

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

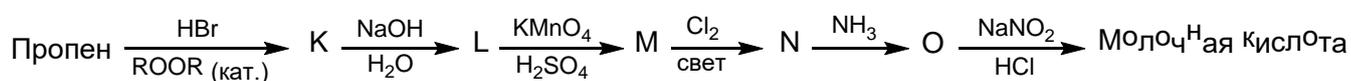
Задания, ответы и критерии оценивания

Задача 1. Цветные превращения

Тёмно-фиолетовые кристаллы вещества **A** широко применяются в промышленности и медицине в качестве окислителя и антисептика. При добавлении к раствору вещества **A**, содержащему большой избыток гидроксида калия, твёрдого сульфита калия образуется изумрудно-зелёное вещество **B**. Если к полученному раствору добавить избыток сульфита калия, то раствор окрашивается в голубой цвет из-за образования вещества **B**, содержащего 27,12 % кислорода (по массе). Соединение **B** неустойчиво в водном растворе и со временем разлагается на вещество **A** и нерастворимое вещество **Г** тёмно-коричневого цвета. Определите формулы веществ **A–Г** и напишите уравнения описанных реакций. Как ещё можно получить **A** из **B**? Напишите уравнение реакции.

Задача 2. Синтез молочной кислоты

Ниже приведена схема синтеза молочной кислоты. Напишите структурные формулы веществ **K–O**, а также молочной кислоты. Приведите систематическое название молочной кислоты.



Задача 3. Смесь для зажигалок

Баллончик для заправки зажигалок содержит 80 г жидкой пропан-бутановой смеси, которая находится под давлением и занимает объём 150 см³. Определите состав смеси (в массовых процентах). Найдите плотность этой смеси при нормальных условиях. Напишите уравнения сгорания углеводородов и определите, сколько киловатт-часов энергии выделится при полном сгорании всего вещества, содержащегося в баллончике. Используйте данные таблицы. Примите, что объём жидкой смеси равен сумме объёмов чистых жидких углеводородов. 1 кВт·ч = 3600 кДж.

Газ	Плотность жидкости под давлением, г/см ³	Энергия сгорания, кДж/моль
Пропан	0,51	2040
Бутан	0,60	2660

Задача 4. Твёрдые изомеры

Твёрдое органическое вещество состоит из трёх элементов. Оно содержит 6,06 % водорода и 48,48 % кислорода по массе, а его молярная масса находится в интервале 100–150 г/моль. При сплавлении с твёрдой щёлочью оно превращается в пропан.

1. Определите молекулярную формулу вещества.
2. Приведите структурные формулы и названия четырёх структурных изомеров, удовлетворяющих всем условиям задачи.
3. Напишите уравнение реакции взаимодействия любого из этих изомеров с твёрдой щёлочью.
4. Приведите уравнения реакций, которые происходят с каждым из четырёх изомеров при нагревании.

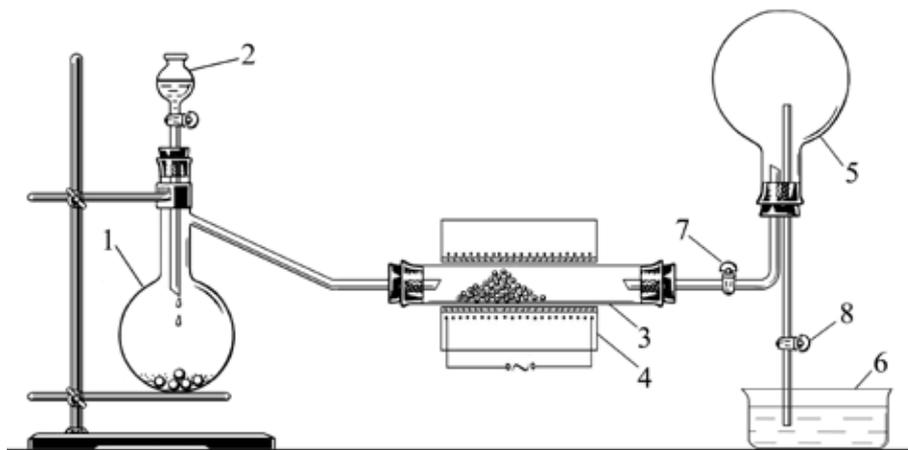
Задача 5. Исключительный растворитель

Соединение **A** ($C_4H_{10}O_2$) представляет собой бесцветную прозрачную жидкость со спиртовым запахом. Оно находит широкое применение в качестве растворителя, так как многие органические растворители смешиваются с ним во всех соотношениях и в то же время оно растворяется в воде.

Соединение **A** реагирует с натрием, образуя соединение **B** состава $C_4H_9O_2Na$. В водном растворе **B** легко гидролизуется с образованием исходного соединения **A**. При кипячении **A** с концентрированной бромоводородной кислотой образуется смесь двух бромсодержащих соединений **B** (с большей молярной массой) и **Г**. Если эту смесь обработать спиртовым раствором щёлочи, выделяется смесь двух газообразных веществ **Д** и **Е**. При пропускании последней смеси через аммиачный раствор оксида серебра выпадает осадок **Ж**, газ **Е** при этом не реагирует. Приведите структурные формулы соединений **A–Ж**. Составьте уравнения всех реакций, упомянутых в задаче.

Задача 6. «Фонтанчик» с железом и без

В колбу Вюрца (на рис. показана цифрой 1) поместили смесь порошков алюминия, гидроксида натрия и нитрата натрия. Из капельной воронки (2) к смеси добавили воду, при этом из реакционной смеси интенсивно выделялись газы, которые пропускали через трубку (3).



Газами заполняли колбу (5), вытесняя из неё воздух. После того как колба (5) наполнилась, закрыли кран (7) и открыли кран (8). Вода стала подниматься по трубке из ванны (6) в колбу (5), в ней забил «фонтанчик». Вода заполнила колбу (5) примерно наполовину.

На следующем этапе эксперимента опыт повторили в том же приборе, с той же массой смеси исходных веществ. Но газы, выделяющиеся из колбы (1), нагревали в трубке (3) с помощью электропечи (4), причём в трубке (3) находились кусочки пористого железа. После приведения газов к исходным условиям в колбе (5) кран (7) закрыли, а кран (8) снова открыли. Вода поднялась из ванны (6), но заполнила колбу (5) только на четверть.

1. Какие газы выделялись в колбе (1) при добавлении воды? Приведите уравнения соответствующих реакций.
2. Почему в колбе (5) забил «фонтанчик» после того, как открыли кран (8)? Почему вода заполнила колбу не полностью, а только наполовину?
3. Как окрасится жидкость в колбе (5), если в воду в ванне (6) предварительно добавить фенолфталеин? Почему?
4. Предложите возможное объяснение тому факту, что нагревание газов, выделяющихся из колбы (1), в присутствии железа приводит к изменению состава газовой смеси. Об этом свидетельствует меньший объём воды, поднявшейся из ванны (6) в колбу (5) во втором опыте. Целесообразно подтвердить ответ уравнением химической реакции.

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.

Задача 1. Цветные превращения

Решение

Из описания несложно догадаться, что вещество **A** – это перманганат калия KMnO_4 . При восстановлении перманганата калия в сильнощелочной среде образуется изумрудно-зелёный манганат(VI) калия K_2MnO_4 . Дальнейшее восстановление приводит к более глубокому восстановлению марганца. Если предположить, что группа MnO_4 сохраняется в ходе восстановления, то, исходя из массовой доли кислорода, находим молярную массу **B**:

$$M(\text{B}) = \frac{4 \times M(\text{O})}{w(\text{O})} = \frac{4 \times 16}{0,2712} = 236 \text{ г / моль}$$

Данная молярная масса соответствует манганату(V) калия K_3MnO_4 .

В водном растворе манганат(VI) калия диспропорционирует на перманганат калия и оксид марганца(IV).

Формулы веществ:

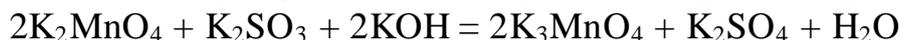
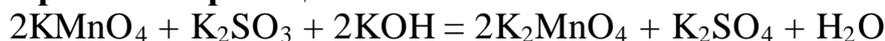
A – KMnO_4

B – K_2MnO_4

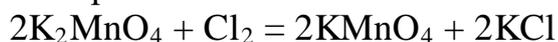
B – K_3MnO_4

Г – MnO_2

Уравнения реакций:



Получить перманганат калия из манганата можно, например, при реакции с хлором:



Критерии оценивания:

Формулы веществ **A–Г** – по 1 баллу (всего 4 балла)

4 уравнения реакций – по 1,5 балла (всего 6 баллов)

Итого 10 баллов

Задача 2. Синтез молочной кислоты

Решение

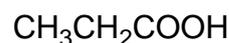
На первой стадии происходит присоединение бромоводорода против правила Марковникова (радикальное присоединение). На второй стадии происходит нуклеофильное замещение брома на гидроксильную группу. На третьей стадии пропанол-1 окисляют до пропионовой кислоты. Полученная кислота хлорируется хлором на свету в α -положение. На пятой стадии происходит замещение хлора на аминогруппу. На последней стадии протекает реакция деазотирования.



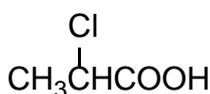
К



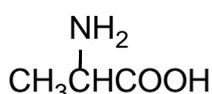
Л



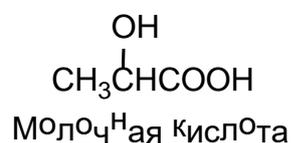
М



Н



О



Систематическое название молочной кислоты: 2-гидроксипропановая кислота.

Критерии оценивания:

6 структурных формул – по 1,5 балла (всего 9 баллов)

Систематическое название молочной кислоты – 1 балл

Итого 10 баллов

Задача 3. Смесь для зажигалок

Решение

Пусть масса $m(\text{C}_3\text{H}_8) = x$ г, а $m(\text{C}_4\text{H}_{10}) = y$ г. Записав через эти переменные массу и объём смеси, получаем систему из двух уравнений:

$$\begin{cases} x + y = 80 & \text{(масса смеси)} \\ \frac{x}{0,51} + \frac{y}{0,6} = 150 & \text{(объём смеси)} \end{cases}$$

$$x = 57, y = 23.$$

Массовые доли:

$$w(\text{C}_3\text{H}_8) = 57/80 \times 100 \% = 71 \%, w(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 100 \% - 71 \% = 29 \%$$

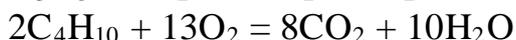
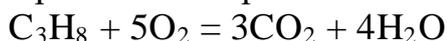
При нормальных условиях данная смесь займет объём:

$$V = V(\text{C}_3\text{H}_8) + V(\text{C}_4\text{H}_{10}) = (57/44) \times 22,4 + (23/58) \times 22,4 = 38 \text{ л.}$$

Плотность смеси при н. у.:

$$\rho = 80/38 = 2,1 \text{ г/л.}$$

Уравнения сгорания:



(допускаются уравнения с дробными коэффициентами).

Энергия, выделившаяся при сгорании углеводородов:

$$Q = Q(\text{C}_3\text{H}_8) + Q(\text{C}_4\text{H}_{10}) = (57/44) \times 2040 + (23/58) \times 2660 = 3700 \text{ кДж} = 1,03 \text{ кВт}\cdot\text{ч}.$$

Критерии оценивания:

Состав смеси –

3 балла

(2 балла за правильную систему уравнений и её решение, 1 балл за расчёт массовых долей).

Плотность смеси в газовой фазе –

3 балла

(Ответ без единиц измерения – 0 баллов. Ответ на этот вопрос зависит от предыдущего. Если использованы неверные исходные данные, но сам расчёт верный, ставится полный балл.)

Уравнения сгорания – $2 \cdot 1 =$

2 балла

(если неверные коэффициенты, ставится 0 баллов)

Теплота сгорания –

2 балла

(Ответ без единиц измерения – 0 баллов. Ответ на этот вопрос зависит от ответа на самый первый вопрос. Если использованы неверные исходные данные, но сам расчёт верный, ставится полный балл.)

Итого 10 баллов

Задача 4. Твёрдые изомеры

Решение

1. Определение молекулярной формулы искомого органического соединения.

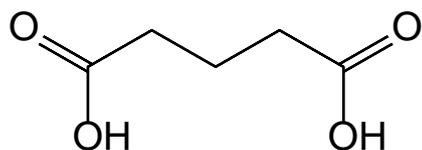
Пусть масса соединения равна 100 г, тогда

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = (100 - 6,06 - 48,48)/12 : 6,06/1 : 48,48/16 = 5 : 8 : 4.$$

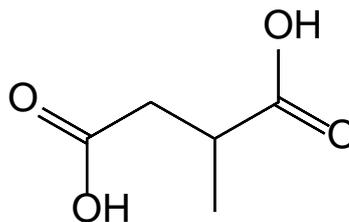
Простейшая формула соединения – $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$.

$M(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4) = 132 \text{ г/моль}$, следовательно, молекулярная формула соединения совпадает с простейшей – $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$.

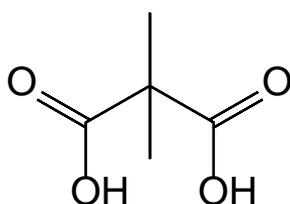
2. Углеводороды могут образоваться при сплавлении карбоновых кислот с твёрдыми щелочами, поэтому искомые соединения относятся к карбоновым кислотам, а так как в молекуле искомого соединения четыре атома кислорода, то речь идёт о дикарбоновых кислотах. Пропан может образоваться при сплавлении со щелочами четырёх изомерных кислот:



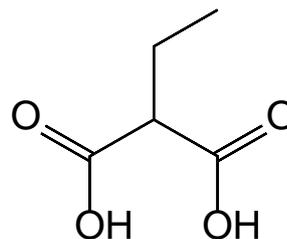
пеп^та^нди^овая
(глутар^овая) кислота



2-метилбутандиовая
кислота



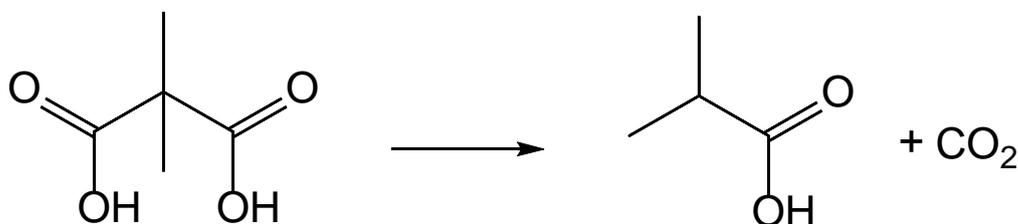
2,2-диметилпропандиовая
кислота



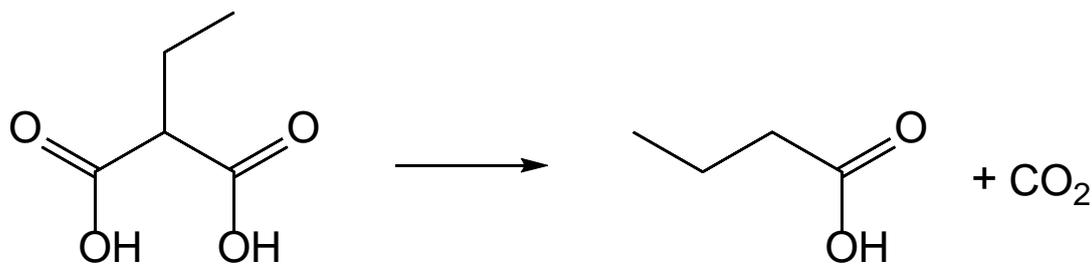
2-этилпропандиовая
кислота

3. Уравнение реакции глутаровой кислоты с твёрдой щёлочью при нагревании:
 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH} + 4\text{NaOH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

4. Нагревание дикарбоновых кислот приводит к образованию разных соединений в зависимости от удаления карбоксильных групп друг от друга. Малоновая кислота и её разветвлённые гомологи при нагревании подвергаются декарбоксилированию:

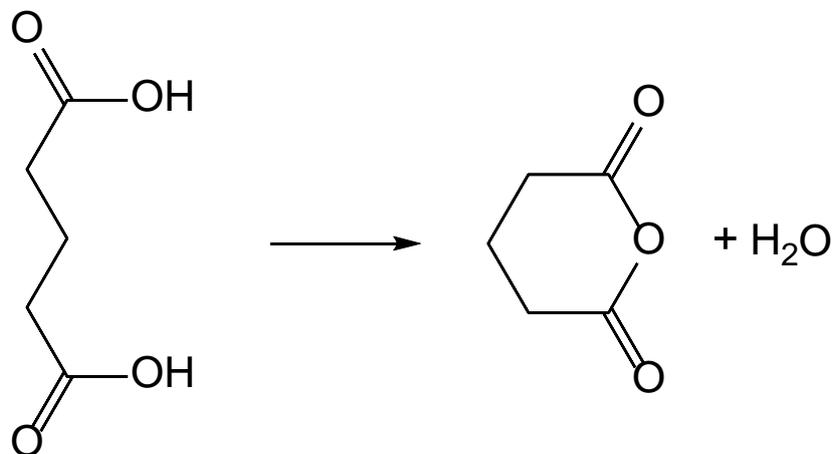


2,2-диметилпропандиовая
кислота

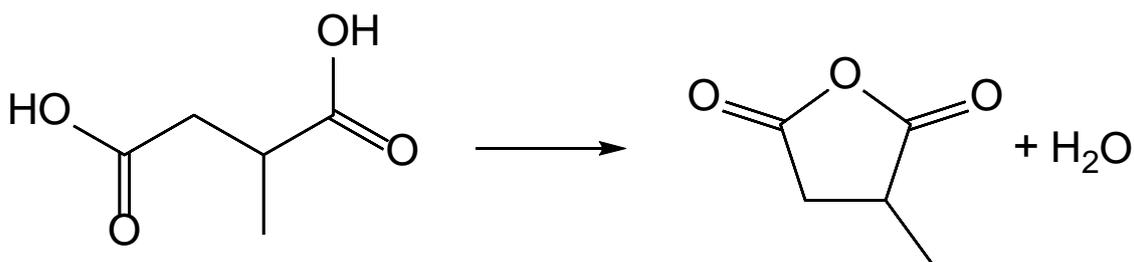


2-этилпропандиовая
кислота

Янтарная и глутаровая кислоты и их производные образуют ангидриды при нагревании даже в отсутствие водоотнимающих средств. Образующиеся циклические ангидриды содержат устойчивые пяти- или шестичленные циклы.



пентандиовая
(глутаровая) кислота



2-метилбутандиовая
кислота

Критерии оценивания:

- | | |
|--|------------------------|
| 1. Молекулярная формула – | 1 балл |
| 2. 4 структуры по 0,5 балла, 4 названия по 0,5 балла – | всего 4 балла |
| 3. Уравнение реакции со щёлочью – | 1 балл |
| 4. 4 уравнения реакций по 1 баллу – | всего 4 балла |
| | Итого 10 баллов |

Задача 5. Исключительный растворитель

Решение

1. Можно предположить, что смесь веществ Д и Е содержит алкин с терминальным расположением тройной связи и алкен. Этими углеводородами могут быть только ацетилен (Д) и этилен (Е), так как они образовались из органического соединения (А) с четырьмя атомами углерода. Ацетилен может быть получен при действии спиртового раствора щёлочи на 1,2-дибромэтан (В) или 1,1-дибромэтан (В¹). Этилен может быть получен в подобной реакции из бромэтана (Г). Соединение (А) явно содержит спиртовую группу, о чём можно судить по реакции с натрием и лёгкости гидролиза алкоголята (Б).

Этому описанию соответствует 2-этоксиэтанол, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

А – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (2-этоксиэтанол, или этилцеллозольв)

Б – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{ONa}$

В – $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$

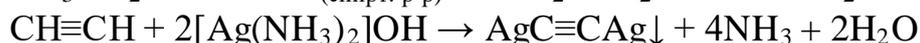
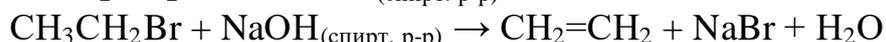
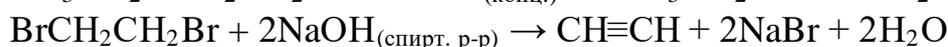
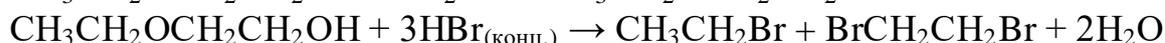
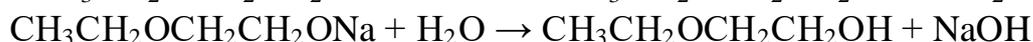
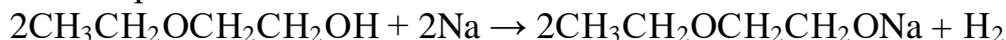
Г – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$

Д – $\text{HC}\equiv\text{CH}$

Е – $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

Ж – $\text{AgC}\equiv\text{CAg}$.

2. Уравнения реакций:



Критерии оценивания:

1. Структурные формулы А–Ж по 1 баллу – всего 7 баллов.

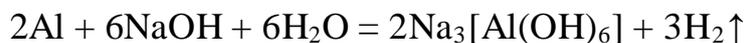
2. Уравнения реакций по 0,5 балла – всего 3 балла.

Итого 10 баллов

Задача 6. «Фонтанчик» с железом и без

Решение

1. При добавлении воды к смеси порошков алюминия, гидроксида и нитрата натрия могут протекать следующие реакции:



(принимается также запись алюмината в виде $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ или $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4](\text{H}_2\text{O})_2$)

Таким образом, из колбы (1) выделяется смесь водорода и аммиака.

4 балла

(по 1 баллу за газы и по 1 баллу за уравнения)

2. Аммиак очень хорошо растворяется в воде. При его растворении в колбе (5) создаётся разрежение, что приводит к засасыванию воды из ванны (6). В колбе (5) начинает бить «фонтанчик». Если бы колба была заполнена чистым аммиаком, то она заполнилась бы водой полностью. Однако аммиак смешан с водородом, который практически нерастворим в воде, поэтому колба заполняется не полностью.

2 балла

(по 1 баллу за осмысленный ответ на каждый вопрос)

3. Фенолфталеин примет малиновую окраску, т. к. в растворе аммиака щелочная среда:



1 балл

4. Реакция синтеза аммиака обратима. При нагревании смеси аммиака с водородом в присутствии железного катализатора протекают две реакции, как прямая, так и обратная:



1 балл

Учитывая, что во втором опыте объем воды, поднявшейся из ванны (6) в колбу (5), был меньше, чем в первом, можно сделать вывод о преобладании процесса разложения аммиака. После прохождения смеси исходных газов над нагретым железным катализатором часть аммиака разложилась, его содержание уменьшилось, поэтому в колбу (5) поднялось меньше воды.

2 балла

Итого 10 баллов