

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ
ПО ХИМИИ. 2016–2017 уч. г.
МУНИЦИПАЛЬНЫЙ ЭТАП. 11 КЛАСС

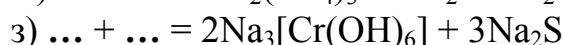
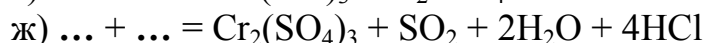
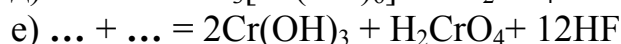
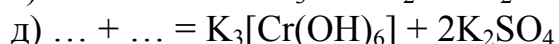
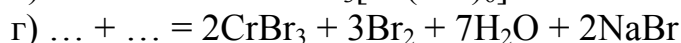
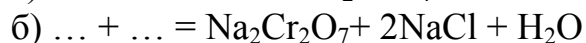
Задания, ответы, критерии оценивания

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

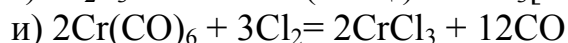
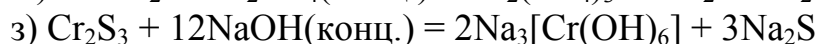
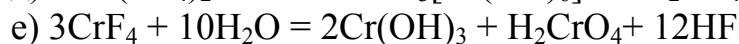
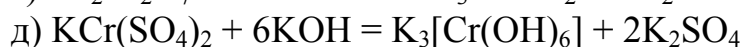
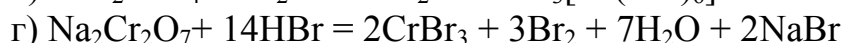
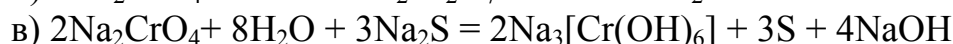
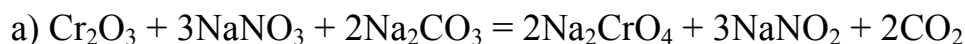
В итоговую оценку из 6 задач засчитываются 5 решений, за которые участник набрал наибольшие баллы, то есть одна из задач с наименьшим баллом не учитывается.

1. (10 баллов) Правые части

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



Решение.



Критерии оценивания:

Каждое уравнение – **1 балл** (если верные вещества, но не уравнено – 0,5 балла).

Всего за задачу – 10 баллов.

2. (10 баллов) Активное ароматическое соединение

Ароматическое соединение **A** состава C_7H_8O взаимодействует со щелочами, растворяясь в них, даёт окрашивание с хлоридом железа(III), реагирует с ацетилхлоридом и, при осторожном окислении, даёт продукт состава $C_7H_6O_3$. Продукт окисления соединения **A** при нитровании образует, преимущественно, один изомер.

1. Приведите структурные формулы всех ароматических соединений состава C_7H_8O .

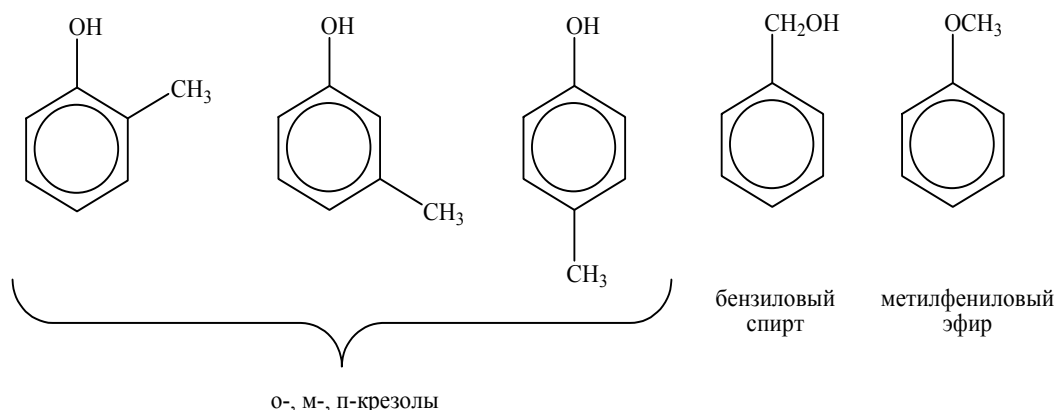
2. Определите, какая из приведённых структур соответствует соединению **A**? Обоснуйте свой выбор.

3. Напишите уравнения реакций взаимодействия соединения **A** с гидроксидом натрия, ацетилхлоридом, с подкисленным раствором перманганата калия, а также уравнение реакции нитрования продукта окисления соединения **A**.

Решение.

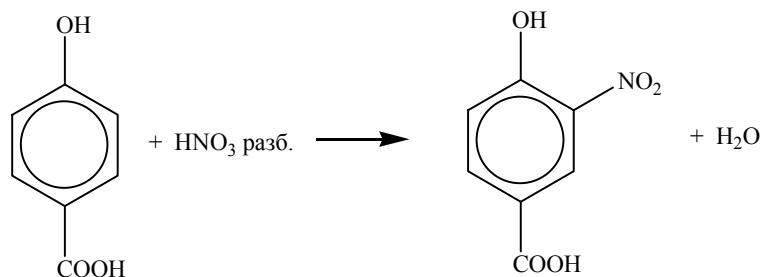
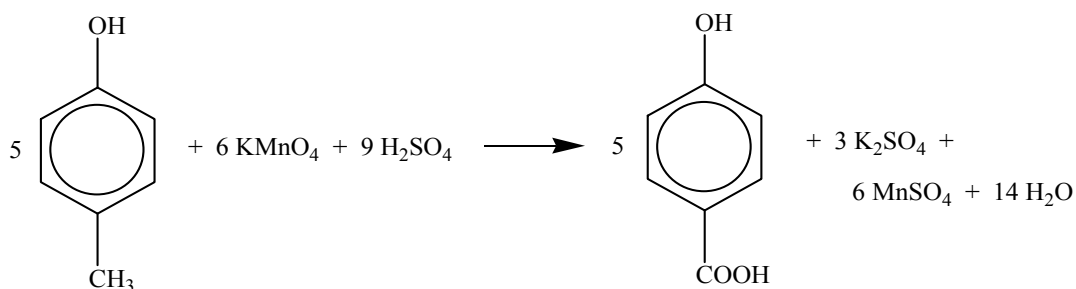
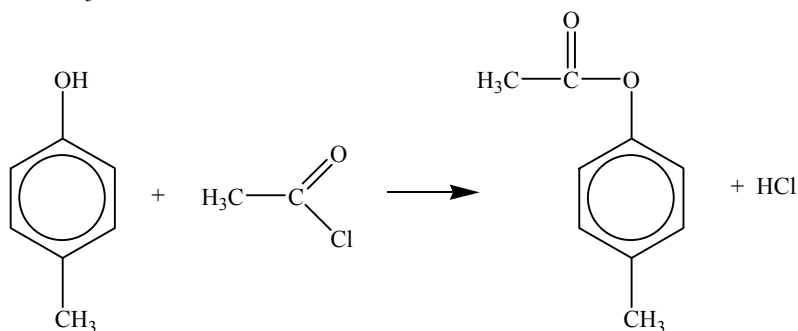
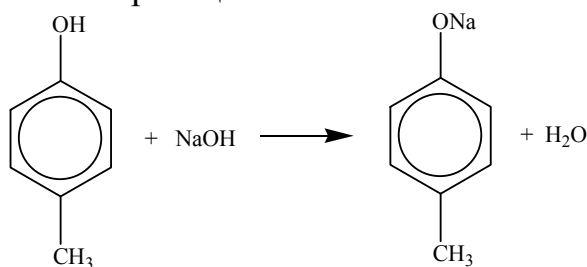
1. Молекулярной формуле C_7H_8O соответствуют пять ароматических соединений:

o-, *m*- и *p*-крезолы (метилфенолы), бензиловый спирт и метилфениловый эфир.



2. Из этих пяти изомеров со щёлочами взаимодействуют только крезолы. Они же дают качественную реакцию с хлоридом железа(III). Все три крезола взаимодействуют с ацетилхлоридом и окисляются до гидроксибензойных кислот состава $C_7H_6O_3$. В гидроксибензойных кислотах имеются активирующая ($-OH$) и дезактивирующая ($-COOH$) группы. В этом случае ориентация замещения определяется, главным образом, активирующей группой. При нитровании *o*- и *m*-крезолов образуются два и три изомерных мононитросоединения, соответственно, и только *p*-гидроксибензойная кислота даёт преимущественно одно нитропроизводное. Следовательно, соединению **A** соответствует *p*-крезол (*p*-метилфенол).

3. Уравнения реакций:



Критерии оценивания.

1. Структурные формулы ароматических соединений, соответствующих молекулярной формуле C₇H₈O, – **3 балла** (по 0,5 балла за каждый из крезолов и бензиловый спирт, 1 балл – за простой эфир).
2. Выбор соединения **A** из межклассовых изомеров C₇H₈O и его обоснование – **3 балла** (из них – 1 балл за выбор крезолов, 2 балла – за обоснование *пара*-изомера).
3. Уравнения реакций – по 1 баллу, всего – **4 балла**.

Всего за задачу – 10 баллов.

3. (10 баллов) Расчёт состава газовой смеси

Смесь ацетилена, этилена и водорода, имеющая относительную плотность по водороду 4,4, содержит 25 % водорода как элемента (по массе).

1. Определите объёмные доли газов в исходной смеси.
2. Напишите уравнения реакций гидрирования углеводородов, составляющих исходную газовую смесь.
3. Определите объёмные доли газов в смеси, полученной после пропускания исходной газовой смеси над никелевым катализатором. (Считайте выход реакций гидрирования равным 100 %.)

Решение.

1. Пусть количество вещества исходной смеси газов равно 1 моль,
 $n(\text{C}_2\text{H}_2) = x$ моль; $n(\text{C}_2\text{H}_4) = y$ моль, тогда $n(\text{H}_2) = (1 - x - y)$ моль.

Средняя молярная масса исходной газовой смеси равна:

$$\begin{aligned}M_{\text{ср}}(\text{исх.}) &= 4,4 \cdot 2 = 8,8 \text{ г/моль.} \\8,8 &= 26x + 28y + 2(1 - x - y) = 24x + 26y + 2 \\24x + 26y &= 6,8 \quad (1\text{-е уравнение})\end{aligned}$$

Массовая доля атомов водорода в смеси:

$$\omega(\text{H}) = \frac{m(\text{H})}{m(\text{исх.см.})} = 0,25 = \frac{2x + 4y + 2(1 - x - y)}{24x + 26y + 2} = \frac{2y + 2}{24x + 26y + 2}$$

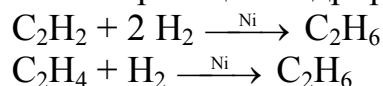
Упрощая, получаем 2-е уравнение:

$$6x + 4,5y = 1,5$$

Решая систему уравнений, находим $x = 0,175$; $y = 0,10$.

$$\begin{aligned}\varphi(\text{C}_2\text{H}_2) &= 0,175 = 17,5\%; \\ \varphi(\text{C}_2\text{H}_4) &= 0,10 = 10\%; \\ \varphi(\text{H}_2) &= 1 - 0,175 - 0,10 = 0,725 = 72,5\%.\end{aligned}$$

2. Уравнения реакций гидрирования ацетилена и этилена:



3. Газовая смесь после пропускания исходной смеси над никелевым катализатором состоит из этана и остаточного водорода.

$$\begin{aligned}n(\text{H}_2)_{\text{прореаг}} &= n(\text{C}_2\text{H}_2) \cdot 2 + n(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,45 \text{ моль;} \\ n(\text{H}_2)_{\text{ост}} &= 0,725 - 0,45 = 0,275 \text{ моль;} \\ n(\text{C}_2\text{H}_6) &= n(\text{C}_2\text{H}_2) + n(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,275 \text{ моль.}\end{aligned}$$

Количества вещества этана и остаточного водорода равны, следовательно, равны и их объёмные доли:

$$\varphi(\text{C}_2\text{H}_6) = \varphi(\text{H}_2) = 50\%.$$

Критерии оценивания.

1. Расчёт мольной доли ацетилена, этилена и водорода в исходной газовой смеси – **4 баллов** (из них – по 1 баллу за составление уравнений для средней молярной массы и массовой доли водорода).
2. Уравнения реакций гидрирования ацетилена и этилена – **2 балла**.
3. Определение состава конечной газовой смеси и объёмных долей газов – **4 балла** (по 1,5 балла – за количества веществ и 1 балл за объёмные доли).

Всего за задачу – 10 баллов.

4. (10 баллов) Органическое основание

Органическое соединение **X**, содержащее 11,57% азота (по массе), часто применяется в органическом синтезе в качестве основания. О реакционной способности соединения **X** известно следующее: при взаимодействии соединения **X** с хлором на свету образуется смесь двух монохлорпроизводных, при реакции с бромом в присутствии бромида железа(III) образуется единственное монобромпроизводное, а окисление **X** горячим подкисленным раствором перманганата калия происходит без выделения газа.

1. Установите структуру соединения **X** и приведите его систематическое название.
2. Напишите уравнения всех описанных реакций.
3. Приведите уравнение реакции соединения **X** с соляной кислотой.

Решение.

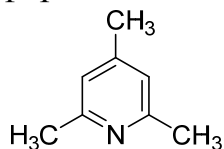
1. Из описанных свойств вещества **X** можно предположить, что оно имеет ароматический характер. Рассчитаем молярную массу вещества **X** в предположении, что в молекуле – один атом азота:

$$M(\mathbf{X}) = 14 / 0,1157 = 121 \text{ г/моль.}$$

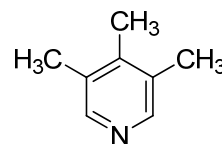
Вычитая молярную массу азота, получаем 107 г/моль, что соответствует остатку C_8H_{11} . Таким образом, брутто-формула вещества **X** – $C_8H_{11}N$. Тот факт, что соединение **X** реагирует с хлором на свету, говорит о наличии боковых алкильных групп, присоединённых к ароматической системе (причём, как минимум, двух, так как происходит образование двух монохлорпроизводных). Поскольку при окислении подкисленным раствором перманганата калия не происходит выделения газа, можно сделать вывод о том, что алкильные группы представляют собой либо метильные группы, либо радикалы нормального строения длиной от трёх атомов углерода (окисляются в карбоновые кислоты). Наличие в молекуле этильных или изопропильных групп, соединённых с ароматическим ядром, будет приводить к выделению углекислого газа.

Так как бромирование на бромиде железа приводит к единственному монобромпроизводному, можно сделать вывод, что все свободные положения в ароматической системе **X**, доступные для реакций замещения, эквивалентны.

Анализ брутто-формулы говорит о том, что соединение **X** – либо замещенный анилин, либо замещенный пиридин. Однако ни одно производное анилина не удовлетворяет условиям задачи. Из производных пиридина условиям удовлетворяют 2,4,6-триметилпиридин (известный как симмколлидин) и 3,4,5-триметилпиридин. Последний плохо бромруется в орто-положение, но формально подходит.

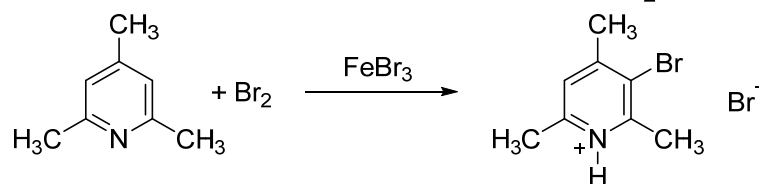
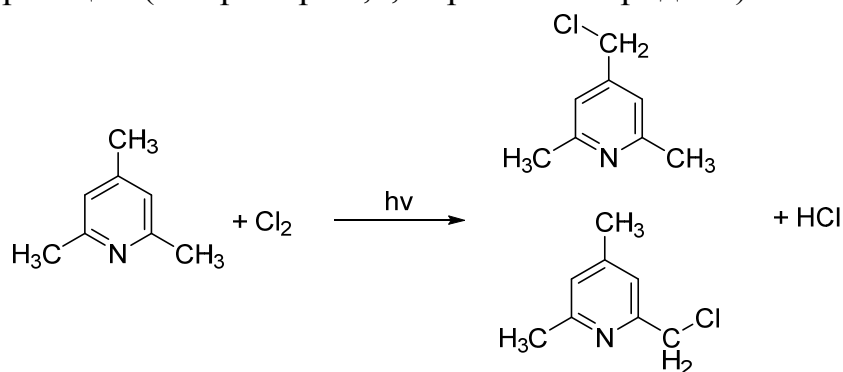


2,4,6-триметилпиридин

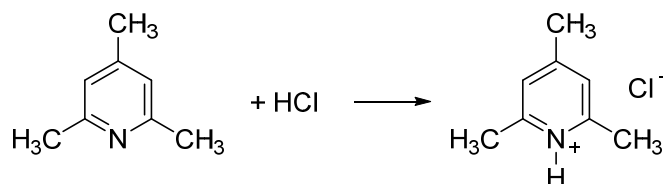
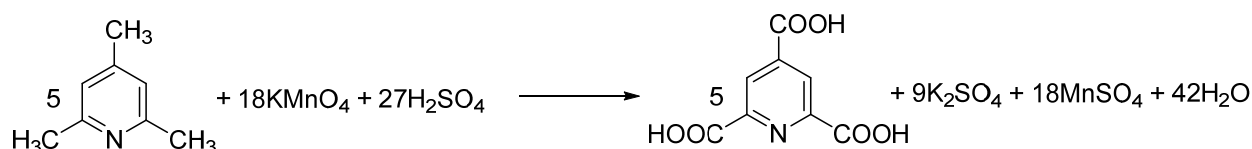


3,4,5-триметилпиридин

2. Уравнения реакций (на примере 2,4,6-триметилпиридина):



(допускается вариант с HBr и свободным пиридином)



Критерии оценивания.

Расчёт брутто-формулы вещества **X** – 2 балла.

Структурная формула вещества **X** – 3 балла.

Название вещества **X** – 1 балл.

Уравнения реакций – по 1 баллу (всего 4 балла) (0,5 балла за неуровненную реакцию).

Верно написанные уравнения реакций с изомерными анилинами или пиридинами оценивать полным баллом в случае, если количества образующихся продуктов удовлетворяют условию задачи.

Всего за задачу – 10 баллов.

5. (10 баллов) Превращения азотсодержащих соединений

Взаимодействие вещества **К**, содержащего 15,38% азота (по массе), с водородом на палладиевом катализаторе приводит к образованию вещества **Л**, активно применяемого в производстве красителей. Кипячение вещества **Л** в безводной уксусной кислоте приводит к образованию белого кристаллического вещества **М**. Взаимодействие вещества **М** со смесью концентрированных азотной и серной кислот при нагревании даёт вещество **Н**, при кипячении которого в водном растворе гидроксида натрия образуется продукт **О**, содержащий 20,29% азота (по массе).

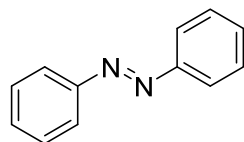
1. Укажите структуры веществ **К–О** и приведите уравнения всех упомянутых реакций.

2. Приведите промышленный способ получения вещества **Л**.

3. Почему вещество **О** нельзя получить напрямую из вещества **Л**?

Решение.

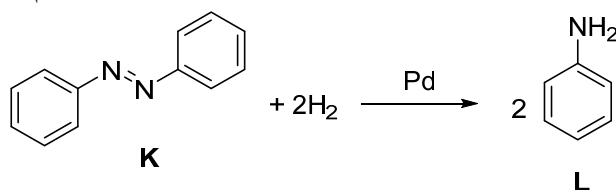
1. Описанные в задаче превращения говорят о наличии в веществах **К–О** ароматического кольца. Найдём молярную массу вещества **К**, предположив, что в молекуле **К** один атом азота: $14/0,1538 = 91$ г/моль. Вычитая молярные массы азота и шести атомов углерода (бензольное кольцо), получаем $91 - 14 - 72 = 5$ г/моль, что соответствует пяти атомам водорода. Однако для брутто-формулы C_6H_5N не удаётся подобрать адекватную структуру. Предположим, что в молекуле **К** два атома азота. Тогда $M(K) = 28/0,1538 = 182$ г/моль. Удвоение брутто-формулы даёт $C_{12}H_{10}N_2$, которое можно рассматривать как два бензольных кольца (C_6H_5) присоединённых к фрагменту N_2 , что соответствует структуре:

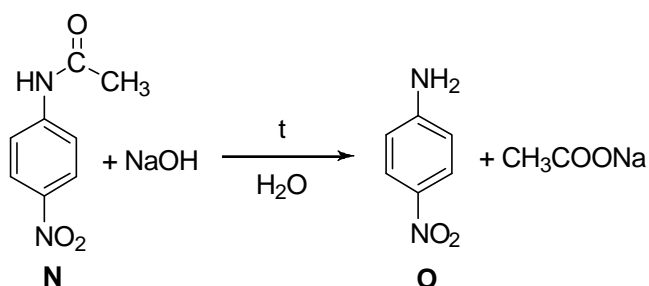
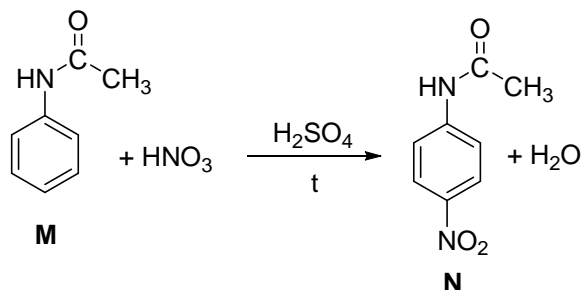
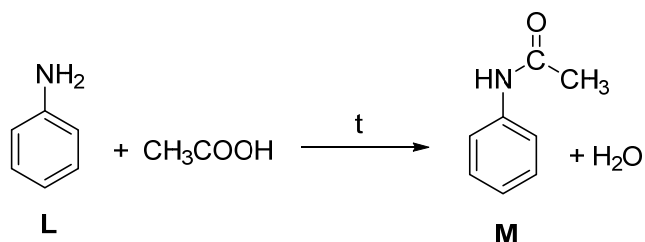


(азобензол).

Гидрирование азобензола приводит к образованию анилина (**Л**).

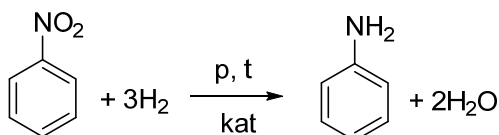
Уравнения реакций:





Финальным соединением в цепочке является *para*-нитроанилин, содержащий 20,29% азота.

2. В промышленности анилин получают восстановлением нитробензола водородом:



3. Прямое нитрование анилина невозможно, так как аминогруппа неустойчива к действию кислот и окислителей.

Критерии оценивания.

Структура вещества **K** – 2 балла

Структуры веществ **L–O** – по 1 баллу (всего 4 балла)

Уравнения реакций – по 0,5 балла (всего 2 балла)

Верно указан промышленный способ получения анилина (засчитывать любые разумные восстановители) – 1 балл

Верно указаны причины невозможности прямого нитрования анилина – 1 балл

Всего за задачу – 10 баллов.

6. (10 баллов) 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 жидкости **X**, над которой 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**.

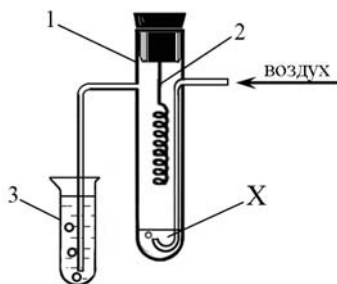


Рис. 1.

Способ 2. В колбу Вюрца 1 (см. рис. 2) помещают кусочки твёрдого вещества Y_1 . Из капельной воронки добавляют воду. Как только вода приходит в соприкосновение с поверхностью Y_1 , тотчас начинает выделяться бесцветный газ Y_2 , 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 **A**. В присутствии данного катализатора газ Y_2 в банке 3 превращается в вещество **A**.

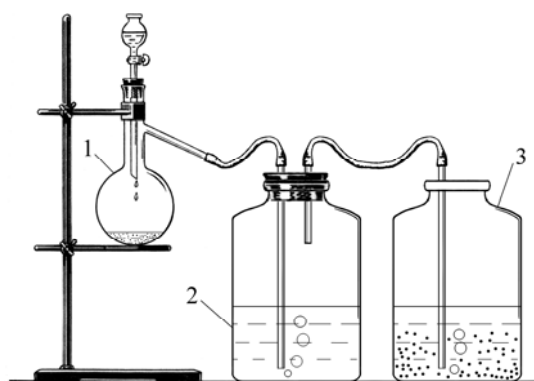


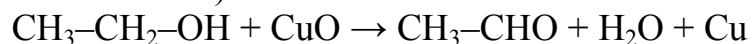
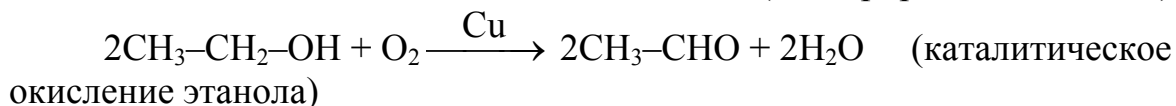
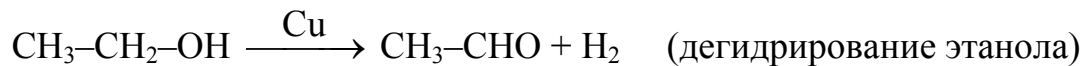
Рисунок 2.

1. О получении какого вещества **A** идёт речь в условии задачи?
2. Из какого вещества **X** получают **A** в приборе, показанном на рис. 1? Приведите соответствующее уравнение реакции.
3. Определите вещества **Y₁** и **Y₂**, о которых идёт речь при описании второго способа получения вещества **A**. Составьте соответствующие уравнения реакций. Кто открыл реакцию получения **A** из **Y₂**?
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 **Y₁**, может содержать примесь сульфатов.
6. Часто для получения газа **Y₂** на вещество **Y₁** действуют не водой, а крепким раствором поваренной соли. Почему?

Решение и критерии оценивания.

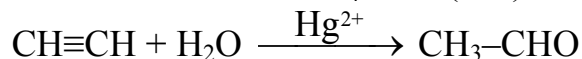
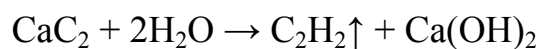
1. Вещество **A** – уксусный альдегид (ацетальдегид, этаналь) CH_3CHO . 1 балл
2. Способ 1 – получение ацетальдегида из этанола, т.е. вещества **X**. 1 балл

Допускается несколько вариантов уравнений:



1 балл за одно верное уравнение (любое)

3. **Y₁** – карбид кальция; **Y₂** – ацетилен 1 балл



По 1 баллу за каждое уравнение.

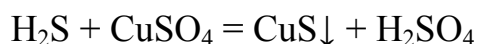
Реакцию гидратации ацетилена (и его гомологов) в присутствии солей ртути открыл российский учёный М.Г. Кучеров (1881 г.).

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).

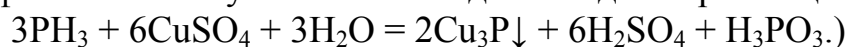
1 балл (по 0,5 балла за каждый пример)

5. Технический карбид кальция (Y_1) — 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:



6. При приливании воды к карбиду кальция реакция идёт всегда очень бурно. Для получения более спокойного и равномерного тока ацетилена часто к карбиду кальция добавляют крепкий раствор поваренной соли.

1 балл

Всего за задачу – 10 баллов.

Максимальное количество баллов за работу – 50.