

РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЙ ОТБОРОЧНОГО (РАЙОННОГО) ЭТАПА

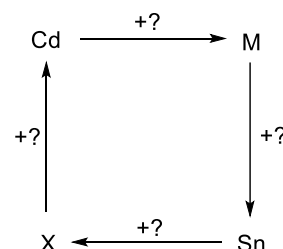
Теоретический тур

11 класс

№ 1

I вариант

Предложите четыре химических процесса, протекающих каждый в одну стадию и удовлетворяющих схеме справа, где **М** – металл, а **X** – простое вещество. Напишите уравнения реакций. Все продукты реакций, за исключением простых веществ, должны быть хорошо растворимы в воде. На каждой стадии можно добавлять только одно сложное вещество (в чистом виде или в виде водного раствора).

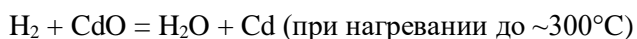
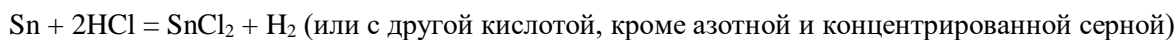


Решение.

На схеме приведены две последовательно выполняемые реакции, в каждой из которых из исходного металла при добавлении некоторого сложного вещества получается другой металл, и при движении по часовой стрелке, начиная с левого верхнего угла схемы, активность металлов падает (кадмий $\rightarrow \dots \rightarrow$ олово). Можно предположить, что в этих двух реакциях зашифрован процесс вытеснения более активным металлом **М'** менее активного **М''** из его соли **М''А**: $\text{М}' + \text{М}''\text{А} = \text{М}'\text{А} + \text{М}''$. Следовательно, обозначенный на схеме символом **М** неизвестный металл должен располагаться в ряду напряжений между двумя известными.

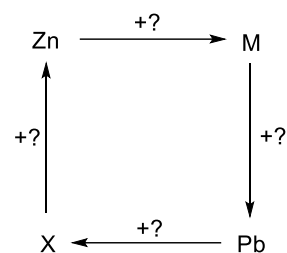
Остается понять, как можно замкнуть схему: перейти от менее активного металла **М²** (правый нижний угол схемы) к более активному **М¹** (левый верхний угол). Возможное решение – получить газообразный водород H_2 (простое вещество **X**) действием металла **М²** на водный раствор кислоты, и восстановить металл **М¹** из своего оксида водородом.

М – это любой металл (например, никель), расположенный между кадмием и оловом в электрохимическом ряду активности металлов.



II вариант

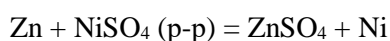
Предложите четыре химических процесса, протекающих каждый в одну стадию и удовлетворяющих схеме справа, где **М** – металл, а **Х** – простое вещество. Напишите уравнения реакций. Все продукты реакций, за исключением простых веществ, должны быть хорошо растворимы в воде. На каждой стадии можно добавлять только одно сложное вещество (в чистом виде или в виде водного раствора).



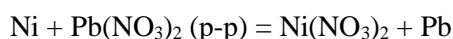
На схеме приведены две последовательно выполняемые реакции, в каждой из которых из исходного металла при добавлении некоторого сложного вещества получается другой металл, и при движении по часовой стрелке, начиная с левого верхнего угла схемы, активность металлов падает (цинк \rightarrow ... \rightarrow свинец). Можно предположить, что в этих двух реакциях зашифрован процесс вытеснения более активным металлом **М'** менее активного **М''** из его соли **М''А**: $\text{М}' + \text{М''А} = \text{М'А} + \text{М''}$. Следовательно, обозначенный на схеме символом **М** неизвестный металл должен располагаться в ряду напряжений между двумя известными.

Остается понять, как можно замкнуть схему: перейти от менее активного металла **М²** (правый нижний угол схемы) к более активному **М¹** (левый верхний угол). Возможное решение – получить газообразный водород H_2 (простое вещество **Х**) действием металла **М²** на водный раствор кислоты, и восстановить металл **М¹** из своего оксида водородом.

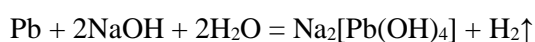
М – это любой металл (например, железо, кадмий, никель или олово), расположенный между цинком и свинцом в электрохимическом ряду активности металлов.



Не следует предлагать реакцию с солью железа(III) или олова(IV), так как она протекает в две стадии с образованием соли железа(II) или олова(II).



Из хорошо растворимых солей свинца(II) можно взять нитрат или ацетат. Хлорид свинца(II) плохо растворим в холодной воде, поэтому реакцию с ним следует проводить *при нагревании*.



Рекомендации к оцениванию:

- 1). Правильно указан металл **М** 1 балла
- 2). Верно указано простое вещество **Х** 2 балла
- 3). За каждую верную реакцию из четырех требуемых в решении 0.5 балла
- 4). За каждую неверную реакцию или снимать по 0.25 балла неверно уравненную реакцию

ИТОГО: 5 баллов

№ 2

I вариант

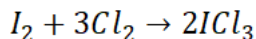
При взаимодействии двух простых веществ **A** и **B**, образованных элементами одной группы периодической системы Д.И. Менделеева (**E** и **F** соответственно), в определенных условиях происходит образование вещества **X**. Известно, что **A** при н.у. существует в виде блестящих темно-серых кристаллов, а **B** – желто-зеленый ядовитый газ с резким запахом. Массовая доля **E** в **X** составляет 54.37 %. При гидролизе **X** в горячей воде образуется вещество **Y**, простое вещество **A** и вещество **Z**, хорошо растворимое в воде. При взаимодействии концентрированного раствора **Z** с твердым перманганатом калия образуется простое вещество **B**. Определите элементы **E**, **F**, вещества **A**, **B**, **X**, **Y**, **Z** и напишите уравнения всех протекающих реакций.

Решение.

Из условия, что два элемента относятся к одной группе Периодической системы Д.И.Менделеева, а также из описания свойств простых веществ, можно сделать вывод о том, что элементы **E** и **F** - это иод и хлор, тогда простые вещества **A** и **B** - это I_2 и Cl_2 . Следовательно, образующееся вещество **X** - интергалогенид. Для установления состава воспользуемся знанием о массовой доле иода в интергалогениде: пусть вещество имеет вид I_xCl_y , тогда

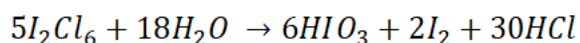
$$x : y = \frac{\omega(I)}{M(I)} : \frac{\omega(Cl)}{M(Cl)} = \frac{54,37}{126,9} : \frac{45,63}{35,5} = 0,428 : 1,285 = 1 : 3,00$$

Отсюда получим, что **X** - это ICl_3 .

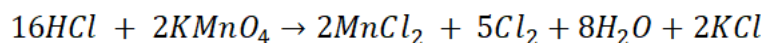


Допустимо указывать трихлорид иода как димер I_2Cl_6 и реакцию иода с хлором записывать в виде $I_2 + 3Cl_2 \rightarrow I_2Cl_6$, за этот вариант баллы не снимаются.

При реакции с горячей водой происходит гидролиз вещества с диспропорционированием:



Следовательно, вещество **Y** - это HIO_3 , а вещество **Z** - это HCl . При реакции HCl с твердым перманганатом калия будет выделяться хлор - вещество **B**:



элемент E	элемент F	вещество A	вещество B	вещество X	вещество Y	вещество Z
I	Cl	I_2	Cl_2	I_2Cl_6	HIO_3	HCl

II вариант

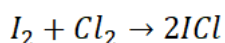
При взаимодействии двух простых веществ **A** и **B**, образованных элементами одной группы периодической системы Д.И. Менделеева (**E** и **F** соответственно), в определенных условиях происходит образование вещества **X**. Известно, что **A** при н.у. существует в виде блестящих тёмно-серых кристаллов, а **B** – желто-зеленый ядовитый газ с резким запахом. Массовая доля **E** в **X** составляет 78.14%. При гидролизе **X** в горячей воде образуется вещество **Y**, простое вещество **A** и вещество **Z**, хорошо растворимое в воде. При взаимодействии концентрированного раствора **Z** с твердым перманганатом калия образуется простое вещество **B**. Определите элементы **E**, **F**, вещества **A**, **B**, **X**, **Y**, **Z** и напишите уравнения всех протекающих реакций.

Решение.

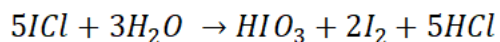
Из условия, что два элемента относятся к одной группе Периодической системы Д.И.Менделеева, а также из описания свойств простых веществ, можно сделать вывод о том, что элементы **E** и **F** - это иод и хлор, тогда простые вещества **A** и **B** - это I_2 и Cl_2 . Следовательно, образующееся вещество **X** - интергалогенид. Для установления состава воспользуемся знанием о массовой доле иода в интергалогениде: пусть вещество имеет вид I_xCl_y , тогда

$$x : y = \frac{\omega(I)}{M(I)} : \frac{\omega(Cl)}{M(Cl)} = \frac{78,14}{126,9} : \frac{21,86}{35,5} = 0,616 : 0,616 = 1 : 1$$

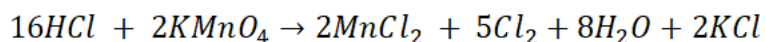
Отсюда получим, что вещество **X** - это ICl .



При реакции с горячей водой происходит гидролиз вещества с диспропорционированием:



Следовательно, вещество **Y** - это HIO_3 , а вещество **Z** - это HCl . При реакции HCl с твердым перманганатом калия будет выделяться хлор - вещество **B**:



элемент E	элемент F	вещество A	вещество B	вещество X	вещество Y	вещество Z
I	Cl	I_2	Cl_2	ICl	HIO_3	HCl

Рекомендации к оцениванию:

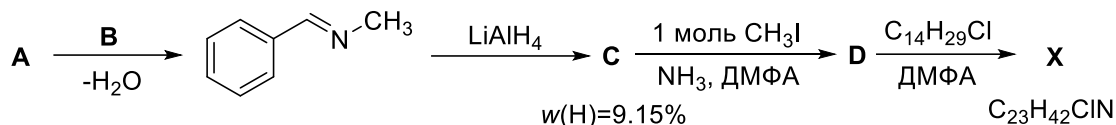
1. Элементы **E** и **F**, вещества **A**, **B**, **X**-**Z** - по 0,5 балла 3,5 балла
2. Уравнения реакций - по 0,5 балла 1,5 балла
 *если реакция уравнена неверно - по 0,25 баллов за схему реакции

ИТОГО: 5 баллов

№ 3

I вариант

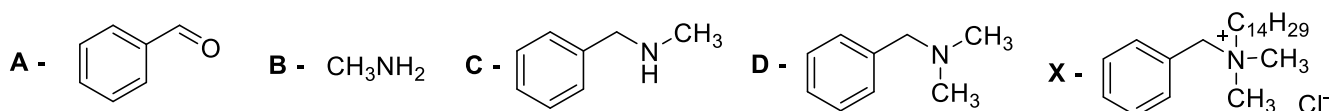
Органическое солеобразное соединение **X** является широко используемым антисептическим лекарственным средством, оказывает противогрибковое и противовирусное действие. На схеме ниже представлена возможная последовательность его синтеза. Использующийся на первой стадии газ **B** имеет плотность по неону, равную 1.55.



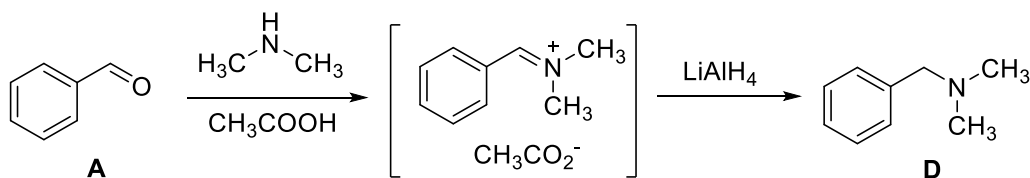
- 1) Установите структурные формулы соединений **A** – **D** и **X**, приведите название соединения **X**.
- 2) Предложите альтернативный одностадийный способ синтеза соединения **D** из **A**.

Примечание: ДМФА – N,N-диметилформамид, органический растворитель.

Решение. Рассмотрим данный синтез в обратном направлении. Так, синтез конечного соединения **X** (*N*-бензил-*N,N*-диметил-*N*-тетрадециламмоний хлорид, бензалкония хлорид из вещества **D** представляет собой реакцию нуклеофильного замещения атома хлора, из чего следует, что **D** – это третичный амин, а именно бензилдиметиламин. Аналогичный вывод можно сделать и о стадии **C**→**D**, откуда понятно, что соединение **C** – бензилметиламин, получаемый восстановлением *N*-метиimina бензальдегида с помощью алюмогидрида лития (вариант восстановления *N*-бензилимина формальдегида не подходит, так как молярная масса газа, в данном случае формальдегида, не будет соответствовать условию). Значит, вещество **A** является бензальдегидом, взаимодействие которого с метиламином (газ **B**) даёт *N*-метиimin бензальдегида.

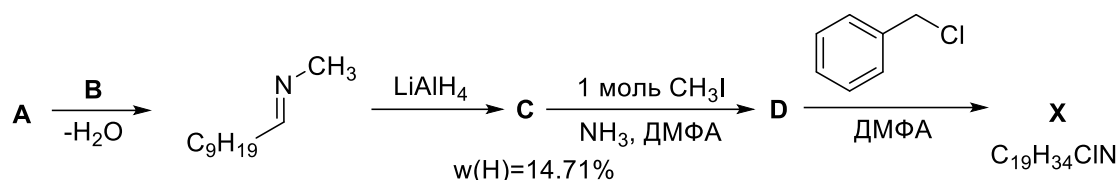


Третичный амин **D** может быть также получен из бензальдегида по реакции с диметиламином. Образующаяся нестабильная иминиевая соль сразу восстанавливается алюмогидридом лития с образованием вещества **D**:



II вариант

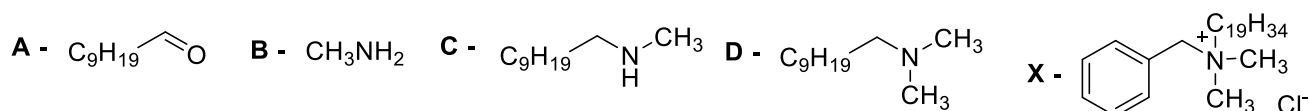
Органическое солеобразное соединение **X** является широко используемым антисептическим лекарственным средством, оказывает противогрибковое и противовирусное действие. На схеме ниже представлена возможная последовательность его синтеза. Использующийся на первой стадии газ **B** имеет плотность по азоту, равную 1.11.



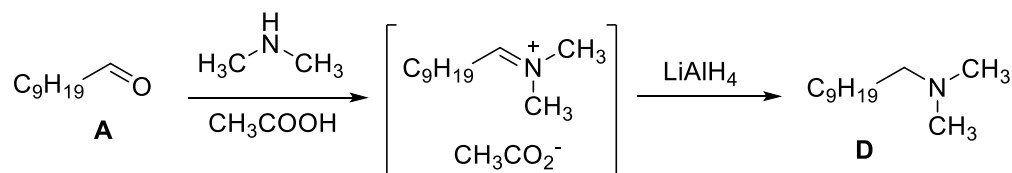
- 1) Установите структурные формулы соединений **A** – **D** и **X**, приведите название соединения **X**.
- 2) Предложите альтернативный одностадийный способ синтеза соединения **D** из **A**.

Примечание: ДМФА – N,N-диметилформамид, органический растворитель.

Решение. Рассмотрим данный синтез в обратном направлении. Так, синтез конечного соединения **X** (*N*-бензил-*N*-децил-*N,N*-диметиламмоний хлорид) из вещества **D** представляет собой реакцию нуклеофильного замещения атома хлора, из чего следует, что **D** – это третичный амин, а именно децилдиметиламин. Аналогичный вывод можно сделать и о стадии **C**→**D**, откуда понятно, что соединение **C** – децилметиламин, получаемый восстановлением *N*-метилимина децилового альдегида с помощью алюмогидрида лития (вариант восстановления *N*-децилимина формальдегида не подходит, так как молярная масса газа, в данном случае формальдегида, не будет соответствовать условию). Значит, вещество **A** является дециловым альдегидом, взаимодействие которого с метиламином (газ **B**) даёт *N*-метилимина децилового альдегида.



Третичный амин **D** может быть также получен из децилового альдегида по реакции с диметиламином. Образующаяся нестабильная иминиевая соль сразу восстанавливается алюмогидридом лития с образованием вещества **D**:



Рекомендации к оцениванию:

- 1). Установлены структурные формулы **A-D**, **X** по 0.7 балла – 3.5 балла
- 2). Указано название соединения **X** по номенклатуре ИЮПАК 0.5 балла
- 3). Предложен альтернативный способ синтеза третичного амина **D** 1 балл

Итого: 5 баллов.

№ 4

I вариант

При сжигании 1.00 г вещества **X** образуется 878 мл (н.у.) углекислого газа и 0.53 мл воды. Некоторое количество вещества **X** поместили в пробирку с водой и нагрели – оно полностью

растворилось, причём среда полученного раствора была кислой. Данный раствор даёт реакцию серебряного зеркала с аммиачным раствором оксида серебра.

- 1) Определите молекулярную и структурную формулу соединения **X**.
- 2) Напишите уравнения реакций, описанных в условии.
- 3) Предложите оптимальный способ, позволяющий получить соединение **X**.

Решение:

1. Определение формулы **X**:

$$v(\text{CO}_2) = \frac{0.878}{22.4} = 0.039 \text{ моль}; v(\text{C}) = 0.039 \text{ моль}$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.53}{18} = 0.029 \text{ моль}; v(\text{H}) = 0.058 \text{ моль}$$

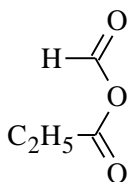
$$m(\text{O}) = 1 - 0.039 \cdot 12 - 0.058 \cdot 1 = 0.474 \text{ г}$$

$$v(\text{O}) = \frac{0.474}{16} = 0.029 \text{ моль}$$

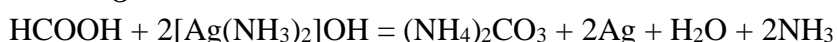
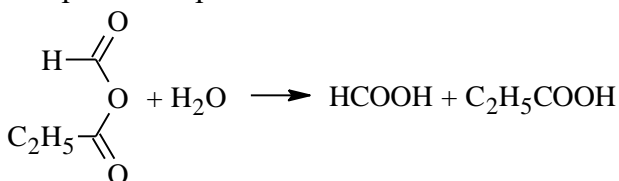
Пусть формула искомого соединения $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$, тогда

$$x : y : z = 0.039 : 0.058 : 0.029 = 1.345 : 2 : 1 = 4 : 6 : 3$$

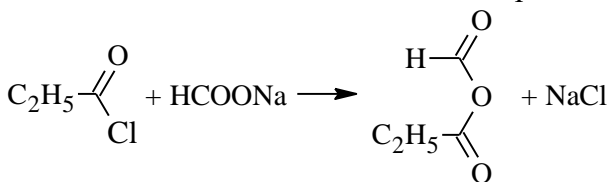
Таким образом, молекулярная формула **X** – $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$. Т.к. вещество полностью растворяется в воде, а также образует кислый раствор, вероятно, это ангидрид. Т.к. проба на реакцию серебряного зеркала положительна, в растворе присутствует альдегид или муравьиная кислота. Следовательно, вещество **X** – смешанный ангидрид муравьиной и пропионовой кислоты:



2. Уравнения реакций:



3. Получение ангидридов возможно кипячением соответствующих кислот в присутствии оксида фосфора (P_2O_5 – сильное водоотнимающее средство). Однако в данном случае этот метод не подходит, поскольку целевое соединение – смешанный ангидрид. При кипячении смеси двух кислот будут образовываться три ангидрида. Поэтому лучше воспользоваться реакцией замещения – взаимодействие соли карбоновой кислоты и галогенангидрида другой кислоты:



Здесь тоже следует отметить, что наоборот данную реакцию провести не удастся, т.к. галогенангидриды муравьиной кислоты не существуют или крайне не устойчивы.

II вариант

При сжигании 2.00 г вещества **X** образуется 3.45 г углекислого газа и 1.32 л (н.у.) воды. Некоторое количество вещества **X** поместили в пробирку с водой и нагрели – оно полностью растворилось, причём среда полученного раствора была кислой. Данный раствор даёт реакцию серебряного зеркала с аммиачным раствором оксида серебра.

1. Определите молекулярную и структурную формулу соединения **X**.

2. Напишите уравнения реакций, описанных в условии.
3. Предложите способ, позволяющий получить соединения **X**.

Решение:

1. Определение формулы **X**:

$$v(\text{CO}_2) = \frac{3.45}{44} = 0.078 \text{ моль}; v(\text{C}) = 0.078 \text{ моль}$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1.32}{22.4} = 0.059 \text{ моль}; v(\text{H}) = 0.118 \text{ моль}$$

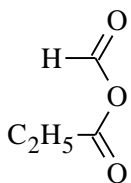
$$m(\text{O}) = 2 - 0.078 \cdot 12 - 0.118 \cdot 1 = 0.946 \text{ г}$$

$$v(\text{O}) = \frac{0.946}{16} = 0.059 \text{ моль}$$

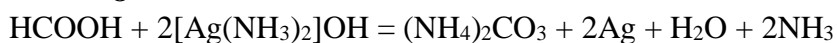
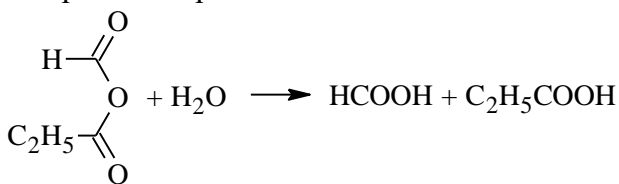
Пусть формула искомого соединения $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$, тогда

$$x : y : z = 0.078 : 0.118 : 0.059 = 1.32 : 2.00 : 1 = 4 : 6 : 3$$

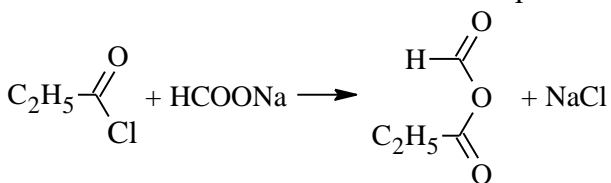
Таким образом, молекулярная формула **X** – $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$. Т.к. вещество полностью растворяется в воде, а также образует кислый раствор, вероятно, это ангидрид. Т.к. проба на реакцию серебряного зеркала положительна, в растворе присутствует альдегид или муравьиная кислота. Следовательно, вещество **X** – смешанный ангидрид муравьиной и пропионовой кислоты:



2. Уравнения реакций:



3. Получение ангидридов возможно кипячением соответствующих кислот в присутствии оксида фосфора (P_2O_5 – сильное водоотнимающее средство). Однако в данном случае этот метод не подходит, поскольку целевое соединение – смешанный ангидрид. При кипячении смеси двух кислот будут образовываться три ангидрида. Поэтому лучше воспользоваться реакцией замещения – взаимодействие соли карбоновой кислоты и галогенангидрида другой кислоты:



Здесь тоже следует отметить, что наоборот данную реакцию провести не удастся, т.к. галогенангидриды муравьиной кислоты не существуют или крайне не устойчивы.

Рекомендации к оцениванию:

- | | |
|--|---------|
| 1. Молекулярная и структурная формула X по 1 баллу | 2 балла |
| 2. Уравнения реакций по 1 баллу | 2 балла |
| 3. Оптимальный способ получения (достаточно верной реакции) 1 балл | 1 балл |

ИТОГО: 5 баллов

№ 5

I вариант

Для определения молекулярной массы углевода **X** был использован метод эбулиоскопии, основанный на эффекте повышения температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем. Изменение температуры кипения выражается формулой: $\Delta T = E \cdot C_m$, где E – эбулиоскопическая константа, C_m – моляльность растворенного вещества (количество растворенного вещества на 1 кг растворителя). В 500 г этилацетата растворили 16.143 г **X**, при этом температура кипения раствора оказалась равной 77.614 °С. Изобразите структурную формулу углевода **X**, ответ подтвердите расчетом. Приведите ее тривиальное название.
Примечание: $E = 2.79 \text{ К}\cdot\text{кг}/\text{моль}$, температура кипения чистого этилацетата 77.114 °С.

Решение:

Найдем связь молекулярной массы вещества с изменением температуры кипения растворителя:

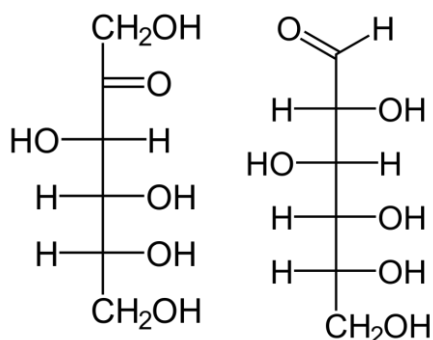
$$\Delta T = E \cdot C_m = E \frac{n(\text{в} - \text{ва})}{m_p} = E \frac{m(\text{в} - \text{ва})}{M(\text{в} - \text{ва})m_p}$$

Отсюда получим, что:

$$M(\text{в} - \text{ва}) = \frac{m(\text{в} - \text{ва}) \cdot E}{\Delta T \cdot m_p}$$

Подставив данные из условия задачи, получим, что $M = \frac{16,143 \cdot 2,79}{0,5 \cdot 0,5} = 180,16 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$

Исходя из молекулярной массы углевода и информации о том, что он является подсластителем, можно сделать вывод о том, что этот углевод имеет брутто-формулу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ и является фруктозой. Глюкоза также является допустимым ответом.



Структурная формула фруктозы (слева) и глюкозы (справа).

II вариант

Для определения молекулярной массы углевода **X** был использован метод эбулиоскопии, основанный на эффекте повышения температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем. Изменение температуры кипения выражается формулой: $\Delta T = E \cdot C_m$, где E – эбулиоскопическая константа, C_m – моляльность растворенного вещества (количество растворенного вещества на 1 кг растворителя). В 500 г хлороформа растворили 7.384 г **X**, при этом температура кипения раствора оказалась равной 61.452 °С. Изобразите структурную формулу углевода **X**, ответ подтвердите расчетом. Приведите ее тривиальное название.
Примечание: $E = 3.66 \text{ K}\cdot\text{кг}/\text{моль}$, температура кипения чистого хлороформа 61.152 °С.

Решение:

Найдем связь молекулярной массы вещества с изменением температуры кипения растворителя:

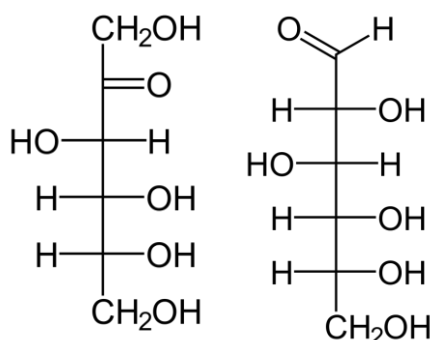
$$\Delta T = E \cdot C_m = E \frac{n(\text{в} - \text{ва})}{m_p} = E \frac{m(\text{в} - \text{ва})}{M(\text{в} - \text{ва})m_p}$$

Отсюда получим, что:

$$M(\text{в} - \text{ва}) = \frac{m(\text{в} - \text{ва}) \cdot E}{\Delta T \cdot m_p}$$

Подставив данные из условия задачи, получим, что $M = \frac{7,384 \cdot 3,66}{0,3 \cdot 0,5} = 180,16 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$

Исходя из молекулярной массы углевода и информации о том, что он является подсластителем, можно сделать вывод о том, что этот углевод имеет брутто-формулу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ и является фруктозой. Глюкоза также является допустимым ответом.



Структурная формула фруктозы (слева) и глюкозы (справа).

Рекомендации к оцениванию:

Вывод уравнения связи	1.5 балла
Получение верной молекулярной массы углевода	2 балла
Структурная формула углевода (глюкозы/фруктозы)	1 балл
Тривиальное название углевода (глюкозы/фруктозы)	0.5 балла

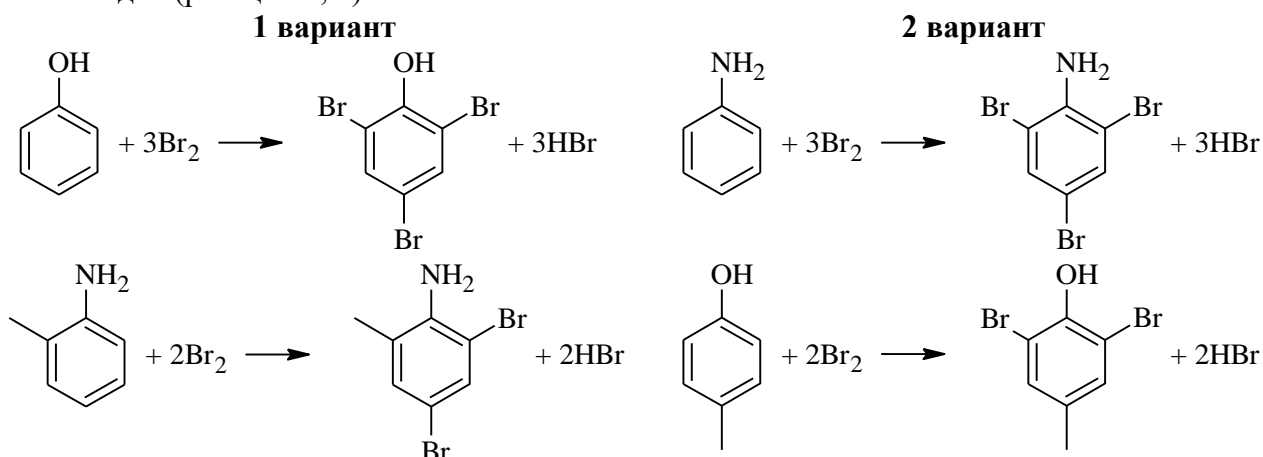
Важно: в виду наличия опечатки во втором варианте задачи (правильная температура кипения 61.452 °С) молекулярная масса углевода будет равной 108 г/моль, что не имеет химического смысла. Потому за задачу выставляется полный балл, если участник выходит на молекулярный вес 180 г/моль.

ИТОГО: 5 баллов

Практический тур

Решение:

1. Бромная вода реагирует с фенолом, анилином и их производными, в этом случае выпадает белый осадок (реакции 1, 2):



2. Альдегиды обесцвечивают бромную воду, окисляясь при этом до карбоновых кислот:



3. Взаимодействие раствора хлорида железа (III) с фенолом и его производными приводит к фиолетовому окрашиванию:



3. Взаимодействие раствора хлорида железа (III) с анилином и его производными – обменный процесс взаимодействия соли и основания:



1 вариант

№ пробирки	1	2	3	4
Вещество	<i>o</i> -метиланилин	ацетальдегид	фенол	ацетон

2 вариант

№ пробирки	1	2	3	4
Вещество	изопропанол	пропаналь	анилин	<i>n</i> -метилфенол

Рекомендации к оцениванию:

- Верное определение содержимого пробирок
соответствие 4 веществ – 2.75 балла
соответствие 2 веществ – 2 балла
соответствие 1 вещества – 1 балл
- Уравнения реакций по 0.75 балла

ИТОГО: 6.5 баллов