

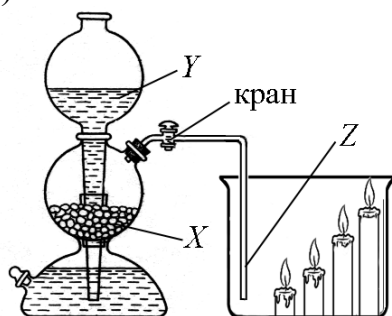
ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ
ПО ХИМИИ. 2016–2017 уч. г.
ШКОЛЬНЫЙ ЭТАП. 11 КЛАСС

Задания, ответы и критерии оценивания

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

Задача 1. Гаснущие свечи

В прибор, изображённый на рисунке, поместили небольшие кусочки кристаллического вещества **X** белого цвета и налили жидкость **Y**. После того как открыли кран, жидкость **Y** опустилась из воронки в нижнюю часть прибора и пришла в соприкосновение с веществом **X**, началась реакция, сопровождающаяся выделением бесцветного газа **Z**. Газ **Z** по газоотводной трубке поступал в стакан, на дне которого были установлены зажжённые свечи различной высоты (см. рис.).



По мере заполнения стакана газом **Z** свечи гасли.

1. Какой газ получали в приборе, изображённом на рисунке? Как называется этот прибор?
2. Что могут представлять собой вещества **X** и **Y**? Напишите уравнение возможной реакции между **X** и **Y** с образованием **Z**.
3. Почему свечи начали гаснуть? В каком порядке они гасли? Почему? Находит ли это свойство газа **Z** какое-либо применение?
4. Если газ **Z** пропускать в известковую воду, то сначала наблюдается помутнение, обусловленное выпадением осадка белого цвета. Однако дальнейшее пропускание **Z** приводит к полному растворению первоначально выпавшего осадка. Объясните данное явление, проиллюстрируйте свой ответ соответствующими уравнениями реакций.
5. Если в сосуд, заполненный газом **Z**, внести горящий магний, то металл будет продолжать гореть. Какие вещества образуются? Составьте уравнение данной реакции.

6. Известны вещества, которые реагируют с газом **Z**, при этом выделяется кислород. Приведите два примера таких веществ и соответствующие уравнения реакций.

Ответ:

1. Получали углекислый газ (газ **Z**) в аппарате Киппа.

2 балла

2. Вещество **X** – нерастворимый карбонат, например карбонат кальция, в лабораторной практике часто используют кусочки мрамора. **Y** – кислота, образующая растворимые соли кальция, например соляная. Возможный вариант взаимодействия:



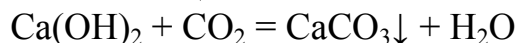
1 балл

3. Свечи гаснут, т. к. углекислый газ не поддерживает горение (0,5 балла). Углекислый газ тяжелее воздуха, поэтому первой погаснет самая маленькая свеча, а за ней постепенно более высокие свечи по мере заполнения стакана CO_2 . (1 балл)

Это свойство углекислого газа используется в работе углекислотных огнетушителей. (0,5 балла)

2 балла

4. При пропускании углекислого газа в известковую воду наблюдается образование осадка карбоната кальция:

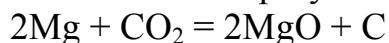


При избытке CO_2 осадок растворяется, т.к. образуется растворимая кислая соль:



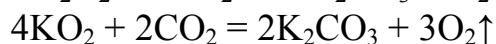
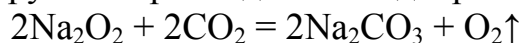
2 балла

5. При горении магния в углекислом газе образуются оксид магния и сажа:



1 балл

6. Углекислый газ реагирует с пероксидами и надпероксидами:



2 балла

Всего 10 баллов.

Задача 2. Состав глауберовой соли

Навеску частично выветрившейся глауберовой соли (кристаллогидрата сульфата натрия) массой 28,6 г растворили в воде и прибавили избыток раствора хлорида бария. Образовалось 23,3 г осадка. Определите формулу исходной соли.

Ответ:

Глауберова соль – $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1 балл
Формула частично выветрившейся глауберовой соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1 балл
По условию образовалось $\nu(\text{BaSO}_4) = 23,3/233 = 0,1$ моль	2 балла
Согласно уравнению реакции $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{NaCl}$	1 балл
в растворе находится 0,1 моль Na_2SO_4 , то есть 14,2 г.	1 балл
Тогда в навеске соли массой 28,6 г $m(\text{H}_2\text{O}) = 28,6 - 14,2 = 14,4$ г;	1 балл
$\nu(\text{H}_2\text{O}) = 14,4/18 = 0,8$ моль.	1 балл
Значит формула исходного кристаллогидрата: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	2 балла
Всего 10 баллов.	

Задача 3. Анализ наследства

Юный химик Вася решил исследовать некий сплав, доставшийся ему в наследство от бабушки. Для начала Вася попытался растворить сплав в соляной кислоте, однако обнаружил, что при этом никакого растворения не происходит. Тогда он попробовал растворить его в горячей концентрированной азотной кислоте. При этом сплав разрушился, раствор окрасился в голубой цвет, однако на дне остался окрашенный осадок, который не растворялся даже при длительном нагревании в азотной кислоте. Вася отфильтровал осадок и высушил его. Поместив порошок в тигель и нагрев его до плавления, а потом охладив, Вася сразу понял, какое вещество было нерастворимым осадком.

1. Из каких двух металлов состоит сплав, который исследовал Вася?
2. Как растворить осадок, образующийся при нагревании сплава в азотной кислоте? Приведите уравнение реакции.
3. Как выделить второй компонент сплава из голубого раствора полученного после реакции с азотной кислотой? Приведите необходимые уравнения реакций.

Ответ:

1. Медь (по цвету раствора) и золото (нерастворимость в азотной кислоте и характерный вид компактного металла) **по 2 балла**

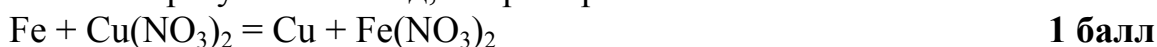
2. Растворение в царской водке **1 балл**

Уравнение реакции:



(Подходят также варианты с соляной кислотой и хлором, селеновой кислотой, смесью азотной и плавиковой кислот и т.д. – оценивать полным баллом.)

3. Любой разумный метод, например:



Всего 10 баллов.

Задача 4. Изомерные реагенты и продукты

Два изомерных углеводорода **A** и **B** содержат по 90,57 % углерода (по массе). При окислении горячим подкисленным раствором перманганата калия **A** и **B** окисляются в вещества **C** и **D**, которые также являются изомерами, причём вещество **C** активно используется в производстве полимеров. Вещество **C** достаточно устойчиво при нагревании, а нагревание вещества **D** приводит к образованию вещества **E**, которое также можно получить окислением углеводорода **F** (массовая доля углерода 93,75%) кислородом на оксиде ванадия(V).

1. Установите формулы веществ **A–F** и напишите уравнения всех упомянутых реакций.
2. Какой полимер получают на основе вещества **C**? Где он применяется?

Ответ:

Из массовой доли углерода находим брутто-формулу **A** и **B**:

$$\nu(\text{C}) : \nu(\text{H}) = (90,57/12) : (9,43/1) = 4 : 5,$$

C_4H_5 . Нечётного числа атомов водорода в углеводородах не бывает, поэтому молекулярная формула **A** и **B** – C_8H_{10} . Это могут быть этилбензол или диметилбензолы (ксилолы). Изомерные продукты окисления могут образоваться только из ксилолов.

Вещество **C** – продукт окисления **A** – используется в производстве полимеров, наиболее вероятно, что это терефталевая кислота, тогда **A** – 1,4-диметилбензол (*пара*-ксилол).

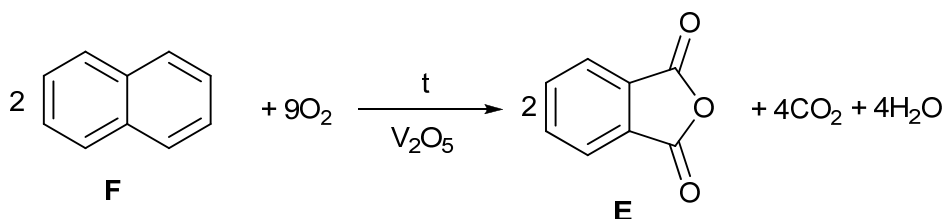
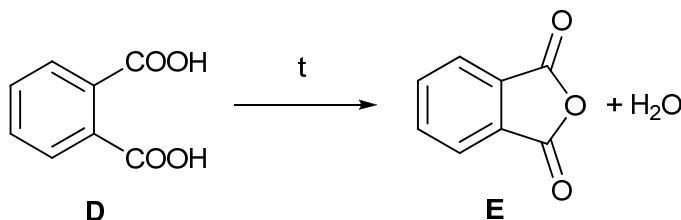
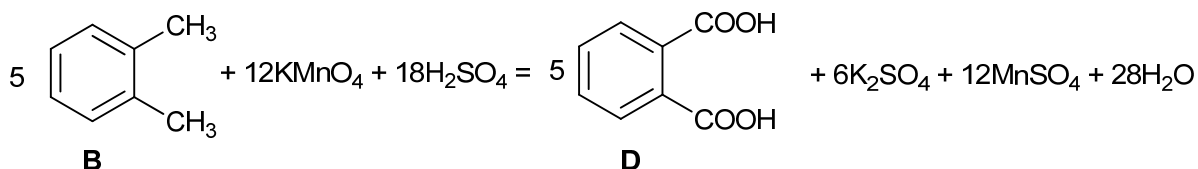
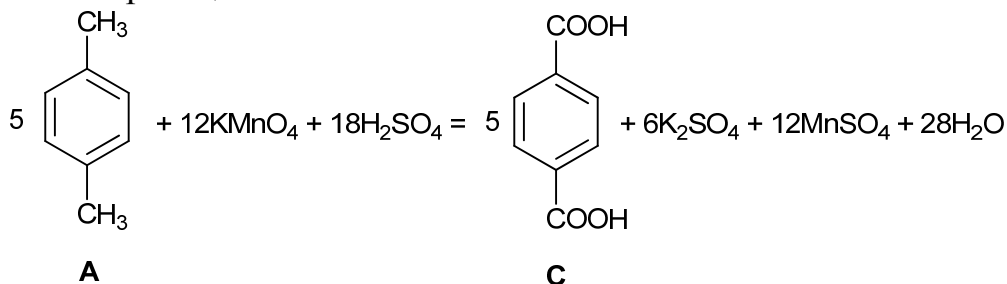
Вещество **D** – продукт окисления **B** – при нагревании отщепляет воду, наиболее вероятно, что это – фталевая кислота, которая при нагревании превращается в циклический ангидрид, тогда **B** – 1,2-диметилбензол (*орто*-ксилол).

Брутто-формула углеводорода **F**:

$$\nu(\text{C}) : \nu(\text{H}) = (93,75/12) : (6,25/1) = 5 : 4,$$

C_5H_4 , однако в реакциях окисления не происходит увеличения количества атомов углерода, следовательно, **F** содержит минимум 8 атомов углерода. Удваивая индексы получаем, что **F** – C_{10}H_8 , нафталин.

Уравнения реакций:



Полимер – полиэтилентерефталат (ПЭТ) – применяется, например, для производства пластиковых бутылок.

Система оценивания:

Вывод брутто-формул A и B	1 балл
Формулы A – F	по 0,5 балла (итого 3 балла)
Уравнения реакций	по 1 баллу (по 0,5 за схемы) – итого 4 балла
Название полимера	1 балл
Любая разумная область применения полимера	1 балл
Всего 10 баллов.	

Задача 5. Изомерные реагенты, но разные продукты

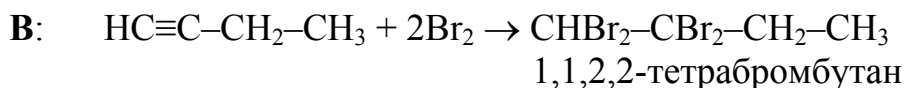
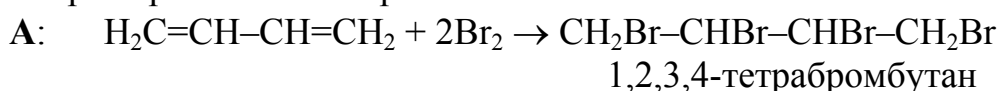
Два изомерных углеводорода **A** и **B** при присоединении брома образуют 1,2,3,4-тетрабромбутан и 1,1,2,2-тетрабромбутан соответственно. Углеводород **A** при жёстком окислении деструктурируется до углекислого газа. Углеводород **B** в тех же условиях даёт пропановую кислоту и углекислый газ.

1. Определите строение изомеров **A** и **B**.
2. Приведите уравнения реакций бромирования изомеров **A** и **B**.
3. Приведите уравнения реакций жёсткого окисления изомеров **A** и **B**. Объясните, почему в условиях жёсткого окисления изомер **A** деструктурируется до углекислого газа.
4. Предложите качественные реакции, с помощью которых можно отличить изомеры **A** и **B**.

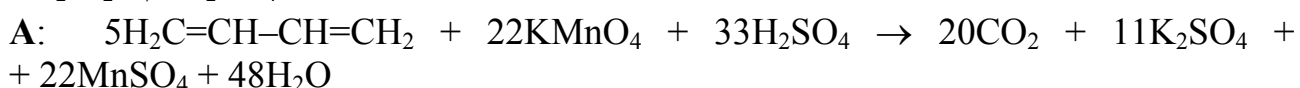
Ответ:

1. Изомер **A**: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ бутадиен–1,3
Изомер **B**: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ бутин-1

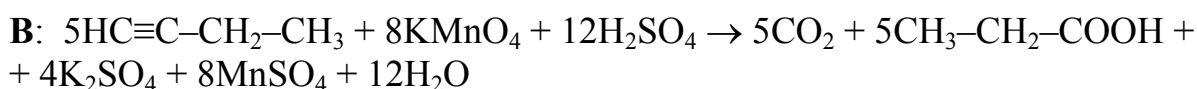
2. Бромирование изомеров **A** и **B**



3. Жёсткое окисление изомеров **A** и **B** можно осуществить, используя в качестве окислителя подкисленный раствор перманганата калия или хромовую смесь ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$).

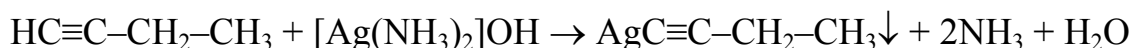


При энергичном окислении на промежуточной стадии реакции окисления бутадиена-1,3 образуются углекислый газ и щавелевая кислота. Эта дикарбоновая кислота проявляет восстановительные свойства и окисляется в оксид углерода IV. (Эта реакция используется в аналитической химии для установления точной концентрации перманганата калия.)

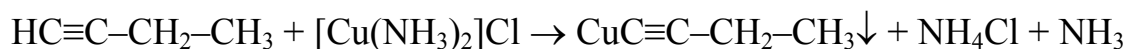


4. Реакции для идентификации изомеров **A** и **B**. При взаимодействии терминальных алкинов с аммиачным раствором оксида серебра или хлорида

меди(I) легко образуются ацетилениды серебра или меди, которые выпадают из раствора в осадок.



или



Изомер **A** подобных реакций не даёт.

Система оценивания:

Структурные формулы изомеров **A** и **B**. **2 балла**

Уравнения реакций бромирования изомеров **A** и **B**. **2 балла**

Уравнения реакций окислительной деструкции изомеров **A** и **B** с объяснением особенности реакции окисления изомера **A**. **4 балла**

Способ идентификации изомеров **A** и **B**. **2 балла**

Всего 10 баллов.

Задача 6. Качественный анализ

В четырёх пронумерованных пробирках находятся растворы фенола, ацетата натрия, глюкозы и ацетамида (амида уксусной кислоты). Определите содержимое каждой пробирки, выбрав для анализа подходящие реактивы.

Для решения задачи составьте таблицу результатов мысленного эксперимента, в которой будут указаны визуальные признаки происходящих реакций.

Схема таблицы:

Органические соединения Реактивы	Фенол	Ацетат натрия	Глюкоза	Ацетамид
1. 2. 3. 4.	<i>Визуальные признаки попарного взаимодействия органического соединения и соответствующего реактива</i>			

Приведите уравнения реакций, используемых для идентификации указанных в задаче органических соединений.

Ответ:

Органические соединения Реактивы	Фенол	Ацетат натрия	Глюкоза	Ацетамид
FeCl ₃ (раствор)	Раствор окрашивается в фиол. цвет	–	–	–
NaOH(раствор) +нагревание	–	–	–	Характерный запах аммиака
Свежеосаждённый Cu(OH) ₂	–	–	Растворение осадка и образование ярко-синего раствора (без нагревания). При нагревании образуется красный осадок	–
C ₂ H ₅ OH, несколько капель конц. H ₂ SO ₄	–	Характерный запах сложных эфиров	–	–

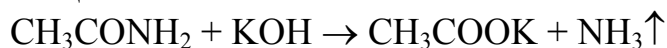
Возможно использование других реактивов.

Для образования фенолов можно использовать реакцию с бромной водой или раствором хлорида железа(III).



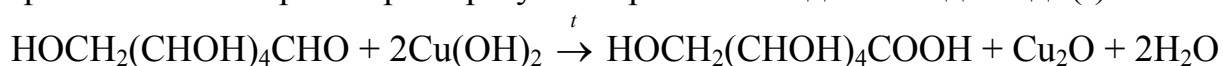
Раствор фенола + раствор FeCl₃ → фиолетовое окрашивание раствора.

Ацетамид можно определить по выделению аммиака при нагревании пробы вещества с раствором щёлочи.

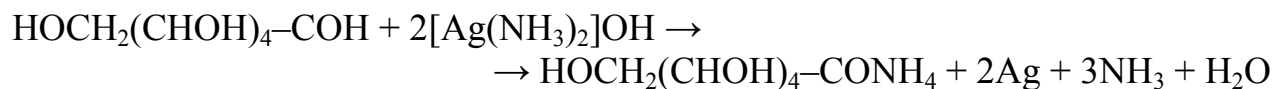


Глюкозу легко обнаружить по появлению ярко-синего окрашивания при взаимодействии со щелочным раствором гидроксида меди(II) без нагревания.

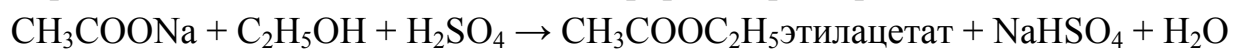
Глюкоза в этом случае проявляет свойства многоатомного спирта. Цвет раствора обусловлен образованием комплексного соединения меди. При нагревании синего раствора образуется красный осадок оксида меди(I).



Глюкозу (как восстанавливающий углевод) можно обнаружить также с помощью реакции «серебряного зеркала».



Ацетат натрия можно идентифицировать методом исключения, т. к. он не реагирует ни с одним из перечисленных реактивов. Однако доказать, что мы имеем дело с солью карбоновой кислоты, можно с помощью пробы на образование сложных эфиров: к раствору соли добавляют небольшое количество спирта (например, этанола) и несколько капель концентрированной серной кислоты и слегка нагревают. Если смесь вылить в воду, то на поверхности появятся капли сложного эфира с характерным запахом.



Система оценивания:

Оформление таблицы результатов мысленного эксперимента с указанием визуальных признаков происходящих реакций. **2 балла**

Идентификация: фенола **2 балла**

ацетата натрия **2 балла**

глюкозы **2 балла**

ацетамида **2 балла**

Всего 10 баллов.