

**Муниципальный этап Всероссийской олимпиады школьников  
по химии 2015/2016 учебного года  
(теоретический тур)**

**Решение**

**11 класс**

1.

Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	Баллы
<p>1. Так как при взаимодействии этого соединения с метилмагнийбромидом выделяется метан, следовательно, это соединение имеет активный атом водорода – гидроксильный, что соответствует наличию OH-группы.</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{CH}_3 \\   \quad \quad   \\ \text{OH} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} + \text{CH}_3\text{MgBr} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{CH}_3 \\   \quad \quad   \\ \text{OMgBr} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} + \text{CH}_4$	<b>3</b>
<p>2. Очевидно, что это спирт и он дегидратируется в кислой среде с образованием алкена.</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{CH}_3 \\   \quad \quad   \\ \text{OH} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH=CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{H}_2\text{O}$	<b>2</b>
<p>3. Алкен при взаимодействии с озоном образует интермедиат, содержащий оксидный и пероксидный мостики, который разрушается водой с образованием пероксида водорода и карбонильных соединений (1 балл за структуру интермедиата и 1 балл за установление структуры карбонильных соединений).</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH=CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{O}_3 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{CH}_3\text{-CH} \quad \text{CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array} \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3\text{CHO} + \begin{array}{c} \text{OCH-CH-CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{H}_2\text{O}_2$	<b>2</b>
<p>4. Структура алкена восстанавливается по продуктам озонолиза, так как атомы углерода, связанные с кислородом в карбонильных соединениях, ранее - в алкене – образовывали двойную связь. Таким образом, структура алкена 4-метил-2-гексен.</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH=CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<b>1</b>
<p>5. Исходный спирт имел структуру 4-метил-2-гексанол, так как второй вариант – 4-метил-3-гексанол – не соответствует условию дегидратации.</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{CH}_3 \\   \quad \quad   \\ \text{OH} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	<b>2</b>
Все элементы ответа записаны неверно	<b>0</b>
Максимальный балл	<b>10</b>

## 2.

Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	Баллы
1. Вещество А образуется при высокой температуре по свободнорадикальному механизму, поэтому происходит замещение по метильному атому углерода. $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2 + \text{HCl}$ Вещество А – 3-хлор-1-пропен.	2
2. Вещество В образуется при присоединении HBr против правила Марковникова из-за присутствия перекиси бензоила. Таким образом, вещество В – 1-хлор-3-бромпропан. $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2 + \text{HBr} \rightarrow \text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$ Перекись бензоила	2
3. Вещество С образуется при цианировании 1-хлор-3-бромпропана по третьему атому углерода, поскольку бром гораздо легче удаляется при нуклеофильной атаке, чем хлор. Таким образом, вещество С – нитрил 4-хлорбутановой кислоты. $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br} + \text{KCN} \rightarrow \text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN} + \text{KBr}$	2
4. Гидролиз нитрила 4-хлорбутановой кислоты приводит к образованию вещества D, которое представляет собой аммонийную соль 4-хлорбутановой кислоты, так как нитрильная группа гидролизуеться быстрее, чем отщепляется хлор. $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COONH}_4$	2
5. При нагревании аммонийная соль дегидратируется и превращается в амид 4-хлорбутановой кислоты. $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COONH}_4 \rightarrow \text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CONH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2
Все элементы ответа записаны неверно	0
Максимальный балл	10

## 3.

Содержание верного ответа и указания по оцениванию	Баллы
Сначала необходимо уравнивать реакцию (желательно методом полуреакций) $\text{PhNO}_2 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ph-NH-NH-Ph} + \text{Zn(OH)}_2$ Поскольку среда щелочная, в первой полуреакции используют для уравнивания воду: $2 \text{PhNO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} + 10\text{e}^- = \text{Ph-NH-NH-Ph} + 10 \text{OH}^- \quad \times 1 \quad (2 \text{ балла})$ во второй – гидроксил-анионы: $\text{Zn} + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- = \text{Zn(OH)}_2 \quad \times 5 \quad (1 \text{ балл})$ Суммарно: $2 \text{PhNO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{Zn} + 10 \text{NaOH} = \text{Ph-NH-NH-Ph} + 5 \text{Zn(OH)}_2 + 10 \text{NaOH}$ Окончательно $2 \text{PhNO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{Zn} = \text{Ph-NH-NH-Ph} + 5 \text{Zn(OH)}_2 \quad (1 \text{ балл})$	4
Определяем сколько гидразобензола должно получиться по уравнению реакции (теоретически). $m(\text{теор}) = m(\text{эксп})/\eta = 10.0/0.85 = 11.76 \text{ г}$	2
Определяем количество вещества гидразобензола $n = m(\text{гидразобензола}) / M(\text{гидразобензола})$ $n = 11.76/184 = 0.06 \text{ моль}$	2

Исходя из уравнения реакции $n(\text{гидразобензола})=2n(\text{нитробензола})$ , следовательно $m(\text{нитробензола})= 0.12 \cdot M(\text{нитробензола}) = 0.12 \cdot 123= 14.76 \text{ г}$	
Поскольку нитробензол взят технический (в нем 5% примесей), необходимо учесть этот факт делением полученной массы нитробензола на 0.95, поэтому исходная масса технического нитробензола равна $m(\text{PhNO}_2, \text{техн}) = 14.76/0.95 = 15.54 \text{ г}$	<b>2</b>
Максимальный балл	<b>10</b>
Все элементы ответа записаны неверно	<b>0</b>

#### 4.

<b>Содержание верного ответа и указания по оцениванию</b> (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	<b>Баллы</b>
Уравнение реакции разложения хлората калия $2 \text{KClO}_3 \rightarrow 2 \text{KCl} + 3 \text{O}_2 \uparrow + Q$	<b>2</b>
По закону Гесса $Q_{\text{реакции}} = 2Q_{\text{обр}}(\text{KCl}) - 2Q_{\text{обр}}(\text{KClO}_3) = 2 \cdot 437 - 2 \cdot 391 = 92 \text{ кДж}$	<b>4</b>
Находим количество вещества кислорода $n(\text{O}_2) = 9,6/32 = 0,3 \text{ моль}$	<b>2</b>
При образовании 3 моль $\text{O}_2$ выделилось 92 кДж, а при образовании 0,3 моль $x$ кДж. Решив пропорцию, получим $x = 9,2 \text{ кДж}$	<b>2</b>
Максимальный балл	<b>10</b>
Все элементы ответа записаны неверно	<b>0</b>

#### 5.

<b>Содержание верного ответа и указания по оцениванию</b> (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	<b>Баллы</b>
$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	<b>2</b>
$2\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{конц}} + \text{Cu} \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	<b>2</b>
$5\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{конц}} + 8\text{KI} \rightarrow 4\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	<b>4</b>
$\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	<b>1</b>
$4\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{конц}} + 3\text{Zn} \rightarrow \text{S} \downarrow + 3\text{ZnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	<b>2</b>
$\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$	<b>1</b>
Максимальный балл	<b>12</b>
Все элементы ответа записаны неверно	<b>0</b>

**Решение практического тура муниципального этапа  
Всероссийской олимпиады школьников  
по химии 2015/2016 учебного года  
11 класс**

Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	Баллы
$3\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KMnO}_4 \rightarrow 2\text{MnO}_2\downarrow + 3\text{O}_2\uparrow + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ <p>(образуется бурый осадок или раствор бурого цвета и выделяется бесцветный газ без запаха)</p> $\text{H}_2\text{O}_2 - 2\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ \quad *3$ $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^- \quad *2$ <p>Суммарно:</p> $3\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{MnO}_4^- \rightarrow 2\text{MnO}_2\downarrow + 3\text{O}_2\uparrow + 2\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	<p style="text-align: center;"><b>1 (за открытие)</b></p> <p style="text-align: center;"><b>1 (схема реакции)</b></p> <p style="text-align: center;"><b>2 (метод электронного баланса)</b></p> <p style="text-align: center;"><b>3 (метод полуреакций)</b></p>
$16\text{HCl} + 2\text{KMnO}_4 \rightarrow 5\text{Cl}_2\uparrow + 2\text{MnCl}_2 + 2\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ <p>(происходит обесцвечивание раствора и выделяется газ с резким удушливым запахом, окрашивающий смоченную водой йодкрахмальную бумагу в синий (серый) цвет)</p> $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2 \quad *5$ $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad *2$ <p>Суммарно:</p> $10\text{Cl}^- + \text{MnO}_4^- \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{Cl}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$	<p style="text-align: center;"><b>1 (за открытие)</b></p> <p style="text-align: center;"><b>1 (схема реакции)</b></p> <p style="text-align: center;"><b>2 (метод электронного баланса)</b></p> <p style="text-align: center;"><b>3 (метод полуреакций)</b></p>
$6\text{KI} + 2\text{KMnO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnO}_2\downarrow + 3\text{I}_2\downarrow^* + 8\text{KOH}$ <p>(образуется бурый осадок и раствор приобретает бурую окраску)</p> $2\text{I}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{I}_2 \quad *3$ $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^- \quad *2$ <p>Суммарно:</p> $6\text{I}^- + 2\text{MnO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnO}_2\downarrow + 3\text{I}_2\downarrow + 8\text{OH}^-$	<p style="text-align: center;"><b>1 (за открытие)</b></p> <p style="text-align: center;"><b>1 (схема реакции)</b></p> <p style="text-align: center;"><b>2 (метод электронного баланса)</b></p> <p style="text-align: center;"><b>3 (метод полуреакций)</b></p>

$3\text{MnSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{MnO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ <p>(образуется бурый осадок)</p> $\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ \quad *3$ $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^- \quad *2$ <p>Суммарно:</p> $3\text{Mn}^{2+} + 2\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{MnO}_2\downarrow + 4\text{H}^+$	<p><b>1 (за открытие)</b></p> <p><b>1 (схема реакции)</b></p> <p><b>2 (метод электронного баланса)</b></p> <p><b>3 (метод полуреакций)</b></p>
<p><b>Окончательно убедиться в правильности определения содержимого пробирок позволяют следующие реакции:</b></p>	
$10\text{KI} + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + 5\text{I}_2\downarrow^* + 6\text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ <p>(при проведении этой реакции в кислой среде бурый осадок не образуется, а раствор также приобретает бурую окраску)</p> $2\text{I}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{I}_2 \quad *5$ $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad *2$ <p>Суммарно:</p> $10\text{I}^- + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{I}_2\downarrow + 8\text{H}_2\text{O}$	<p><b>1 (схема реакции)</b></p> <p><b>2 (метод электронного баланса)</b></p> <p><b>3 (метод полуреакций)</b></p>
$5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + 5\text{O}_2\uparrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ <p>(при проведении этой реакции в кислой среде бурый осадок не образуется, а бесцветный газ без запаха по-прежнему выделяется)</p> $\text{H}_2\text{O}_2 - 2\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ \quad *5$ $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad *2$ <p>Суммарно:</p> $5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$	<p><b>1 (схема реакции)</b></p> <p><b>2 (метод электронного баланса)</b></p> <p><b>3 (метод полуреакций)</b></p>

$2\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2\downarrow^* + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ <p>(раствор приобретает усиливающуюся со временем бурую окраску)</p> $2\text{I}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{I}_2$ $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ <p>Суммарно:</p> $2\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	<p><b>1 (схема реакции)</b></p> <p><b>2 (метод электронного баланса)</b></p> <p><b>3 (метод полуреакций)</b></p>
--	--

\*в избытке KI йод растворяется с образованием трийодидного комплекса  $\text{KI}_3$ , придающего раствору окраску чайного цвета.

**Итого: 21 балл.**

**Примечание:** желательно использовать **свежий** раствор перекиси водорода (1% - 3%), 10%-ные р-ры HCl и KI, 0,1 М р-р сульфата марганца(II) (в колбу на 100 мл вносят 1,5 г соли, растворяют и доводят до метки) и 0,1 М р-р перманганата калия (в колбу на 100 мл вносят 1,6 г соли, растворяют и доводят до метки);

**за нарушение ТБ общее количество баллов может быть снижено на 1-3 балла.**