

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ
ПО ХИМИИ.
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 изомеров

Массовые доли углерода, кислорода и водорода в трёх изомерных ароматических соединениях **А**, **В** и **С** соответственно равны 77,78 %, 14,81 % и 7,41 %. Молярная масса этих веществ находится в интервале 100–150 г/моль. Вещества **А** и **В** реагируют с натрием. Из этих двух соединений только **В** реагирует со щелочами. Третье вещество **С** не реагирует ни с натрием, ни со щелочами.

1. Определите молекулярную формулу изомерных соединений **А**, **В** и **С**.
2. Идентифицируйте соединения **А**, **В** и **С** на основании их химических свойств.
3. Предложите схемы синтезов соединений **А**, **В** и **С** из неорганических соединений.

Задание 2. Разделение жидкой смеси

Для разделения безводной жидкой смеси анилина, фенола и бензола общей массой 75 г через неё сначала пропустили избыток хлороводорода. Из смеси выпал осадок массой 24,6 г, который отделили фильтрованием. Затем фильтрат смешали с избытком концентрированного раствора гидроксида натрия. После отстаивания раствор расслоился. Объём верхнего слоя составил 58,75 мл, а плотность жидкости в верхнем слое равна 0,88 г/мл.

1. Определите, какой осадок выделился из смеси при пропускании через неё избытка хлороводорода, какое вещество находится в верхнем жидком слое после добавления раствора щёлочи к фильтрату и какое вещество остаётся в нижнем водном слое. Ответ проиллюстрируйте соответствующими уравнениями реакций.
2. Предложите способы получения в чистом виде компонентов смеси после описанных в задаче операций.
3. Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.

Задание 3. Правые части

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

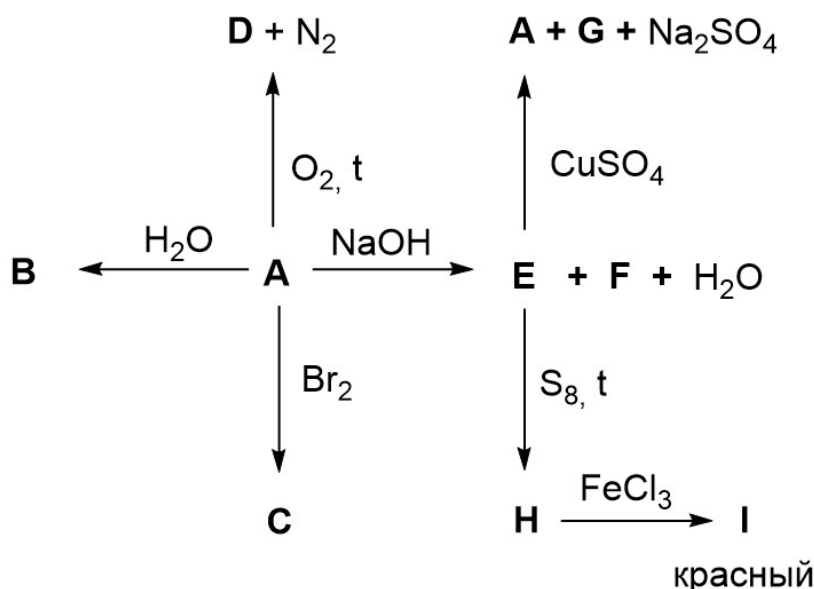
- 1) ... + ... = $2\text{FeS} + \text{S} + 6\text{NH}_4\text{Cl}$
- 2) ... + ... = $4\text{CuO} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$
- 3) ... + ... = $\text{Cu} + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 4) ... + ... = $2\text{CuSO}_4 + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 5) ... + ... + $\text{CO}_2 + \dots = \text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$
- 6) ... + ... = $3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{CuSO}_4 + 10\text{NO} + 8\text{H}_2\text{O}$
- 7) ... + ... + ... = $4\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 8) ... + ... + ... = $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- 9) ... + ... = $\text{Cu}_2\text{S} + 2(\text{NH}_4)_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 10) ... + ... = $2\text{CuI} + \text{I}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4$

Задание 4. Необычная жидкость

Навеску карбида кальция массой 2,00 г поместили в избыток бесцветной гигроскопичной жидкости **X**, при этом выделился бесцветный газ **Y**, который вдвое легче циклобутана. Реакционную смесь упарили досуха, а остаток прокалили, получив при этом 1,75 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

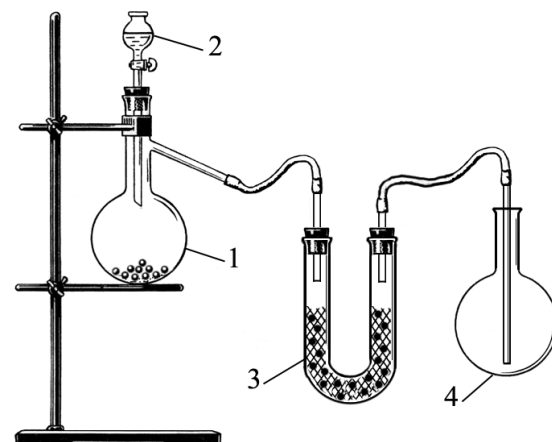
Вещество **A** представляет собой высокотоксичное бинарное газообразное соединение. Ниже приведена схема превращений вещества **A**:



Определите вещества **A–I**, если известно, что все они содержат один и тот же химический элемент. Вещество **E** применяется для извлечения золота из руды. Приведите соответствующее уравнение реакции.

Задание 6. Получение газа

Перед юными химиками была поставлена задача получить газ **X** и изучить его свойства. Для решения поставленной задачи они собрали прибор, как показано на рисунке.



Прибор для получения газа **X**: 1 – колба Вюрца со спрессованным в шарики углеводородом **Z**; 2 – капельная воронка с жидкостью **Y**;
3 – U-образная трубка, рыхло заполненная влажным красным фосфором на стеклянной вате; 4 – круглодонная колба, в которую собирали газ **X**.

В колбу Вюрца (на рисунке показана цифрой 1) поместили спрессованный в шарики углеводород **Z**. Из капельной воронки (2) в колбу понемногу добавляли тяжёлую жидкость красно-бурого цвета **Y**. В результате реакции выделялся бесцветный газ **X**. Однако выделяющийся из колбы Вюрца (1) газ **X** был загрязнён парами **Y**, имеющими бурую окраску. Для очистки от паров **Y** газ **X** пропускали через U-образную трубку (3), которая была заполнена влажным красным фосфором, нанесённым на рыхлые комочки стекловаты. Очищенный газ **X** собирали в круглодонную колбу (4).

Газ **X** тяжелее воздуха в 2,79 раза, очень хорошо растворяется в воде. В водном растворе **X** лакмус принимает красную окраску. Крепкий раствор **X** реагирует с порошком меди с выделением водорода. При хранении на воздухе раствор **X** постепенно приобретает жёлто-бурую окраску.

1. Определите вещества **X**, **Y** и **Z**. Об углеводороде **Z** известно, что он относится к ароматическим соединениям, но не является гомологом бензола. Массовая доля водорода в нём составляет 6,25 %.

2. Составьте схему реакции между веществами **Y** и **Z**. Известно, что одним из продуктов данной реакции является вещество, молярная масса которого 207 г/моль.

3. Предположите, какой процесс протекает в U-образной трубке и позволяет освободить газ **X** от примеси паров **Y**. Составьте соответствующее уравнение реакции.

4. Составьте уравнение реакции взаимодействия концентрированного раствора **X** с порошком меди. Известно, что одним из продуктов этой реакции является комплексное соединение, состоящее из трёх элементов, содержащее 0,45 % водорода и 28,32 % меди по массе.
5. Какая реакция протекает при хранении на воздухе раствора **X**, в результате которой он постепенно приобретает жёлто-бурую окраску? Составьте уравнение этой реакции.

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 изомеров

Решение:

1. Общая молекулярная формула соединений **А**, **В** и **С** – $C_xH_yO_z$.

Пусть $m(C_xH_yO_z) = 100$ г, тогда $m(C) = 77,78$ г, $m(O) = 14,81$ г, $m(H) = 7,41$ г.

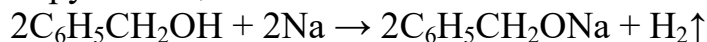
$n(C) = 77,78/12 = 6,482$ моль, $n(H) = 7,41/1 = 7,41$ моль, $n(O) = 14,81/16 = 0,9256$ моль.

$x : y : z = n(C) : n(H) : n(O) = 6,482 : 7,41 : 0,9256 = 7 : 8 : 1$.

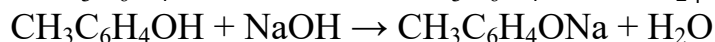
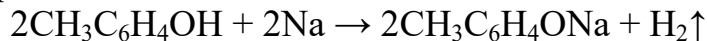
Простейшая и истинная молекулярная формула соединений **А**, **В** и **С** – C_7H_8O , так как $M(C_7H_8O) = 108$ г/моль.

2. Этой молекулярной формуле соответствуют 5 изомерных ароматических соединений: бензиловый спирт ($C_6H_5CH_2OH$), три крезолы ($CH_3C_6H_4OH$) и анизол, или метилфениловый эфир ($C_6H_5OCH_3$).

Соединение **А** – бензиловый спирт. Это вещество реагирует с натрием, но не реагирует со щелочами.



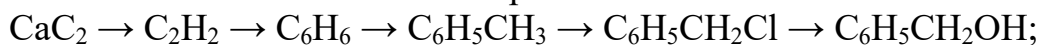
Соединение **В** – один из крезолов (*орто*-, *мета*- или *пара*-), так как реагирует и с натрием, и со щелочами:



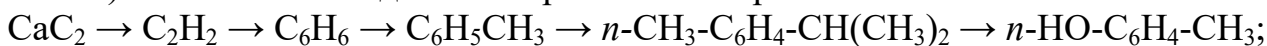
Анизол (соединение **С**) не взаимодействует ни с натрием, ни со щелочами.

3. Синтезы соединений **А**, **В** и **С** можно осуществить, используя в качестве исходного неорганического соединения карбид кальция. Можно предложить следующие схемы синтезов (возможны и другие варианты):

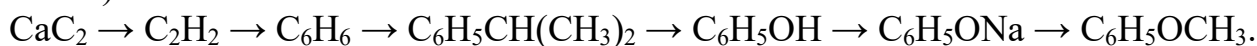
а) схема синтеза бензинового спирта:



б) схема синтеза одного из крезолов – *n*-крезола:



в) схема синтеза анизола:



Критерии оценивания:

1. Определение молекулярной формулы соединений **А**, **В** и **С**

1 балл

2. Определение искоемых соединений на основании их химических свойств

3 балла

3. Схемы синтезов соединений **А**, **В** и **С** (по 2 балла за каждую схему)

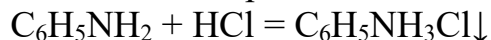
6 баллов

Всего за задачу – 10 баллов.

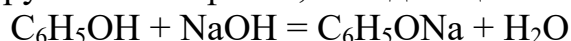
Задание 2. Разделение жидкой смеси

Решение:

1. Бензол и фенол не взаимодействуют с хлороводородом, а анилин, обладая слабыми основными свойствами, при взаимодействии с ним даёт соль – хлорид фениламмония, который в безводной среде выпадает в осадок.



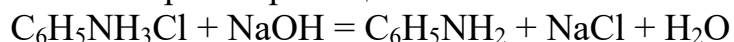
С концентрированным водным раствором гидроксида натрия в фильтрате реагирует только фенол, обладающий слабыми кислотными свойствами.



Фенолят натрия растворим в воде и потому остаётся в водном растворе. В верхний органический слой попадает бензол, плотность которого меньше 1,0 г/мл и равна 0,88 г/мл.

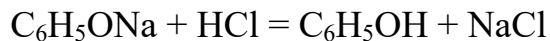
2. Бензол выделяется в чистом виде и отделяется от водного слоя с помощью делительной воронки.

Анилин в чистом виде можно получить при действии на хлорид фениламмония раствором щёлочи.



Образовавшуюся смесь подвергают перегонке с водяным паром. Полученную эмульсию анилина в воде насыщают поваренной солью. Анилин нерастворим в насыщенном растворе поваренной соли, и потому раствор расслаивается. Затем анилин отделяют с помощью делительной воронки и высушивают.

Фенол имеет слабокислые свойства, поэтому сильные кислоты вытесняют фенол из его солей.



Для этого к раствору фенолята натрия добавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты, и на стенках сосуда появляются кристаллы плохо растворимого в воде фенола. Более полному выделению фенола из раствора способствует добавление хлорида натрия. Отделяют чистый фенол, так же, как анилин, перегонкой с водяным паром.

3. $m(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}) = 24,6 \text{ г}$; $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}) = 24,6 / 129,5 = 0,19 \text{ моль}$;

$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}) = 0,19 \text{ моль}$; $m(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 0,19 \cdot 93 = 17,67 \text{ г}$.

$m(\text{C}_6\text{H}_6) = 58,75 \cdot 0,88 = 51,7 \text{ г}$;

$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 75 - 17,67 - 51,7 = 5,63 \text{ г}$.

$\omega(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 17,67 / 75 = 0,2356 \text{ (23,56 \%)}$

$\omega(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 5,63 / 75 = 0,0751 \text{ (7,51 \%)}$

$\omega(\text{C}_6\text{H}_6) = 51,7 / 75 = 0,6893 \text{ (68,93 \%)}$

Критерии оценивания:

1. Определение природы осадка, вещества в верхнем органическом слое и вещества в нижнем водном слое (по 1 баллу за позицию) **3 балла**
 2. Способы выделения компонентов исходной смеси в чистом виде (бензол – 1 балл, анилин – 2 балла, фенол – 2 балла) **5 баллов**
 3. Вычисление массовых долей веществ в смеси **2 балла**
- Всего за задачу – 10 баллов.**

Задание 3. Правые части

Решение:

- 1) $2\text{FeCl}_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{S} = 2\text{FeS} + \text{S} + 6\text{NH}_4\text{Cl}$
- 2) $4\text{CuFeS}_2 + 13\text{O}_2 = 4\text{CuO} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$
- 3) $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cu} + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{CuSO}_4 + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 5) $2\text{Cu} + \text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$
- 6) $3\text{Cu}_2\text{S} + 16\text{HNO}_3 = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{CuSO}_4 + 10\text{NO} + 8\text{H}_2\text{O}$
- 7) $4\text{CuCl} + \text{O}_2 + 4\text{HCl} = 4\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 8) $2\text{CuSO}_4 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- 9) $2[\text{Cu}(\text{NH}_3)]_2\text{OH} + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Cu}_2\text{S} + 2(\text{NH}_4)_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 10) $2\text{CuSO}_4 + 4\text{KI} = 2\text{CuI} + \text{I}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4$

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 28 г/моль (поскольку данный газ, по условию, вдвое легче циклобутана). Наиболее очевидным вариантом газа является ацетилен, который образуется при взаимодействии карбида кальция с веществами, обладающими подвижными атомами водорода. Однако ацетилен C_2H_2 имеет молярную массу 26 г/моль и не удовлетворяет условию задачи. Логично предположить, что весь кальций из карбида перейдёт в соединение **Z**. Рассчитаем содержание кальция в веществе **Z**:

$$m(\text{Ca}) = m(\text{CaC}_2) \times M(\text{Ca}) / M(\text{CaC}_2) = 2 \times 40 / 64 = 1,25 \text{ г}$$

$$\omega(\text{Ca}) = m(\text{Ca}) / m(\text{Z}) = 1,25 / 1,75 = 0,714 = 71,4 \%$$

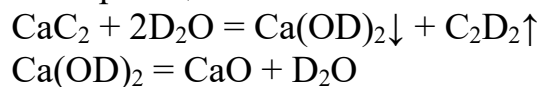
Если в формульной единице **Z** один атом кальция, то

$$M(\text{Z}) = 40 / 0,714 = 56 \text{ г/моль,}$$

что соответствует оксиду кальция.

Таким образом, процесс, описанный в условии задачи, действительно очень напоминает гидролиз карбида кальция. Чтобы привести в соответствие

расчётные данные эксперименту, 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 – C_2D_2 , 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. Ядовитый газ

Решение:

A – $(CN)_2$

B – $H_2C_2O_4$

C – $BrCN$

D – CO_2

E – $NaCN$

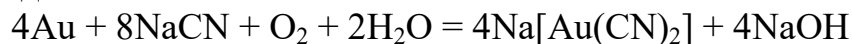
F – $NaCNO$

G – $CuCN$

H – $NaSCN$

I – $Na_3[Fe(SCN)_6]$ или $Fe(SCN)_3$

Цианидный способ извлечения золота:



Критерии оценивания:

Формулы веществ A–I

по 1 баллу, всего 9 баллов

Уравнение реакции золота с цианидом натрия

1 балл

Всего за задачу – 10 баллов.

Задание 6. Получение газа

Решение и система оценивания:

1. Молярная масса **X** составляет $29 \cdot 2,79 \approx 81$ г/моль. Раствор **X** является кислотой. Данным условиям удовлетворяет бромоводород HBr.

1 балл

Учитывая описание жидкости **Y** и принимая, что газ **X** – HBr, можно сделать вывод, что **Y** – бром Br₂.

1 балл

Состав углеводорода **Z** выразим формулой C_xH_y, тогда

$$x:y = \frac{100 - 6,25}{12} : \frac{6,25}{1}$$

$$x:y = 1,25:1$$

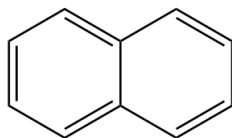
$$x:y = 5:4$$

$$x:y = 10:8$$



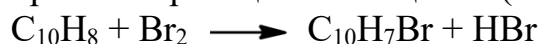
1 балл

Данный состав имеет ароматическое соединение нафталин



1 балл

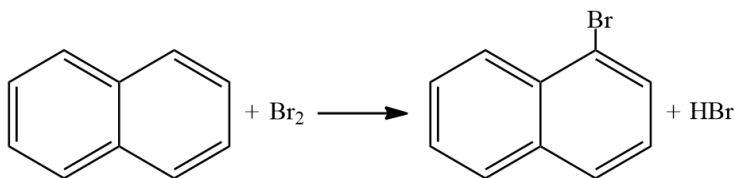
2. Нафталин вступает с бромом в реакцию замещения (аналогия с бензолом)



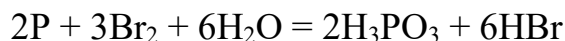
$$M(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}) = 207 \text{ г/моль.}$$

1 балл

Школьники могут составить уравнение данной реакции с использованием структурных формул. В этом случае необходимо учитывать, что бромом замещается атом водорода в α-положении:



3. Влажный красный фосфор реагирует с бромом:



При этом бромоводород освобождается от паров Br₂.

1 балл

4. Имеет смысл предположить, что третий элемент в составе образующегося комплексного соединения – это бром. Тогда $H_xCu_yBr_z$

$$x:y:z = \frac{0,45}{1} : \frac{28,32}{63,55} : \frac{100 - 0,45 - 28,32}{80}$$

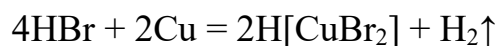
$$x:y:z \approx 0,45:0,45:0,9$$

$$x:y:z = 1:1:2$$

Состав комплексного соединения меди: $H[CuBr_2]$

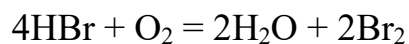
1 балл

Уравнение реакции бромоводородной кислоты с медью:



2 балла

5. Бромоводород в растворе постепенно окисляется кислородом воздуха:



Образующийся бром придаёт характерную окраску раствору.

1 балл

Всего за задачу – 10 баллов.