



ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ
ПО ХИМИИ. 2018–2019 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. Анализ смеси спиртов

Смесь трёх изомерных бутиловых спиртов массой 15,18 г подвергли окислению подкисленным раствором перманганата калия. Реакция прошла количественно и без разрушения углеродного скелета органических соединений. Органические продукты реакции выделили из реакционной смеси, и оказалось, что их масса не изменилась по сравнению с исходной массой спиртов. Смесь этих продуктов обработали концентрированной бромоводородной кислотой, при этом выделилась тяжёлая бесцветная, не смешивающаяся с водой жидкость массой 9,59 г с массовой долей брома 58,39 %. К оставшимся продуктам окисления (выделенным после реакции с HBr) добавили раствор гидрокарбоната натрия, при этом выделился газ объёмом 0,38 л (н. у.).

1. Определите возможный качественный состав исходной смеси спиртов и массу каждого спирта. Приведите соответствующие расчёты.
2. Напишите уравнения реакций окисления спиртов, входящих в состав исходной смеси.

Задание 2. Высокосимметричный углеводород

В 1897 году американский химик-органик М. Гомберг синтезировал, хотя и с небольшим выходом, углеводород, структура которого по тем временам казалась довольно экзотической. Этот углеводород, обладающий достаточно высокой устойчивостью, образует бесцветные, нерастворимые в воде кристаллы. Он не реагирует ни с бромом, растворённым в четырёххлористом углероде, ни с водным раствором перманганата калия. При каталитическом гидрировании 1 моль этого углеводорода поглощается 12 моль водорода. Массовая доля углерода в этом соединении составляет 93,75 %, а молярная масса находится в интервале 300–350 г/моль. Молекула углеводорода имеет симметричное строение.

1. Определите молекулярную формулу искомого углеводорода.
2. На основании характеристики химических свойств углеводорода предложите его структурную формулу.

Задание 3. Правые части

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

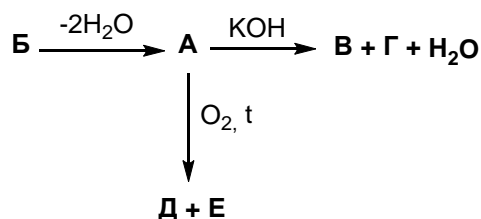
- 1) ... + ... $\frac{3}{4}$ ~~3~~ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$
- 2) ... + ... = $2\text{CrO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 3) ... + ... $\frac{3}{4}$ ~~3~~ $2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$
- 4) ... + ... + ... = $2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$
- 5) ... + ... + ... = $2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 6\text{NaCl} + 3\text{CO}_2$
- 6) ... + ... + ... = $2\text{K}[\text{Cr}(\text{OH})_4] + 3\text{S} + 6\text{NH}_3$
- 7) ... + ... + ... = $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 8) ... + ... = $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 9) ... + ... + ... = $4\text{CrCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 10) ... + ... + ... = $2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

Задание 4. Необычная жидкость

Навеску карбида алюминия массой 2,00 г поместили в избыток бесцветной гигроскопичной жидкости **X**, при этом выделился бесцветный газ **Y**, который вдвое легче аргона. Реакционную смесь упарили досуха, а остаток прокалили, получив при этом 2,83 г белого порошка **Z**. Определите вещества **X**, **Y** и **Z**, ответ подтвердите расчётом. Напишите уравнения реакций, описанных в задаче. Где применяется жидкость **X**?

Задание 5. Ядовитый газ

Вещество **A** представляет собой ядовитый газ с резким запахом. Получить газ **A** можно дегидратацией органического вещества **B**. При взаимодействии газа **A** со щёлочью образуются вещества **B**, **Г** и вода. Газ **A** хорошо горит в кислороде, при этом образуются только газы (при н. у.) **Д** и **Е**, каждый из которых входит в состав воздуха. Определите вещества **A–E** и приведите их названия, если известно, что молярная масса **B** больше, чем у **Г**, а молярная масса **Д** больше, чем у **Е**. Предложите ещё один способ получения газа **A**.



Задание 6. Определение молярных масс жидкостей

Перед юными химиками была поставлена задача определить молярные массы жидкостей X и Y. Они взяли большой шприц с градуировкой и краном (см. рисунок 1) и измерили его массу, она составила 78,40 г. Затем они ввели в шприц несколько миллилитров хлороформа (CHCl_3), закрыли кран и снова взвесили. На следующем этапе шприц с отмеренной навеской хлороформа поместили в термостат (см. рисунок 2), CHCl_3 полностью испарился. За счёт расширения пара поршень шприца выдвинулся на определённую величину. Объём образующихся паров хлороформа был точно измерен.



Рисунок 1

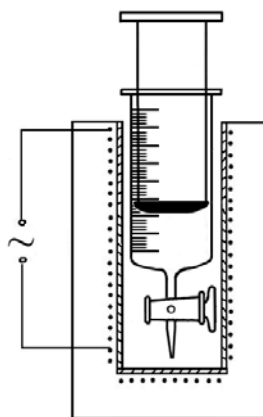


Рисунок 2

Затем пары хлороформа удалили из шприца, ввели в него несколько миллилитров исследуемой жидкости X и снова взвесили. Потом шприц поместили в тот же термостат, выдержали до полного испарения X и отметили объём образующихся паров. Аналогичные действия были повторены с веществом Y. Результаты измерений приведены в таблице.

Исследуемое вещество	Хлороформ (CHCl_3)	X	Y
Масса шприца с исследуемым веществом, г	78,80	78,60	78,60
Объём паров исследуемого вещества ¹ , мл	118	95	59

1. Определите экспериментальные значения молярных масс жидкостей X и Y, приведите все необходимые расчёты.

2. Согласно справочнику, значения молярных масс X и Y должны быть практически одинаковыми. Однако со справочными данными совпало только экспериментально полученное значение молярной массы жидкости X. Молярная масса Y оказалась существенно завышенной. Предложите возможное

¹ При измерении объёма паров исследуемых веществ температура в термостате была всегда постоянной, давление практически не изменялось.

объяснение этому факту, если известно, что измерения и расчёты юными исследователями были проведены корректно.

3. Вещество **X** – прекрасный растворитель для жиров, смол и многих других органических веществ, благодаря чему находит широкое применение в лабораторной практике. Наряду с хлороформом применялся для анестезии в медицине. Это чрезвычайно огнеопасная жидкость. **X** получают в промышленности как побочный продукт при производстве этанола прямой газофазной гидратацией этилена в присутствии фосфорной кислоты. Определите вещество **X**, напишите уравнение реакции его промышленного получения.

4. Вещество **Y** – бесцветная едкая жидкость с резким запахом, неограниченно смешивается с водой, реагирует с гидрокарбонатом натрия. Одно из направлений применения **Y** – использование в качестве консерванта. Определите вещество **Y**, напишите уравнение реакции его с NaHCO_3 .

Решения и критерии оценивания олимпиадных заданий

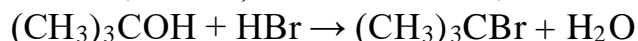
В итоговую оценку из 6 задач засчитываются 5 решений, за которые участник набрал наибольшие баллы, то есть одна из задач с наименьшим баллом не учитывается.

Задание 1. Анализ смеси спиртов

Решение:

1. Бутиловый спирт имеет четыре изомера: два первичных (бутанол-1 и 2-метилпропанол-1), вторичный (бутанол-2) и третичный (2-метилпропанол-2).

В состав смеси входит третичный спирт 2-метилпропанол-2, так как только он не окисляется подкисленным раствором перманганата калия. Окисление 2-метилпропанола-2 возможно только с разрушением углеродного скелета, однако в условии задачи указано, что этого не происходит. Этот спирт реагирует с бромоводородной кислотой с образованием *трет*-бутилбромида – тяжёлой бесцветной, не смешивающейся с водой жидкости:



Массовая доля брома подтверждает правильность предположения:

$$\omega(\text{Br}) = 80 / 137 = 0,5839 \text{ (58,39 \%)}.$$

$$m(\text{трет-С}_4\text{H}_9\text{Br}) = 9,59 \text{ г}; n(\text{трет-С}_4\text{H}_9\text{Br}) = 9,59 / 137 = 0,07 \text{ моль, следовательно,}$$
$$n(\text{трет-С}_4\text{H}_9\text{OH}) = 0,07 \text{ моль, } m(\text{трет-С}_4\text{H}_9\text{OH}) = 0,07 \cdot 74 = 5,18 \text{ г.}$$

Масса оставшихся двух изомеров составляет 10 г. Поскольку в результате окисления масса не изменяется, в смеси должен быть один первичный (бутанол-1 или 2-метилпропанол-1) и один вторичный спирт. Первичный окисляется до кислоты, относительная молекулярная масса при этом возрастает на 14. Вторичный окисляется до кетона, относительная молекулярная масса при этом снижается на 2. Следовательно, соотношение масс вторичного и первичного спиртов должно быть 7 : 1.

$$m(\text{втор-С}_4\text{H}_9\text{OH}) = 8,75 \text{ г, } m(\text{перв-С}_4\text{H}_9\text{OH}) = 1,25 \text{ г.}$$

То, что первичный спирт окисляется не до альдегида, а до кислоты, подтверждается реакцией с гидрокарбонатом натрия. При этом выделяется углекислый газ:

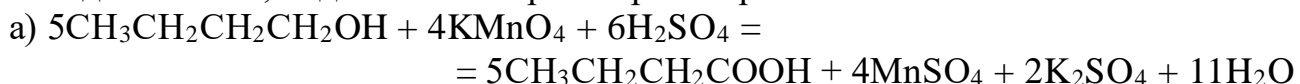


$$n(\text{CO}_2) = n(\text{перв-С}_4\text{H}_9\text{OH}) = 1,25 / 74 = 0,0169 \text{ моль. } V(\text{CO}_2) = 0,0169 \cdot 22,4 = 0,38 \text{ л.}$$

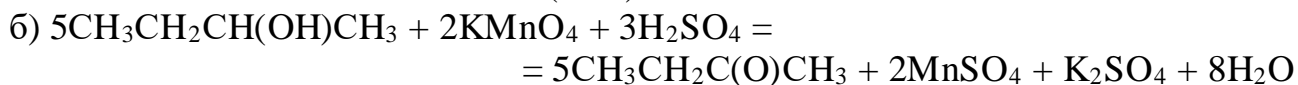
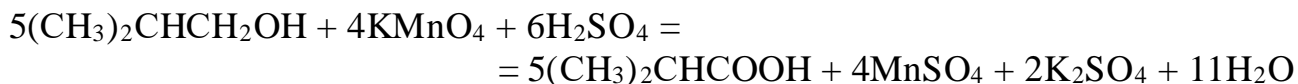
Это значение согласуется с условием задачи.

Таким образом, в состав смеси входят третичный бутиловый спирт (2-метилпропанол-2) массой 5,18 г, вторичный бутиловый спирт (бутанол-2) массой 8,75 г и один из двух первичных спиртов массой 1,25 г.

2. Уравнения реакций окисления бутиловых спиртов, входящих в состав исходной смеси, подкисленным раствором перманганата калия:



или



в) третичный бутанол (2-метилпропанол-2) не вступает в реакцию окисления в подобных условиях и окисляется только с разрушением углеродного скелета в более жёстких условиях.

Критерии оценивания:

1. Идентификация третичного спирта (2-метилпропанол-2) и вычисление его массы. **3 балла**
2. Идентификация остальных двух спиртов (бутанола-2 и двух первичных спиртов) и вычисление их масс. **4 балла**
3. Уравнения реакций окисления бутиловых спиртов, входящих в состав исходной смеси. **3 балла**

Всего за задачу – 10 баллов.

Задание 2. Высокосимметричный углеводород

Решение:

1. Допустим, что $m(\text{C}_x\text{H}_y) = 100$ г, тогда $m(\text{C}) = 93,75$ г и $m(\text{H}) = 6,25$ г.

$$n(\text{C}) = 93,75/12 = 7,8125 \text{ моль}, n(\text{H}) = 6,25/1 = 6,25 \text{ моль.}$$

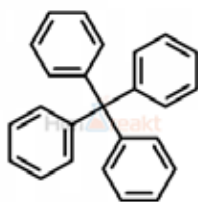
$$x : y = 7,8125 : 6,2500 = 1,25 : 1 = 5 : 4.$$

Простейшая формула углеводорода – C_5H_4 .

$M(\text{C}_5\text{H}_4) = 64$ г/моль. В интервале 300–350 г/моль есть только одно значение, соответствующее реальному углеводороду и делящееся нацело на 64 – это 320 г/моль.

$320 / 64 = 5$, следовательно, молекулярная формула углеводорода – $\text{C}_{25}\text{H}_{20}$.

2. Углеводород $\text{C}_{25}\text{H}_{20}$ явно относится к ненасыщенным, но не реагирует с раствором брома в четырёххлористом углероде и водным раствором перманганата калия, из чего следует, что он относится к ароматическим и содержит бензольные кольца. На гидрирование одного бензольного фрагмента расходуется 3 моль водорода, а на гидрирование искомого углеводорода – 12 моль. Следовательно, в искомом углеводороде четыре бензольных кольца. Исходя из этих рассуждений, можно заключить, что искомый углеводород – это тетрафенилметан (C_6H_5)₄C, молекула которого имеет симметричное строение.



Критерии оценивания:

- | | |
|--|---------|
| 1. Расчёт простейшей формулы углеводорода. | 1 балл |
| 2. Определение молекулярной формулы углеводорода. | 3 балла |
| 3. Вывод об ароматическом характере искомого углеводорода. | 2 балла |
| 4. Определение структурной формулы углеводорода на основании анализа его химических свойств. | 4 балла |

Всего за задачу – 10 баллов.

Задание 3. Правые части

Решение:

- 1) $K_2Cr_2O_7 + S \xrightarrow{3/4} Cr_2O_3 + K_2SO_4$
- 2) $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_{4(конц.)} = 2CrO_3 + K_2SO_4 + H_2O$
- 3) $2K_2Cr_2O_7 + 3C \xrightarrow{3/4} 2Cr_2O_3 + 2K_2CO_3 + CO_2$
- 4) $4CrO_3 + C_2H_5OH + 6H_2SO_4 = 2Cr_2(SO_4)_3 + 2CO_2 + 9H_2O$
- 5) $2CrCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Cr(OH)_3 + 6NaCl + 3CO_2$
- 6) $K_2Cr_2O_7 + 3(NH_4)_2S + H_2O = 2K[Cr(OH)_4] + 3S + 6NH_3$
- 7) $K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$
- 8) $CrO_3 + 2KOH = K_2CrO_4 + H_2O$
- 9) $4CrCl_2 + O_2 + 4HCl = 4CrCl_3 + 2H_2O$
- 10) $Cr_2O_3 + 4NaOH + O_3 = 2Na_2CrO_4 + 2H_2O$

В некоторых вопросах, например 9 и 10, возможны и другие решения. Любое разумное решение, соответствующее условию, оценивается полным баллом.

Критерии оценивания:

За каждое уравнение

1 балл

(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 метан, который образуется при взаимодействии карбида алюминия с веществами, обладающими подвижными атомами водорода. Однако метан CH_4 , имеет молярную массу 16 г/моль и не удовлетворяет условию задачи. Логично предположить, что весь алюминий из карбида перейдёт в соединение **Z**. Рассчитаем содержание алюминия в веществе **Z**:

$$m(Al) = m(Al_4C_3) \cdot 4M(Al) / M(Al_4C_3) = 2,00 \cdot 4 \cdot 27 / 144 = 1,50 \text{ г.}$$

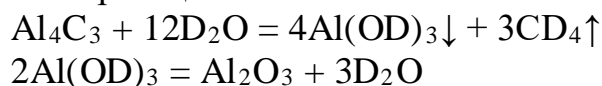
$$\omega(Al) = m(Al) / m(Z) = 1,5 / 2,83 = 0,53 = 53 \text{ \%}.$$

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

$$M(Z) = 27 / 0,53 = 51 \text{ г/моль,}$$

однако подобрать разумное соединение алюминия с такой молярной массой не удаётся. Если в формульной единице **Z** два атома алюминия, то $M(Z) = 27 \cdot 2/0,53 = 102$ г/моль, что соответствует оксиду алюминия.

Таким образом, процесс, протекающий в условии задачи, действительно очень напоминает гидролиз карбида алюминия. 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** – CD_4 , **Z** – Al_2O_3 **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. Ядовитый газ

Решение:

Основными компонентами воздуха являются азот, кислород, аргон и углекислый газ. Очевидно, что ни кислород, ни аргон не могут быть продуктами горения, таким образом, газы **Д** и **Е** – это углекислый газ и азот. Следовательно, газ **А** состоит из азота и углерода. Данному условию соответствует дициан C_2N_2 . В щелочной среде дициан, подобно галогенам, диспропорционирует на цианид калия (**Г**) и цианат калия (**В**).

А – C_2N_2 – циан или дициан

Б – $(CONH_2)_2$ – оксалиламид или диамид щавелевой кислоты

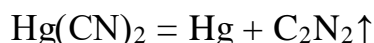
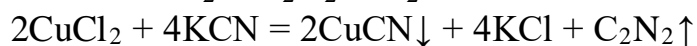
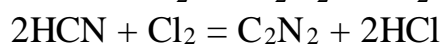
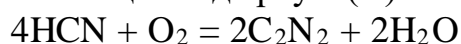
В – $KNCO$ (допустима запись $KCNO$) – цианат калия

Г – KCN – цианид калия

Д – CO_2 – оксид углерода(IV), или углекислый газ

Е – N_2 – азот

Получить дициан можно окислением синильной кислоты кислородом, хлором, диоксидом азота, при реакции цианидов с солями двухвалентной меди или при разложении цианида ртути(II):



Критерии оценивания:

Формулы веществ А–Е по 1 баллу

всего 6 баллов

Названия веществ А–Е по 0,5 балла

всего 3 балла

Любая верная реакция синтеза дициана

1 балл

Всего за задачу – 10 баллов.

Задание 6. Определение молярных масс жидкостей

Решение и система оценивания:

1. Для определения молярных масс **X** и **Y** имеет смысл рассчитать относительную плотность паров этих веществ по известному веществу – хлороформу, т. к., согласно условию задачи, температура и давление паров оставались неизменными.

Масса хлороформа равна $78,80 - 78,40 = 0,40$ г. Тогда плотность его паров

$$r_{\text{CHCl}_3} = \frac{0,4}{118} \gg 0,00339 \text{ г/мл} = 3,39 \text{ г/л}$$

Плотность паров вещества **X**:

$$r_{\text{X}} = \frac{78,6 - 78,4}{95} \gg 0,00211 \text{ г/мл} = 2,11 \text{ г/л}$$

Относительная плотность паров **X** по хлороформу:

$$D_{\text{CHCl}_3}(\text{X}) = \frac{2,11}{3,39} \gg 0,622$$

Учитывая, что $M(\text{CHCl}_3) = 119,5$ г/моль, молярная масса **X** равна:
 $0,622 \cdot 119,5 \approx 74$ г/моль

2 балла

Аналогичный расчёт для **Y**

$$r_{\text{Y}} = \frac{78,6 - 78,4}{59} \gg 0,00339 \text{ г/мл} = 3,39 \text{ г/л.}$$

$$D_{\text{CHCl}_3}(\text{Y}) = \frac{3,39}{3,39} = 1$$

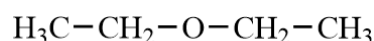
$$M(\text{Y}) = 1 \cdot 119,5 \approx 119,5 \text{ г/моль}$$

2 балла

2. Данный экспериментальный метод определения молярной массы веществ основан на измерении плотности паров. Различия полученных значений молярных масс со справочными данными можно объяснить тем, то молекулы веществ в парах могут образовывать ассоциаты, например, димеры за счёт водородных связей. В этом случае полученное значение молярной массы будет больше реального. По условию, $M(\mathbf{X}) = M(\mathbf{Y})$, а согласно экспериментальным данным, $D_{\text{CHCl}_3}(\mathbf{X}) < D_{\text{CHCl}_3}(\mathbf{Y})$, следовательно, между молекулами \mathbf{Y} образуются водородные связи.

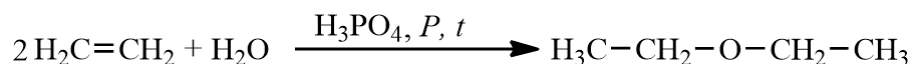
2 балла

3. Учитывая, что $M(\mathbf{X}) = 74$ г/моль, исходя из описания свойств и способа получения, можно сделать вывод, что \mathbf{X} – диэтиловый эфир.



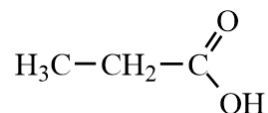
1 балл

При промышленном получении этанола гидратацией этилена протекает побочная реакция образования диэтилового эфира:

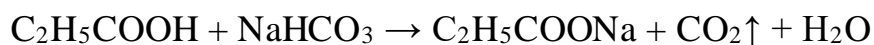


1 балл

4. Согласно условию, $M(\mathbf{Y}) = 74$ г/моль. Исходя из описания свойств и применения, можно сделать вывод, что \mathbf{Y} – пропионовая кислота.



1 балл



1 балл

Всего за задачу – 10 баллов.