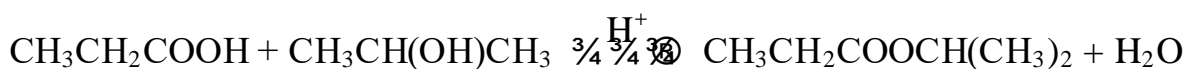
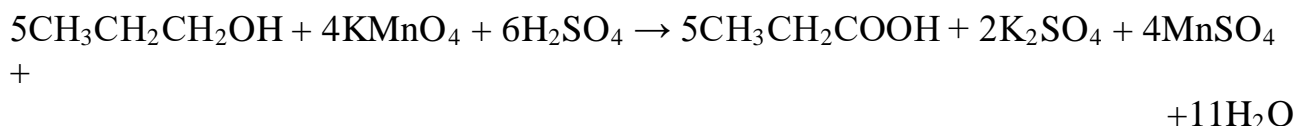
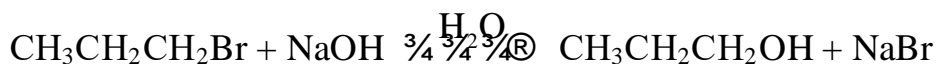
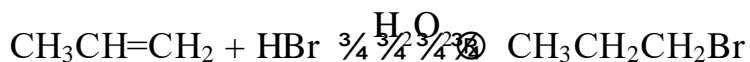
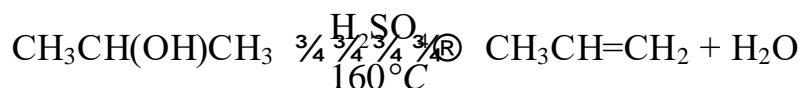
Из схемы следует, что число атомов углерода в спирте **A** и в кислоте **E** одинаково. Таким образом, алкильный радикал кислоты содержит на один атом углерода меньше, чем алкильный радикал спирта. Химические превращения в схеме с большой долей вероятности свидетельствуют, что спирт и кислота относятся к насыщенным соединениям.

$$M(\mathbf{F}) = 58 \times 2 = 116 \text{ г/моль.}$$

$$12(n-1) + (2n-1) + 12 + 32 + 12n + 2n + 1 = 116; \quad 28n = 84, n = 3.$$

Следовательно, исходный спирт **A** – пропанол-2, алкен **B** – пропен. Присоединение бромоводорода к пропену в присутствии пероксида идёт против правила Марковникова (эффект Карраша, перекисный эффект) и в результате образуется 1-бромпропан **C**. Гидролиз 1-бромпропана водным раствором щёлочи приводит к пропанолу-1 **D**, который, согласно условию задачи, является изомером **A**. Пропанол-1 при окислении подкисленным раствором перманганата калия образует пропионовую кислоту **E**, которая вступает в реакцию этерификации с пропанолом-2. В результате образуется сложный эфир **F** – изопропилпропионат.

2. Уравнения реакций:



Критерии оценивания:

| | | |
|--|-----------------|------------------|
| Определение классов органических соединений | $6 \times 0,25$ | 1,5 балла |
| Определение строения соединений A–F и составление их названий | | 6 баллов |
| (по 0,5 балла за строение и по 0,5 балла за название) | | |
| Уравнения реакций | $5 \times 0,5$ | 2,5 балла |

Всего за задачу – 10 баллов.

Задание 3. Правые части

Решение:

- 1) $\text{ZnO} + \text{BaCO}_3 \xrightarrow{t} \text{BaZnO}_2 + \text{CO}_2$
- 2) $\text{Na}_2\text{ZnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$
или $2\text{NaOH} + \text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$
- 3) $\text{CaZnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + 2\text{CO}_2 = \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaHCO}_3$
- 5) $\text{Zn} + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 + \text{H}_2$
- 6) $3\text{Zn} + \text{KClO}_3 + 6\text{KOH} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{KCl}$
- 7) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$
- 8) $\text{ZnSO}_4 + 4\text{KCN} = \text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4] + \text{K}_2\text{SO}_4$
- 9) $2\text{ZnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Zn} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$
- 10) $\text{ZnSO}_4 + 2\text{KHCO}_3 = \text{ZnCO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

Критерии оценивания:

| | |
|---|-------------------|
| За каждое уравнение | по 1 баллу |
| (по 0,5 балла, если в левой части правильные вещества, но неправильные коэффициенты). | |

Всего за задачу – 10 баллов.

Задание 4. Необычная жидкость

Решение:

Молярная масса газа **Y** составляет 20 г/моль (поскольку данный газ, по условию, вдвое легче аргона). Наиболее очевидным вариантом газа является аммиак, который образуется при взаимодействии нитрида кальция с веществами, обладающими подвижными атомами водорода. Однако аммиак NH_3 имеет молярную массу 17 г/моль и не удовлетворяет условию задачи. Логично предположить, что весь кальций из нитрида перейдёт в соединение **Z**. Рассчитаем содержание кальция в веществе **Z**:

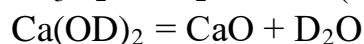
$$m(\text{Ca}) = m(\text{Ca}_3\text{N}_2) \cdot 3M(\text{Ca}) / M(\text{Ca}_3\text{N}_2) = 2 \cdot 3 \cdot 40 / 148 = 1,62 \text{ г}$$

$$\omega(\text{Ca}) = m(\text{Ca}) / m(\text{Z}) = 1,62 / 2,27 = 0,714 = 71,4 \%$$

Если в формульной единице **Z** один атом кальция, то

$M(\text{Z}) = 40/0,7143 = 56 \text{ г/моль}$, что соответствует оксиду кальция.

Таким образом, процесс, протекающий в условии задачи, действительно очень напоминает гидролиз нитрида кальция. Чтобы привести в соответствие расчётные данные эксперимента, необходимо вспомнить, что существует тяжёлая вода D_2O , содержащая тяжёлый изотоп водорода – дейтерий. Уравнения реакций:



Тяжёлая вода применяется как замедлитель нейтронов в ядерных реакторах, как изотопная метка в физиологических исследованиях и как растворитель в спектроскопии ядерного магнитного резонанса.

Критерии оценивания:

X – D_2O , **Y** – ND_3 , **Z** – CaO (по 2 балла за вещество, всего 6 баллов)

Ответ без расчётов – 0 баллов.

Уравнения реакций

по 1 баллу, всего 2 балла

Реакции с участием обычной воды не засчитывать.

Верно указана хотя бы одна область применения тяжёлой воды

2 балла

Всего за задачу – 10 баллов.

Задание 5. Известный яд

Решение:

A – KCl

B – $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$

C – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

D – Fe_3C

E – C

F – N_2

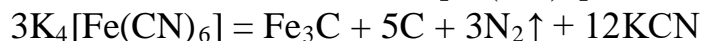
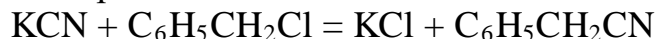
G – $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$

H – KOH

I – CuCN

J – $(\text{CN})_2$

Уравнения реакций:



Критерии оценивания:

Формулы веществ А–J

по 0,5 балла

5 баллов

Уравнения реакций

по 1 баллу

5 баллов

(не уравнённые реакции оценивать в 0,5 балла)

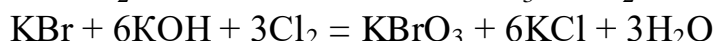
Всего за задачу – 10 баллов.

Задание 6. Получение соли

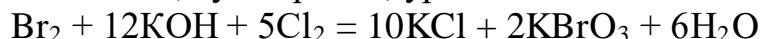
Решение и критерии оценивания:

1. Исходя из описания свойств и учитывая стехиометрическое соотношение в реакции с KBr, можно сделать вывод, что X – бромат калия, KBrO₃; Y – бром Br₂; Z – хлор, Cl₂. **3 балла**

2. Возможны различные варианты уравнений, например,



Допускается запись одного, суммарного, уравнения:



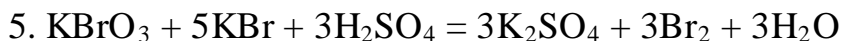
1 балл



1 балл

4. Описанный метод разделения солей основан на различии их растворимости в воде. KCl растворяется в воде лучше, чем KBrO₃. Поэтому после добавления к смеси небольшого количества воды хлорид калия растворился полностью, а бромат калия лишь частично. Кристаллы KBrO₃ остались в осадке.

1 балл



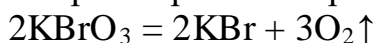
1 балл

6. Окраска появляется из-за восстановления бромат-анионов до элементарного брома: $2\text{KBrO}_3 + 5\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Br}_2 + 4\text{H}_2\text{SO}_4$

При избытке сернистого газа бром восстанавливается до бромид-ионов, окраска исчезает: $\text{Br}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$

2 балла

7. При нагревании бромат калия разлагается с выделением кислорода:



1 балл

Всего за задачу – 10 баллов.