

**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> $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} + \text{CH}_3\text{MgBr} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{OMgBr} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} + \text{CH}_4$ | 3 |
| <p>2. Очевидно, что это спирт и он дегидратируется в кислой среде с образованием алкена.</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH=CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{H}_2\text{O}$ | 2 |
| <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> $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH=CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{O}_3 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{-CH} \quad \text{CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array} \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3\text{CHO} + \begin{array}{c} \text{OCH-CH-CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{H}_2\text{O}_2$ | 2 |
| <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> $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH=CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 1 |
| <p>5. Исходный спирт имел структуру 4-метил-2-гексанол, так как второй вариант – 4-метил-3-гексанол – не соответствует условию дегидратации.</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | 2 |
| Все элементы ответа записаны неверно | 0 |
| Максимальный балл | 10 |

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 гидролизуется 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 $m(\text{PhNO}_2, \text{техн}) = 14.76/0.95 = 15.54 \text{ г}$ | 2 |
| Максимальный балл | 10 |
| Все элементы ответа записаны неверно | 0 |

4.

| Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла) | Баллы |
|---|--------------|
| Уравнение реакции разложения хлората калия $2 \text{KClO}_3 \rightarrow 2 \text{KCl} + 3 \text{O}_2 \uparrow + Q$ | 2 |
| По закону Гесса $Q_{\text{реакции}} = 2Q_{\text{обр}}(\text{KCl}) - 2Q_{\text{обр}}(\text{KClO}_3) = 2 \cdot 437 - 2 \cdot 391 = 92 \text{ кДж}$ | 4 |
| Находим количество вещества кислорода $n(\text{O}_2) = 9,6/32 = 0,3 \text{ моль}$ | 2 |
| При образовании 3 моль O_2 выделилось 92 кДж, а при образовании 0,3 моль x кДж. Решив пропорцию, получим $x = 9,2 \text{ кДж}$ | 2 |
| Максимальный балл | 10 |
| Все элементы ответа записаны неверно | 0 |

5.

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

**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;">1 (за открытие)</p> <p style="text-align: center;">1 (схема реакции)</p> <p style="text-align: center;">2 (метод электронного баланса)</p> <p style="text-align: center;">3 (метод полуреакций)</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;">1 (за открытие)</p> <p style="text-align: center;">1 (схема реакции)</p> <p style="text-align: center;">2 (метод электронного баланса)</p> <p style="text-align: center;">3 (метод полуреакций)</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;">1 (за открытие)</p> <p style="text-align: center;">1 (схема реакции)</p> <p style="text-align: center;">2 (метод электронного баланса)</p> <p style="text-align: center;">3 (метод полуреакций)</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>1 (за открытие)</p> <p>1 (схема реакции)</p> <p>2 (метод электронного баланса)</p> <p>3 (метод полуреакций)</p> |
| <p>Окончательно убедиться в правильности определения содержимого пробирок позволяют следующие реакции:</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>1 (схема реакции)</p> <p>2 (метод электронного баланса)</p> <p>3 (метод полуреакций)</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>1 (схема реакции)</p> <p>2 (метод электронного баланса)</p> <p>3 (метод полуреакций)</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>1 (схема реакции)</p> <p>2 (метод электронного баланса)</p> <p>3 (метод полуреакций)</p> |
|--|--|

*в избытке KI йод растворяется с образованием трийодидного комплекса 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.