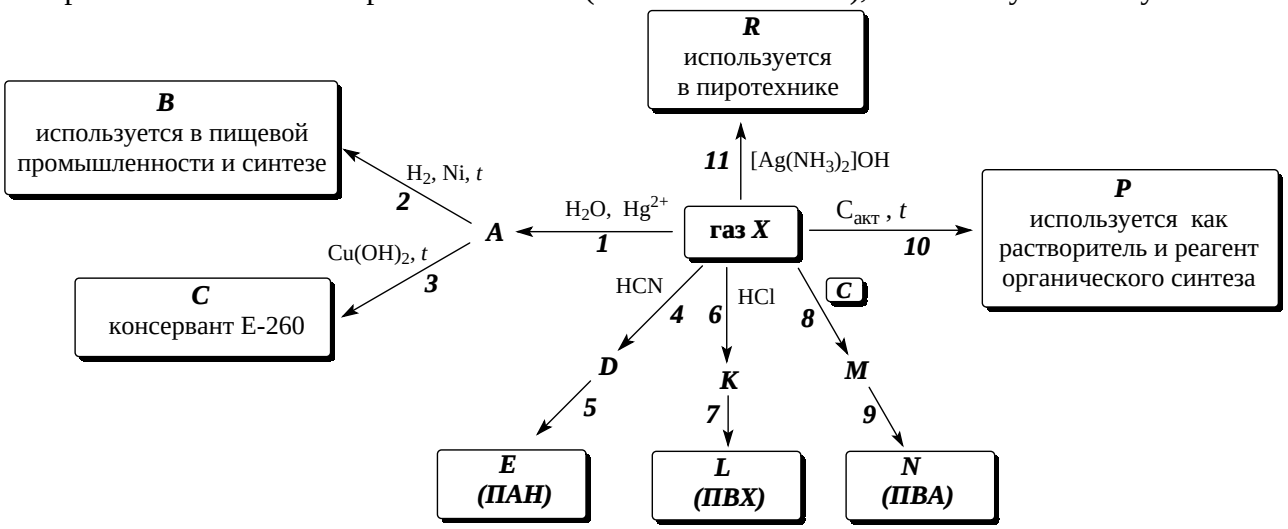
Всероссийская олимпиада школьников
Муниципальный этап 2015-2016
Химия 11 класс
Критерии проверки
Время выполнения – 4 астрономических часа
Максимальное количество баллов - 100

Задание 1.

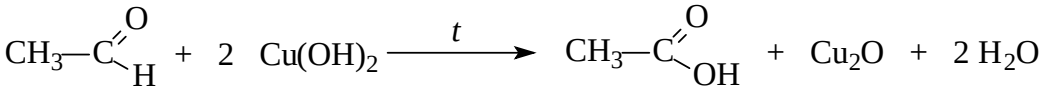
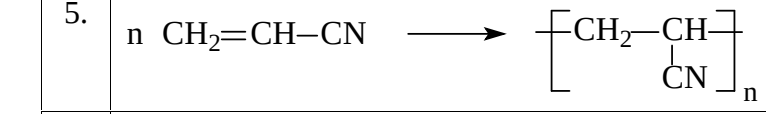
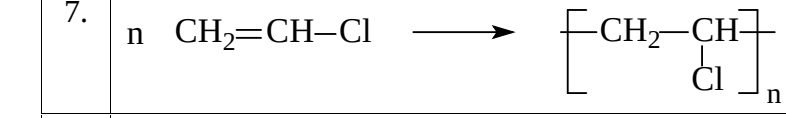
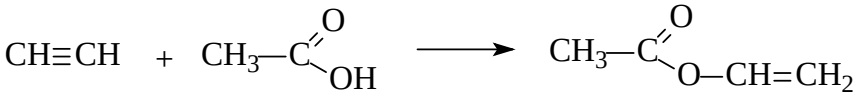
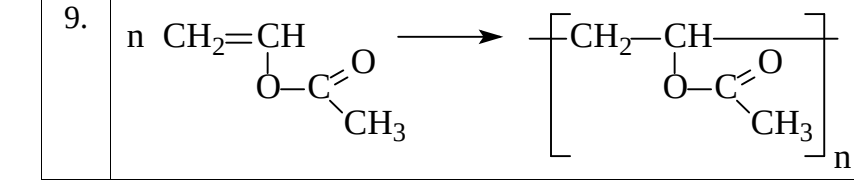
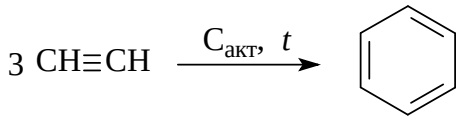
Однажды, когда школьники Петя и Вася проходили рядом с недавно построенным домом, их застал сильный дождь. Быстро образовались лужи, и в одной из них Петя с Васей увидели нечто интересное. То, что они вначале приняли за обычный серый камень, с шипением и бульканьем разлагалось с выделением тепла и весьма неприятно пахнувшего газа. Заинтересовавшись явлением, школьники взяли в библиотеке химическую энциклопедию и выяснили, что этот газ используется в качестве горючего при газовой сварке и резке металлов и на самом деле не имеет запаха. Кроме того, это газообразное вещество широко используется для получения различных соединений, применяемых в промышленности. Петя с Васей попытались изобразить возможности применения газа (обозначив его за *X*), и вот что у них получилось:



1. Какое серое вещество увидели Петя с Васей?
2. Напишите уравнение реакции, которую наблюдали школьники во время дождя и назовите газообразный продукт.
3. Расшифруйте схему использования газообразного вещества, составленную Петей и Васей.
4. Назовите вещества ***E, L, N***. К какому классу соединений относятся данные вещества. Где могут быть использованы эти вещества?
5. Имя какого химика носит реакция ***1***?

Решение:

Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие смысла)		**Баллы**
Названо серое вещество – карбид кальция CaC_2		**1**
Написано уравнение реакции образования газа $CaC_2 + 2\,H_2O \longrightarrow HC{\equiv}CH + Ca(OH)_2$		**1**
Назван газ – ацетилен (этин)		**1**
Расшифровка схемы: (по 1 б за уравнение)		
1.	$CH{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+}} CH_3{-}C(=O){-}H$ ***A*** уксусный альдегид (этаналь)	**1**
2.	$CH_3{-}C(=O){-}H + H_2 \xrightarrow{Ni,\ t} CH_3{-}CH_2{-}OH$ ***B,*** этанол	**1**

3.	 **C**, уксусная кислота	**1**
4.	$CH{\equiv}CH + HCN \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CN$ ***D***, акрилонитрил	**1**
5.	 ***E***, полиакрилонитрил (ПАН)	**1**
6.	$CH{\equiv}CH + HCl \longrightarrow CH_2{=}CH{-}Cl$ ***K***, винилхлорид	**1**
7.	 ***L***, поливинилхлорид (ПВХ)	**1**
8.	 ***M***, винилацетат	**1**
9.	 ***N***, поливинилацетат (ПВА)	**1**
10.	 ***P***, бензол	**1**
11.	$CH{\equiv}CH + 2\,[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow Ag{-}C{\equiv}C{-}Ag + 4\,NH_3 + 2\,H_2O$ ***R*** ацетиленид серебра Допустимо написание уравнения с 1 моль $[Ag(NH_3)_2]OH$ $CH{\equiv}CH + [Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow CH{\equiv}C{-}Ag + 2\,NH_3 + H_2O$	**1**
Названия веществ по 1 б за вещество ***E*** (ПАН) – полиакрилонитрил ***L*** (ПВХ) – поливинилхлорид ***N*** (ПВА) – поливинилацетат Вещества ***E, L, N*** относятся к классу полимеров.		**3** **1**
ПАН применяется главным образом в производстве полиакрилонитрильного волокна, широко используемого в легкой промышленности. ПВХ идет на изготовление различных пластмасс и изделий из них – труб, пленок, листов и пр. Основное применение ПВА – производство поливинилацетатного клея, водоэмульсионных и акриловых красок		**1**
Реакция гидратации ацетилена носит имя М. Г. Кучерова		**1**
Максимальный балл		**20**

Задание 2.

После изучения необычного явления, школьники Петя и Вася записались в кружок по химии. И там, вместе с примкнувшей к ним Машей, они проделали следующий опыт. Взяв смесь алюминия и серы, они прокалили её без доступа воздуха. Полученный продукт они разделили на равные части.

Петя обработал свою часть раствором гидроксида натрия при комнатной температуре. При этом выделилось 1,344 л газа. Вася к своей части добавил соляную кислоту. При этом также выделился газ в количестве 2,016 л. А Маша нагрела третью часть продукта с избытком концентрированной азотной кислоты. Выделившийся при этом бурый газ был поглощен 30 % раствором гидроксида калия (плотность 1,29 г/мл).
Рассчитайте объем раствора KOH, который потребовался Маше.

Решение:

Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие смысла)	**Баллы**
Написано уравнение реакции нагревания алюминия с серой При нагревании алюминия с серой образуется сульфид алюминия $2\,Al + 3\,S \xrightarrow{t} Al_2S_3$	2
Написаны уравнения реакции, протекающие у Пети: У Пети, при обработке продукта прокаливания гидроксидом натрия выделялся газ. Это возможно только в том случае, если после прокаливания остался непрореагировавший алюминий, т.е. исходная смесь содержала избыток алюминия $2\,Al + 2\,NaOH + 6\,H_2O \longrightarrow 2\,Na[Al(OH)_4] + 3\,H_2\uparrow$	2
Рассчитано количество выделившегося водорода: $n\,(H_2) = \frac{V(H_2)}{22{,}4} = \frac{1{,}344}{22{,}4} = 0{,}06$ *моль*	1
Рассчитано количество непрореагировавшего алюминия в каждой из трех частей $n\,(Al) = \frac{2}{3}\,n\,(H_2) = \frac{2}{3}\cdot 0{,}06 = 0{,}04$ *моль*	1
Написаны уравнения реакции, которые протекали у Васи: У Васи в процессе обработки продукта прокаливания выделялась смесь газов $Al_2S_3 + 6\,HCl \longrightarrow 2\,AlCl_3 + 3\,H_2S\uparrow$ $2\,Al + 6\,HCl \longrightarrow 2\,AlCl_3 + 3\,H_2\uparrow$	2·2 = 4
Рассчитано количество смеси газов (сероводорода и водорода) $n = \frac{V}{22{,}4} = \frac{2{,}016}{22{,}4} = 0{,}09$ *моль*	1
Рассчитано количество сульфида алюминия в каждой из частей продукта прокаливания Т.к. количество непрореагировавшего алюминия во всех трех частях было одинаково, следовательно, водорода выделилось $n\,(H_2) = \frac{3}{2}\,n\,(Al) = \frac{3}{2}\cdot 0{,}04 = 0{,}06$ *моль* тогда $n\,(H_2S) = 0{,}09 - 0{,}06 = 0{,}03$ *моль* и, следовательно, $n\,(Al_2S_3) = \frac{1}{3}\,n\,(H_2S) = \frac{1}{3}\cdot 0{,}03 = 0{,}01$ *моль* Таким образом, в каждой из частей после прокаливания содержится 0,01 моль сульфида алюминия и 0,04 моль алюминия.	1
Написаны уравнения реакции для третьего случая, у Маши при нагревании с концентрированной азотной кислотой выделялся бурый газ – окись азота (IV) – в результате следующих реакций	2·2 = 4

$Al_2S_3 + 30\ HNO_{3\ (конц.)} \xrightarrow{t} 2\ Al(NO_3)_3 + 3\ H_2SO_4 + 24\ NO_2\uparrow + 12\ H_2O$ $Al + 6\ HNO_{3\ (конц.)} \xrightarrow{t} Al(NO_3)_3 + 3\ NO_2\uparrow + 3\ H_2O$	
Рассчитано количество выделившегося оксида азота (IV) При разложении 0,01 моль сульфида алюминия выделилось $0{,}01 \cdot 24 = 0{,}24$ моль NO_2 А при взаимодействии азотной кислоты с 0,04 моль алюминия $0{,}04 \cdot 3 = 0{,}12$ моль NO_2 Всего выделилось $n(NO_2) = 0{,}24 + 0{,}12 = 0{,}36$ моль NO_2	1
Написано уравнение реакции поглощения оксида азота раствором KOH $2\ NO_2 + 2\ KOH \longrightarrow KNO_3 + KNO_2 + H_2O$	2
Рассчитан объем 30 % раствора KOH для поглощения 0,36 моль NO_2 требуется 0,36 моль KOH или $0{,}36 \cdot M(KOH) = 0{,}36 \cdot 56 = 20{,}16$ г KOH Такое количество щелочи содержится в следующем объеме 30 % раствора KOH: $V = \frac{m(KOH)}{\text{´} \cdot °} = \frac{20{,}16}{0{,}3 \cdot 1{,}29} = 52{,}1$ мл	1
Максимальный балл	**20**

Задание 3.

На следующем занятии химического кружка говорилось о химиках средневековья. Ребята узнали о противоядии, которое и в настоящее время применяется при отравлении мышьяком, свинцом, ртутью, синильной кислотой, бромом, солями йода.

1. Выведите формулу противоядия, если 3 моль его весят 474 г., и из них 6 моль атомов Na, $3{,}612 * 10^{24}$ атомов S, остальное приходится на кислород. Дайте название этого вещества.
2. Напишите реакции данного противоядия с
   a. йодом,
   b. хлором в присутствии воды
   c. с избытком хлора в присутствии воды
   d. цианистым калием
3. Предложите 2 способа получения данного противоядия

Решение:

Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие смысла)		**Баллы**
1.	***Рассчитана молярная масса данного вещества*** $M = \frac{m}{n} = \frac{474}{3} = 158$ г/моль	1
	Рассчитано число моль натрия в 1 моль вещества На 3 моль вещества приходится 6 моль атомов Na На 1 моль вещества – *n* моль атомов Na $n(Na) = \frac{6}{3} = 2$ моль	1
	Рассчитано число моль серы $n = \frac{N}{N_A} = \frac{3{,}612 \cdot 10^{24}}{6{,}02 \cdot 10^{23}} = 6$ моль атомов S	1
	Рассчитано число моль серы в 1 моль вещества На 3 моль вещества приходится 6 моль атомов S На 1 моль вещества – *n* моль атомов S	1

	$n\,(S) = \frac{6}{3} = 2$ моль	
	Рассчитано количество кислорода в 1 моль вещества $n\,(O) = \frac{M_{в-ва} - n(Na)\cdot M(Na) - n(S)\cdot M(S)}{M(O)} = \frac{158 - 2\cdot 23 - 2\cdot 32}{16} = 3$ моль	1
	Сделан вывод о формуле вещества: $Na_2S_2O_3$	2
	Дано название противоядию: тиосульфат натрия (гипосульфит натрия)	1
2.	***Написаны уравнения реакций*** $2\,Na_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow 2\,NaI + Na_2S_4O_6$ $Na_2S_2O_3 + Cl_2 + H_2O \longrightarrow Na_2SO_4 + 2\,HCl + S\downarrow$ $Na_2S_2O_3 + 4\,Cl_2 + 5\,H_2O \longrightarrow 2\,NaHSO_4 + 8\,HCl$ $Na_2S_2O_3 + KCN \longrightarrow Na_2SO_3 + KSCN$ Образующийся роданид менее ядовит, чем цианид калия.	4·2=8
3.	***Способы получения тиосульфата натрия*** a. кипячение избытка серы с Na_2SO_3: $Na_2SO_3 + S \longrightarrow Na_2S_2O_3$ b. взаимодействием H_2S и SO_2 с NaOH: $4\,SO_2 + 2\,H_2S + 6\,NaOH \longrightarrow 3\,Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$ c. кипячение избытка серы с гидроксидом натрия: $4\,S + 6\,NaOH \longrightarrow Na_2S_2O_3 + 2\,Na_2S + 3\,H_2O$ d. растворение сульфида натрия в воде в присутствии кислорода воздуха: $2\,Na_2S + 2\,O_2 + H_2O \longrightarrow Na_2S_2O_3 + 2\,NaOH$	не более 4
	Максимальный балл	**20**

Задание 4.

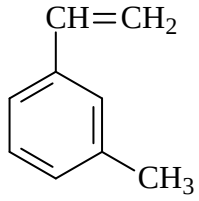
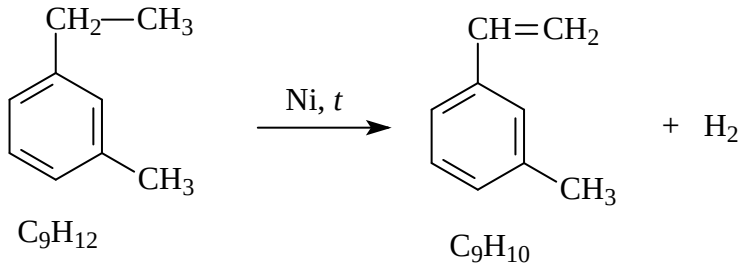
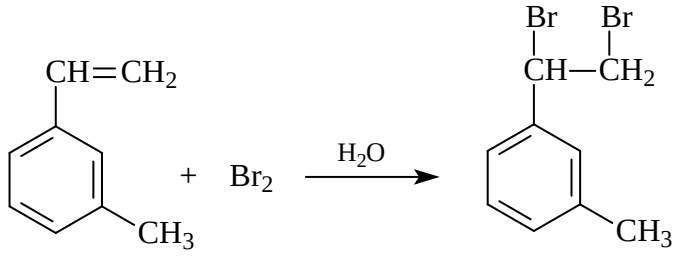
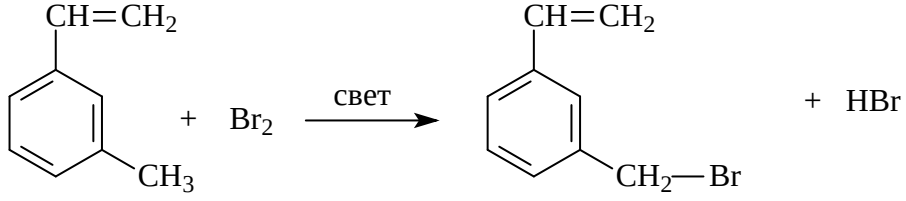
Петя, Вася и Маша изучали на уроке химии взаимодействие углеводородов с галогенами. Для своих опытов они взяли соединение ***A***, которое можно получить дегидрированием в присутствии никеля углеводорода, содержащего 90 % углерода.

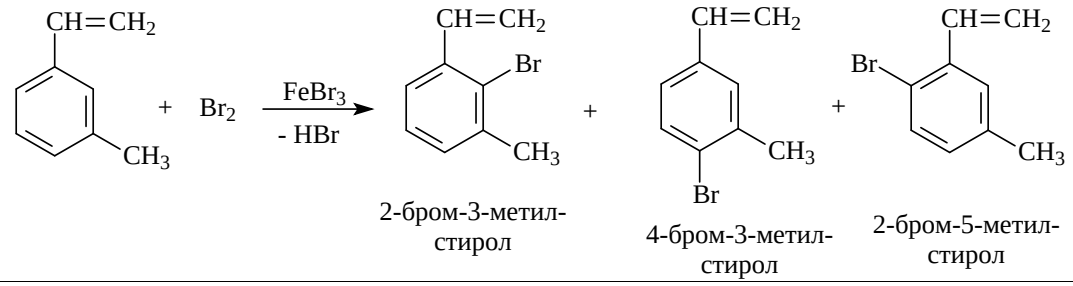
Петя подействовал на соединение ***A*** избытком бромной воды, в результате чего получил дибромпроизводное. Вася проводил бромирование соединения ***A*** эквимолярным количеством брома на свету и получил монобромпроизводное. А Маша проводила бромирование эквимолярным количеством брома в присутствии соли железа и получила целых три монобромпроизводных.

1. Установите структурную формулу соединения ***A***
2. Напишите уравнение его образования путем дегидрирования углеводорода-предшественника, учитывая, что при дегидрировании выделялся 1 моль водорода.
3. Напишите уравнения реакций, полученные Петей и Васей и схему реакции, изученную Машей. Назовите все бромпроизводные.
4. Укажите механизмы реакций, изученные школьниками

Решение:

Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие смысла)		**Баллы**
1.	***Установлена формула углеводорода-предшественника:*** $C:H = \frac{\omega(C)}{A(C)} : \frac{\omega(H)}{A(H)} = \frac{90}{12} : \frac{10}{1} = 7{,}5 : 10 = 3 : 4$ Простейшая формула – C_3H_4 Учитывая, что соединение ***A*** способно бромироваться в различных условиях: бромной водой, на свету и в присутствии соли железа – можно предположить, что	3

	оно содержит кратную связь, алкановый фрагмент и ароматическое кольцо. Следовательно, количество атомов С должно быть больше 6. Таким образом, углеводород-предшественник имеет формулу C_9H_{12}, а соединение ***A,*** полученное дегидрированием с образованием 1 моль водорода – C_9H_{10}	
	Установлена структурная формула соединения А Учитывая, что соединение ***A*** содержит бензольное кольцо, три атома углерода образуют радикалы. При этом один радикал должен быть насыщенный, и один – ненасыщенный. Ненасыщенный радикал содержит двойную связь, т.к. у Пети при бромировании бромной водой (классическая реакция на кратные связи) образовалось только дибромпроизводное. Следовательно, радикалы – метил ($-CH_3$) и винил ($-CH=CH_2$) А чтобы в опыте Маши образовалось три монобромпроизводных, эти радикалы должны стоять в м–положении друг к другу. Соединение ***A*** м-винилметилбензол (или м-метилстирол) 	4
2.	***Написано уравнение дегидрирования углеводорода-предшественника***  C_9H_{12} C_9H_{10}	2
3.	***Написана реакция, изученная Петей:***  1,2-дибром-1-м-толилэтан	2
	Написана реакция, изученная Васей:  м-бромметилстирол (допустимо называть соединение 3-бромметилстирол или 1-винил-3-бромметилбензол)	2
	Написана реакция, изученная Машей: Углеводородные радикалы находятся в метаположении друг к другу, идет согласованное замещение в ароматическое кольцо, возможно образование трех монобромпроизводных	4

	 2-бром-3-метил-стирол 4-бром-3-метил-стирол 2-бром-5-метил-стирол	
4.	***Указаны механизмы реакций:*** Петя изучал – A_E - электрофильное присоединение Вася изучал – S_R - радикальное замещение Маша изучала - S_E – электрофильное замещение в ароматическое кольцо	3
	Максимальный балл	**20**

Задание 5.

После очередного занятия химического кружка в лаборатории осталось пять колб с растворами. На первой колбе было написано "иодид калия", на второй - "карбонат калия", на третьей - "соляная кислота", на четвертой - "хлорид меди(II)" и на пятой - "гидроксид бария". Маша, которая вызвалась помогать убрать лабораторию, сразу увидела, что колба с хлоридом меди была подписана неправильно. "Надо проверить и другие растворы" – решила Маша.

Она взяла немного раствора из первой колбы, и прилила к ней раствор из второй. Выделился газ. Тогда Маша к раствору из первой колбы прилила раствор из третьей - выпал белый осадок. "Этого достаточно" - решила Маша.

1. Объясните, почему Маша решила, что раствор хлорида меди подписан неправильно.
2. Какие реакции провела Маша? Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций. На основании ее опытов определите, в какой колбе находился какой раствор
3. Какие еще реакции можно провести, чтобы подтвердить правильность Машиных выводов?

Решение:

Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие смысла)		**Баллы**
1.	Разбавленный раствор хлорида меди(II) имеет голубую окраску, в то время как растворы остальных имеющихся веществ бесцветны, поэтому Маша сразу увидела, что он подписан неправильно.	2
2.	***Определено правильное расположение растворов*** Анализируя эксперимент Маши и имеющиеся растворы, отмечаем, что реакция с выделением газа могла пройти только при смешении растворов K_2CO_3 и HCl, значит, эти вещества находятся в первых двух колбах. Из них только карбонат калия может дать белый осадок с гидроксидом бария. Следовательно, в первой колбе - карбонат калия, во второй - соляная кислота, в третьей - гидроксид бария. Хлорид меди не может быть в четвертой колбе - он был подписан неправильно, значит он в пятой колбе. А в четвертой - раствор иодида калия. 1. K_2CO_3 2. HCl 3. $Ba(OH)_2$ 4. KI 5. $CuCl_2$	5
	Уравнения реакций, проведенных Машей: $K_2CO_3 + 2\,HCl \rightarrow 2\,KCl + H_2O + CO_2\uparrow$ $CO_3^{2-} + 2\,H^+ \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow$ $K_2CO_3 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3 + 2\,KOH$ $CO_3^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaCO_3$	4
3.	Дополнительно для подтверждения правильности результатов можно составить матрицу взаимодействия веществ и провести следующие реакции:	3

	K_2CO_3	HCl	$Ba(OH)_2$	KI	$CuCl_2$
K_2CO_3		газ CO_2	белый осадок $BaCO_3$		осадок зеленоватый
HCl	газ CO_2				
$Ba(OH)_2$	белый осадок $BaCO_3$				осадок синий
KI					осадок бурый
$CuCl_2$	осадок зеленоватый		осадок синий	осадок бурый	

$2\ CuCl_2 + 4\ KI \rightarrow 2\ CuI\downarrow + 4\ KCl + I_2$; 6

Иод придает раствору бурый цвет, осадок CuI белого цвета, но из-за поглощенного иода кажется буро-желтым

$2\ CuCl_2 + 3\ K_2CO_3 + 2H_2O \rightarrow (CuOH)_2CO_3 + 4\ KCl + 2\ KHCO_3$;

зеленоватый осадок основного карбоната меди

$CuCl_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + BaCl_2$;

синий осадок гидроксида меди

Максимальный балл **20**