

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ
МУНИЦИПАЛЬНЫЙ ЭТАП
2020-2021 учебный год
11 класс

Время выполнения заданий - 5 часов

Задача 11-1.

Химический элемент Э образует три оксида А, Б, В, которые являются бесцветными газообразными веществами. При нагревании оксида А в присутствии кислорода образуется оксид Б, а оксид В при 500 °С разлагается с образованием оксида Б. При нагревании 11,50 г кислоты С в присутствии избытка концентрированной серной кислоты образуется 5,60 л (н.у.) оксида А и масса раствора серной кислоты увеличивается на 4,50 г. Оксид В является ангидридом кислоты Д. При нагревании 15,60 г кислоты Д в присутствии оксида фосфора(V) образуются 3,36 л (н.у.) вещества В и 19,60 г ортофосфорной кислоты.

1. Определите элемент Э и формулы оксидов А, Б, В, если содержание кислорода в оксиде В составляет 47,06 % по массе.
2. Определите состав кислот С и Д. Представьте графические формулы веществ А, Б, В, С и Д.
3. Напишите уравнения всех описанных реакций.

(10 баллов)

Решение Задачи 11-1.

1. Обозначим формулу оксида В - Э_xO_y, следовательно молярная масса оксида В равна: M(В) = M(Э)·x + 16·y, а массовая доля элемента Э в оксиде:

$$\omega(\text{O}) = \frac{16 \cdot y}{M(\text{Э}) \cdot x + 16 \cdot y} = 0,4706$$

При решении уравнения получается соотношение:

$$M(\text{Э}) = 17,9992 \frac{y}{x}$$

Подбором определяются значения x и y:

$$x = 3 \text{ и } y = 2,$$

а молярная масса элемента Э равна:

$$M(\text{Э}) = 17,9992 \frac{2}{3} = 11,9996 = 12,0 \text{ г/моль,}$$

Следовательно элемент Э – углерод, оксид В – С₃O₂.

В соответствии с условиями задачи: оксид А – оксид углерода(II) СО, а оксид Б – оксид углерода(IV) – СО₂.

2. При нагревании кислоты С в присутствии избытка концентрированной серной кислоты масса раствора серной кислоты увеличивается за счет поглощения воды. Количества оксида А и воды равны:

$$n(\text{A}) = \frac{V}{V_m} = \frac{5,60}{22,4} = 0,25 \text{ моль,} \quad n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{M} = \frac{4,50}{18} = 0,25 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}): n(\text{C}): n(\text{O}) = 0,50 : 0,25 : 0,50 = 2:1:2$$

следовательно, количество кислоты С и ее молярная масса составляют:

$$n(\text{C}) = n(\text{A}) = n(\text{H}_2\text{O}) = 0,25 \text{ моль,} \quad M(\text{C}) = \frac{m}{n} = \frac{11,50}{0,25} = 46 \text{ г/моль,}$$

а формула кислоты С – НСООН – муравьиная кислота.

Аналогично определяется состав кислоты Д:

$$n(\text{B}) = \frac{V}{V_m} = \frac{3,36}{22,4} = 0,15 \text{ моль}, \quad n(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m}{M} = \frac{19,60}{98} = 0,20 \text{ моль}$$

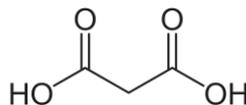
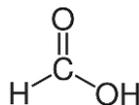
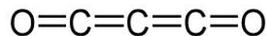
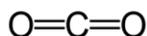
$$n(\text{H}_2\text{O}) = 1,5 \cdot n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,30 \text{ моль},$$

$$n(\text{H}): n(\text{C}): n(\text{O}) = 0,60 : 0,45 : 0,60 = 4 : 3 : 4$$

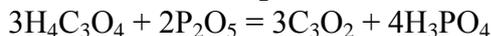
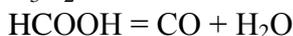
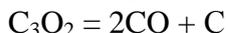
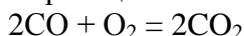
$$n(\text{Д}) = n(\text{B}) = 0,15 \text{ моль}, \quad M(\text{С}) = \frac{m}{n} = \frac{15,60}{0,15} = 104 \text{ г/моль},$$

Формула кислоты Д – $\text{H}_4\text{C}_3\text{O}_4$ – малоновая кислота.

Графические формулы веществ:



3. Уравнения реакций:



Система оценивания:

1. За определение элемента Э – **0,5 балла**.
2. За молекулярные формулы веществ А-Д с подтверждением расчетом по 1 баллу – $1 \times 5 = 5$ **баллов**.
3. За графические формулы веществ А-Д по 0,5 балла – $5 \times 0,5 = 2,5$ **балла**.
4. За уравнения химических реакций по 0,5 балла – $4 \times 0,5 = 2$ **балла**.

ВСЕГО: 10 баллов

Задача 11-2.

Долгое время считалось, что все бинарные соединения металлов и кислорода с формулами Me_xO_2 являются пероксидами. В книге А.И. Коренблита «Химические реактивы, их приготовление, свойства и употребление» (1902 г.) было описано получение одного из таких соединений:

«...*Plumbum peroxidatum* получается в чистом виде из свинцового сахара, для чего к 100 г раствора $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ приливают 300 г крепкого раствора кальцинированной соды, в смесь пропускают струю хлора. Хлор нужно пропускать до тех пор, пока вся масса не станет коричневого цвета. Реакция идет согласно следующему уравнению: ... (напишите уравнения реакций получения *plumbum peroxidatum*). После пропускания хлора нагревают колбу около часа на водяной бане, осадок отфильтровывается и нагревается некоторое время с азотной кислотой для окончательного растворения ... (напишите уравнение реакции и поясните, с какой целью она проводится), промывается несколько раз горячей водой, переносится на фильтр и снова промывается водой до тех пор, пока фильтрат не перестанет давать кислой реакции...».

1. Получение какого соединения описано в книге А.И. Коренблита? Является ли оно пероксидом?

1. «...*Plumbum peroxidatum* представляет темно-бурый аморфный порошок. При нагревании распадается на ...». Напишите уравнение описанной реакции.

2. «...*Plumbum peroxidatum* обладает способностью окислять другие тела и легко поглощать SO_2 , образуя ...». Напишите уравнение описанной реакции.

3. «...*Plumbum peroxidatum* нерастворима в воде и кислотах. В азотной кислоте растворима при прибавлении калиевой азотистокислой соли» (напишите уравнение реакции).

4. «...При нагревании с крепкой серной кислотой выделяется ..., а с соляной кислотой развивается ...». Напишите уравнения описанных реакций.

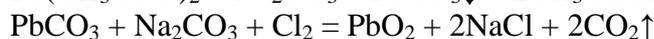
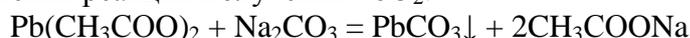
5. «...Если нагревать марганцовый раствор, к которому прибавлено немного азотной кислоты, с *plumbum peroxidatum*, то жидкость окрашивается в яркий фиолетовый цвет, вследствие образования ...». Напишите уравнение описанной реакции.

(10 баллов)

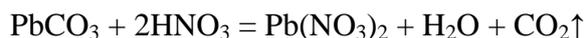
Решение Задачи 11-2.

1. *Plumbum peroxidatum* – PbO₂ – темно-коричневый оксид свинца(IV).

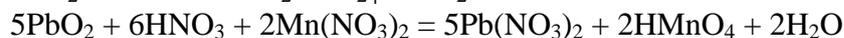
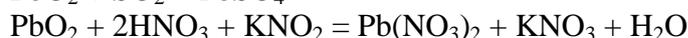
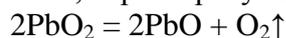
2. Уравнения реакций получения PbO₂:



3. Нагревание с азотной кислотой используется для удаления остатка карбоната свинца:



4. Уравнения, характеризующие свойства PbO₂:



Система оценивания:

1. За определение вещества – **0,5 балла.**

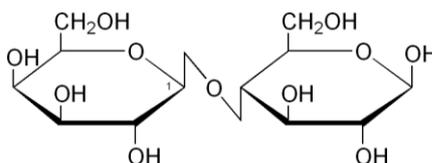
2. За уравнения реакций по 1 баллу – **1×9 = 9 баллов.**

3. За объяснение необходимости промывания азотной кислотой – **0,5 балла.**

ВСЕГО: 10 баллов

Задача 11-3.

Лактоза или молочный сахар - углевод группы дисахаридов, содержится в молоке и молочных продуктах. Молекула лактозы состоит из остатков молекул глюкозы и галактозы:



При сгорании некоторого количества лактозы выделилось 114,295 кДж теплоты. При растворении продуктов сгорания этого количества лактозы в 162,31 мл раствора гидроксида натрия с массовой долей щелочи 10% (плотность 1,109 г/мл) получили раствор с равными молярными концентрациями двух солей.

1. Рассчитайте тепловой эффект химической реакции горения лактозы.

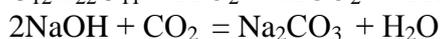
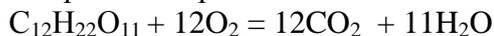
2. Рассчитайте теплоту образования лактозы, если теплоты образования углекислого газа и воды соответственно равны 393,5 и 241,8 кДж/моль.

3. Напишите уравнения все описанных в задаче реакций.

(10 баллов)

Решение Задачи 11-3.

1. Уравнения реакций:



$$n(\text{NaOH}) = \frac{V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}} \cdot \omega_{\text{р-ра}}}{M(\text{NaOH})} = \frac{162,31 \cdot 1,109 \cdot 0,1}{40} = 0,45 \text{ моль,}$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{образовалось из NaOH}} = 0,5 \cdot n(\text{NaOH}) = 0,225 \text{ моль.}$$

Если обозначить $n(\text{NaHCO}_3) = x$ моль, то:

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{прореагировало с CO}_2} = 0,5 \cdot n(\text{NaHCO}_3) = 0,5x \text{ моль.}$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{осталось}} = 0,225 - 0,5x \text{ моль.}$$

Равенство молярных концентраций солей в растворе означает равенство количеств этих солей:

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{осталось}} = n(\text{NaHCO}_3)$$

$$0,225 - 0,5x = x$$

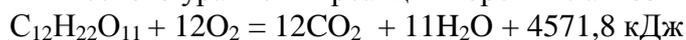
$$x = 0,15 \text{ моль}$$

следовательно, при сгорании лактозы выделилось 0,3 моль CO_2 , а $n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 0,025$ моль.

Тепловой эффект реакции горения лактозы:

$$Q(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = \frac{114,295}{0,025} = 4571,8 \text{ кДж теплоты.}$$

2. Расчет теплового эффекта образования лактозы проводится с использованием закона Гесса на основе термохимического уравнения реакции горения лактозы:



$$Q_{\text{р-ции}} = 12 \cdot Q_{\text{обр.}}(\text{CO}_2) + 11 \cdot Q_{\text{обр.}}(\text{H}_2\text{O}) - Q_{\text{обр.}}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})$$

$$Q_{\text{обр.}}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 12 \cdot Q_{\text{обр.}}(\text{CO}_2) + 11 \cdot Q_{\text{обр.}}(\text{H}_2\text{O}) - Q_{\text{р-ции}} = \\ = 12 \cdot 393,5 + 11 \cdot 241,8 - 4571,8 = 2810,0 \text{ кДж}$$

Система оценивания:

1. За уравнения реакций горения лактозы и образования солей по 1 баллу – $1 \times 3 = 3$ балла.
2. За расчет теплового эффекта горения лактозы – **5 баллов**.
3. За расчет теплоты образования лактозы – **2 балла**.

ВСЕГО: 10 баллов

Задача 11-4.

Явление изомерии было впервые обнаружено немецким химиком Ю. Либихом в 1823 г., а термин «*изомерия*» в 1830 г. ввел шведский химик И. Берцелиус, предположивший, что различия в свойствах соединений одинакового состава возникают из-за того, что атомы в молекуле расположены в неодинаковом порядке. Представления об изомерии окончательно сформировались после создания русским химиком А. М. Бутлеровым теории химического строения органических соединений (1860-е годы). В настоящее время понятие «изомерия» обозначает явление, заключающееся в существовании химических соединений — изомеров, — одинаковых по атомному составу и молекулярной массе, но различающихся по строению или расположению атомов в пространстве и, вследствие этого, по свойствам. Изомерия наиболее характерна для органических соединений вследствие их большого разнообразия. Так для ненасыщенных углеводородов характерно существование нескольких видов изомерии.

1. Напишите все структурные формулы ациклических изомерных углеводородов с шестью углеродными атомами, из которых: один атом углерода в sp^3 -гибридизации, один атом углерода в sp -гибридизации, 4 атома углерода в sp^2 -гибридизации. Назовите все соединения по систематической номенклатуре.

2. Назовите виды изомерии, которые существуют в этих углеводородах.

3. Напишите уравнение реакции одного из изомеров, которое будет протекать при кипячении с раствором перманганата калия, подкисленным серной кислотой.

(10 баллов)

Решение Задачи 11-4.

1. Атом углерода в sp -гибридизации образует две π -связи. Поскольку этот атом только один, его π -связи направлены к двум разным углеродным атомам, что отвечает центральному атому пропандиеновой (алленовой) группировки: $\text{C}=\text{C}=\text{C}$.

В состав этой группировки входят и 2 атома углерода в sp^2 -гибридизации.

Еще 2 таких атома образуют π -связь в третьей двойной связи $\text{C}=\text{C}$.

И, наконец, один атом углерода в sp^3 -гибридизации π -связей не образует.

Это позволяет предположить изомерные углеводороды с общей формулой C_6H_8 и с атомами углерода в указанных валентных состояниях:

$CH_2=C=CH-CH=CH-CH_3$	гексатриен-1,2,4	(А)
$CH_2=C=CH-CH_2-CH=CH_2$	гексатриен-1,2,5	(Б)
$CH_3-CH=C=CH-CH=CH_2$	гексатриен-1,3,4	(В)
$CH_2=C=C(CH_3)-CH=CH_2$	3-метилпентатриен-1,2,4	(Г)
$CH_2=C=CH-C(CH_3)=CH_2$	4-метилпентатриен-1,2,4	(Д)

2. Виды изомерии:

Соединения А, Б, В с одной стороны и Г, Д с другой - *изомеры углеродного скелета*.

Соединения А, Б, В - примеры *изомерии положения кратной связи*.

Соединение А может существовать в виде *геометрических* (цис- и транс-) *изомеров*:



Соединение В в силу того, что π -связи в алленовой системе расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях, существует в виде двух пространственных изомеров (*оптические изомеры*):



Таким образом, в углеводородах C_6H_8 существует *изомерия углеродного скелета, положения кратных связей, геометрическая и оптическая изомерия*.

3. В общем виде уравнение окисления изомеров состава может быть записано следующим образом:



Система оценивания:

1. За структурные формулы веществ по 0,5 балла – $0,5 \times 5 = 2,5$ балла.
2. За систематические названия веществ по 0,5 балла – $0,5 \times 5 = 2,5$ балла.
3. За определение каждого вида изомерии по 1 баллу – $1 \times 4 = 4$ балла.
4. За уравнение реакции – 1 балл.

ВСЕГО: 10 баллов

Задача 11-5.

Радикальное хлорирование соединения А с равными количествами реагирующих веществ приводит к образованию монохлорпроизводного состава $C_{10}H_{11}Cl$ (соединение В). При окислении А концентрированным раствором перманганата калия образуется терефталевая (1,4-бензолдикарбоновая) кислота. Гидратацией соединения А может быть получено соединение С, в молекуле которого отсутствуют асимметрические атомы углерода. В результате озонлиза соединения А с последующим окислительным расщеплением образуется органическое соединение Д состава $C_9H_{10}O$. Взаимодействием соединения А с бромоводородом в присутствии пероксида водорода получают соединение Е.

1. Напишите уравнения химических реакций (уравнение реакции озонлиза можно изобразить схематически).

2. Приведите графические формулы соединений А, В, С, Д, Е.

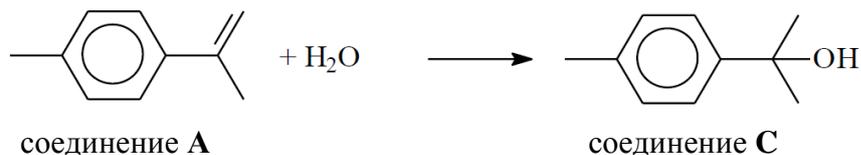
(10 баллов)

Решение Задачи 11-5.

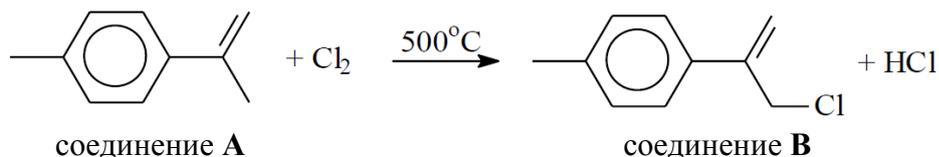
Поскольку при хлорировании соединения А образуется монохлорпроизводное состава $C_{10}H_{11}Cl$, следовательно исходное соединение А имеет состав $C_{10}H_{12}$.

Окисление соединения А до терефталевой кислоты говорит о том, что соединение А является пара-замещенным ареном. Молекулярная формула говорит о наличии в его боковом

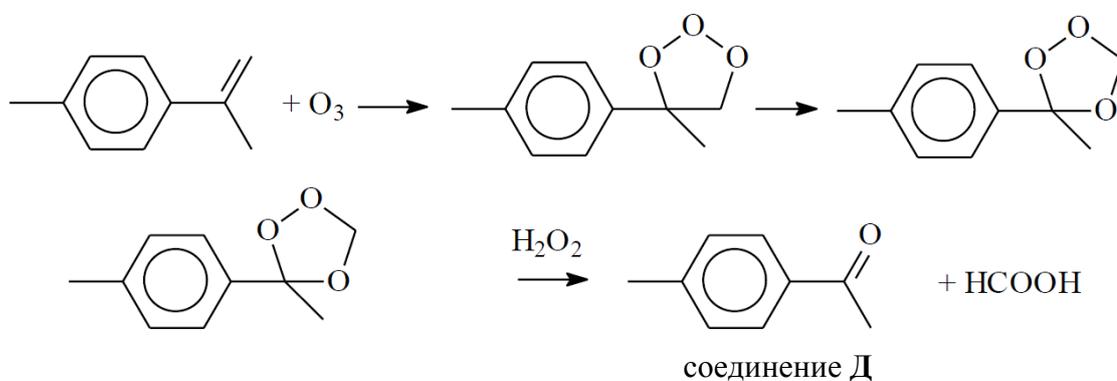
заместителе двойной связи или цикла. Замещение одного атома водорода в условиях свободнорадикального хлорирования, а также возможность озонолитического расщепления без затрагивания ароматической части молекулы указывают на двойную связь. Лишь один арен состава $C_{10}H_{12}$ с двойной связью в боковой цепи гидратируется с образованием спирта, не имеющего асимметрических атомов углерода – 4- метилизопропенилбензол (соединение А):



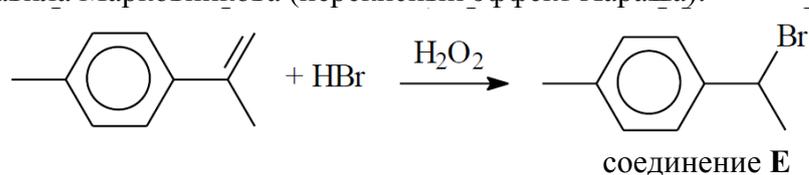
Радикальное хлорирование А приводит к продукту аллильного замещения (соединение В):



Озонолиз соединения А с последующим окислительным расщеплением протекает следующим образом:



Взаимодействие соединения А с бромоводородом в присутствии пероксидов протекает формально против правила Марковникова (перекисный эффект Хараша):



Система оценивания:

1. За графические формулы веществ А-Е по 1 баллу – $1 \times 5 = 5$ баллов.
2. За уравнения химических реакций по 1 баллу – $1 \times 5 = 5$ баллов.

ВСЕГО: 10 баллов