

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ. 2019-2020 уч. г.
МУНИЦИПАЛЬНЫЙ ЭТАП. 11 КЛАСС
Задания, ответы и критерии оценивания

Общие указания:

- 1) продолжительность 240 минут.
- 2) если в задаче требуются расчёты, они обязательно должны быть приведены в решении. Ответ, приведённый без расчётов или иного обоснования, не засчитывается.

Задача 1. Практически нетоксичный тяжёлый металл

Элемент **X** имеет серебристо-белый цвет с розоватым оттенком, а его оксид **A** имеет радужную окраску. В Средневековье европейские алхимики считали его наполовину серебром и часто использовали в своих опытах. А инки с его использованием изготавливали клинки исключительной красоты. В настоящее время соединения этого элемента используются в качестве катализатора, высокотемпературных сверхпроводников, в электронике, медицине (как лекарственное средство, в т.ч. для лечения желудка, или фиксирующих материалов для сломанных костей), косметике и т.д. За счёт полного осаждения элемента **X** в виде солей его препараты малотоксичны. Но при переводе его в раствор возможно тяжёлое отравление. Какой это элемент?

Элемент **X** взаимодействует с кислородом при 1000 °С с образованием вещества **A** (желтовато-белые кристаллы). Вещество **B** (красные с коричневым отливом кристаллы) образуется в результате взаимодействия элемента **X** и озона. Сам элемент **X** можно получить при взаимодействии его сульфида с содой или едким натром при нагревании. Элемент **X** не взаимодействует с концентрированной соляной и разбавленной серной кислотами, но растворяется царской водкой, азотной кислотой и концентрированной серной кислотой с образованием веществ **B** (содержащего 66,24% элемента **X**), **Г** (содержащего 52,91% элемента **X**) и **Д** (содержащего 59,20% элемента **X**). При взаимодействии хлорида этого элемента с карбидом алюминия в присутствии соляной кислоты образуется вещество **E** (бесцветная жидкость, окисляющаяся на воздухе с самовоспламенением). А при взаимодействии бинарного вещества элемента **X** и натрия с хлорбензолом образуется вещество **Ж** (бесцветные нерастворимые в воде кристаллы).

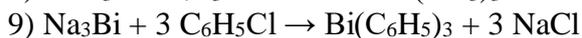
Определите элемент **X**, вещества **A-Ж** (все вещества содержат элемент **X**). Дайте им названия. Запишите уравнения всех проходящих реакций, расставьте коэффициенты.

Решение:

X	Bi	висмут
A	Bi ₂ O ₃	оксид висмута (III) / сесквиоксид висмута
B	Bi ₂ O ₅	оксид висмута (V) / пентаоксид висмута
B	BiCl ₃	хлорид висмута (III) / трихлорид висмута
Г	Bi(NO ₃) ₃	нитрат висмута / азотнокислый висмут
Д	Bi ₂ (SO ₄) ₃	сульфат висмута / сернокислый висмут
E	Bi(CH ₃) ₃	триметилвисмут
Ж	Bi(C ₆ H ₅) ₃	трифенилвисмут

Уравнения реакций:

- 1) $4 \text{Bi} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Bi}_2\text{O}_3$
- 2) $6 \text{Bi} + 5 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{Bi}_2\text{O}_5$
- 3) $4 \text{Bi}_2\text{S}_3 + 12 \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{t} 8 \text{Bi} + 9 \text{Na}_2\text{S} + 3 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 12 \text{CO}_2$
- 4) $4 \text{Bi}_2\text{S}_3 + 24 \text{NaOH} \xrightarrow{t} 8 \text{Bi} + 9 \text{Na}_2\text{S} + 3 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$
- 5) $\text{Bi} + 3 \text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{BiCl}_3 + \text{NO} \uparrow + 2 \text{H}_2\text{O}$
- 6) $\text{Bi} + 4 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} \uparrow + 2 \text{H}_2\text{O}$



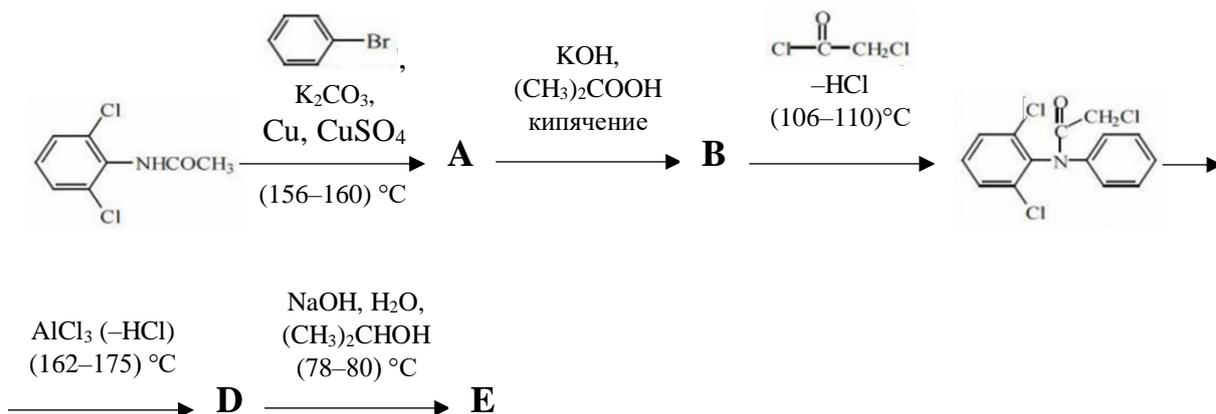
Критерии оценивания:

- | | |
|---|------------------------|
| 1) Определение вещества по описанию | 1 · 8 = 8 баллов |
| 2) Наименование определенного вещества (одно из названий) | 1 · 8 = 8 баллов |
| 3) Уравнение реакции | 1 · 9 = 9 баллов |
| – если верные вещества, но неверные коэффициенты | – 0,5 · 9 = 4,5 баллов |

Итого: 25 балла

Задача 2. Органический синтез

Органический синтез имеет большое значение для улучшения качества жизни человека: при получении новых материалов (и товаров из них), переносчиков энергии (различные виды топлива) и т.д. За последние десятилетия успехи в разработке и производстве лекарственных препаратов позволили значительно увеличить продолжительность жизни и существенно снизить риски развития многих заболеваний, ранее считавшихся неизлечимыми. Лекарства стали более качественными и доступными. Одними из них стали нестероидные противовоспалительные препараты (НПВП) – группа негормональных препаратов, оказывающих противовоспалительный эффект. Ярким представителем которой является диклофенак, синтезированный в 1966 г. и широко применяемый в качестве обезболивающего и противовоспалительного средства (входит в перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных средств).

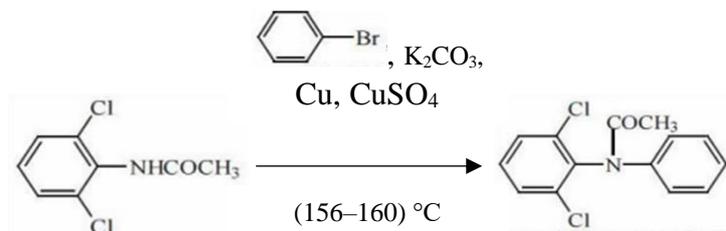


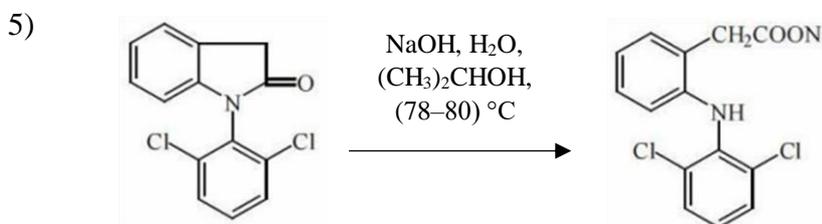
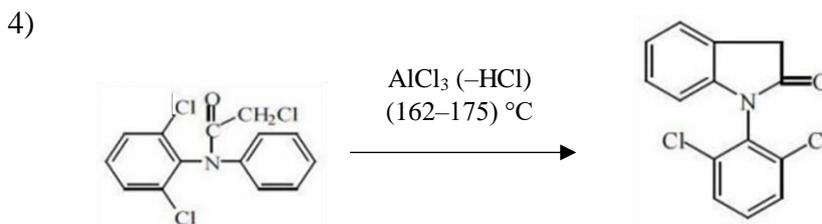
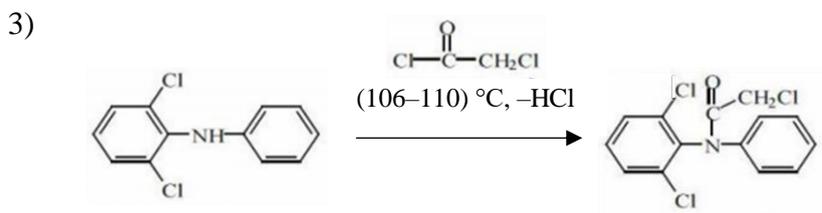
Напишите уравнения реакций синтеза диклофенака по представленной схеме, определите вещества **A**, **B**, **D**, **E**.

Решение:

Уравнения реакций:

1)





Допускается написание только конечных целевых продуктов реакции (без указания побочных продуктов).

Критерии оценивания:

Уравнение реакции:

- если верные целевые продукты реакции
- если расписаны механизмы реакции

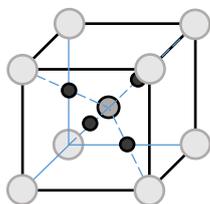
2 · 5 = 10 баллов

- по 1 баллу за реакцию
- по 1 баллу за реакцию

Итого: 10 баллов

Задача 3. Кристаллическая решётка.

I. По представленной схеме кристаллической решётки определите строение вещества, если:



- 1) в состав вещества входят три типа химических элементов;
- 2) все входящие элементы являются неметаллами;
- 3) эти элементы не принадлежат соседним группам;
- 4) вещество образовано слабым основанием и сильной кислотой.

II. Напишите реакции (с коэффициентами):

- 1) образования этого вещества;
- 2) термического разложения;
- 3) взаимодействия с перманганатом калия в кислой среде.

Решение:

I. Рассмотрим строение кристаллической решётки:

Тип ХЭ	Расположение в одной кристаллической решётке				В скольких кристаллических решётках расположены	Всего
	в вершинах	на гранях	на рёбрах	в объёме		
X	8	0	0	0	1 атом принадлежат	$8 \cdot 1/8 = 1$

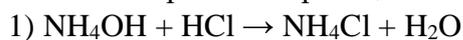
					восьми ячейкам	
Y	0	0	0	1	1 атом принадлежит одной ячейке	$1 \cdot 1 = 1$
Z	0	0	0	4	4 атома принадлежат одной ячейке	$4 \cdot 1 = 4$

Строение принимает вид: XYZ₄.

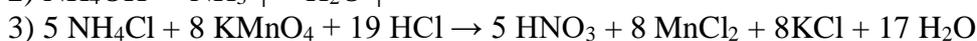
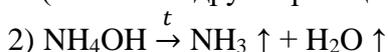
Т.к. известно, что вещество образовано слабым основанием и сильной кислотой, а все его элементы являются неметаллами, по таблице растворимости определяем катион и анион. Т.об. вещество – хлорид аммония (NH₄Cl); X – это хлор (Cl), Y – это азот (N), Z – это водород (H).

Дополнительно известно, что все химические элементы не расположены в соседних группах. Это условие соблюдается.

II. Уравнения реакций:



(возможна другая реакция образования)



Критерии оценивания:

- | | |
|--|-------------------|
| 1) Определение строения вещества по кристаллической решётке | 3 · 3 = 9 баллов |
| 2) Определение катиона и аниона по условию (с помощью таблицы растворимости или др.) | 1 · 2 = 2 балла |
| 3) Доказательство строения вещества (атомы химических элементов не расположены в соседних группах) | 1 балл |
| 4) Уравнение реакции | 2 · 3 = 6 баллов |
| – если верные вещества, но неверные коэффициенты | – 1 · 3 = 3 балла |

Итого: 18 баллов

Задача 4. Реактив Гриньяра

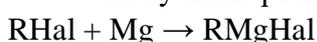
Нобелевская премия по химии 1912 г. была присуждена «За открытие так называемого реактива Гриньяра, в последние годы существенно способствовавшего развитию органической химии» Виктору Гриньяру (совместно с Полем Сабатье). Это был первый случай присуждения Нобелевской премии по химии не за открытия новых веществ или новые теории, но за методы, расширяющие арсенал органической химии. Представитель Шведской королевской академии, представляя лауреата, сказал: «Важность метода Гриньяра для органической химии заключается в тех важнейших достоинствах, которыми он обладает, а именно: простота процедуры, и, следовательно, экономия времени; низкая стоимость используемых материалов; удовлетворительный выход продуктов реакции и, что самое важное, очень широкая область применения. С этой последней точки зрения метод органического синтеза Гриньяра превосходит все известные методы органической химии».

Получите реактив Гриньяра. Напишите реакции его взаимодействия с кислородом, углекислым газом, серой, формальдегидом, альдегидом, кетоном, галогеноуглеродом, сложным эфиром, этиленоксидом и цианидом (нитрилом) с последующим гидролизом.

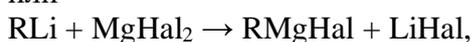
Все реакции представьте в общем виде.

Решение:

Получение реактива Гриньяра:

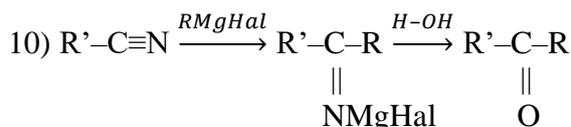
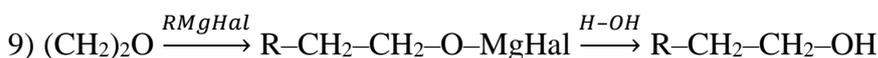
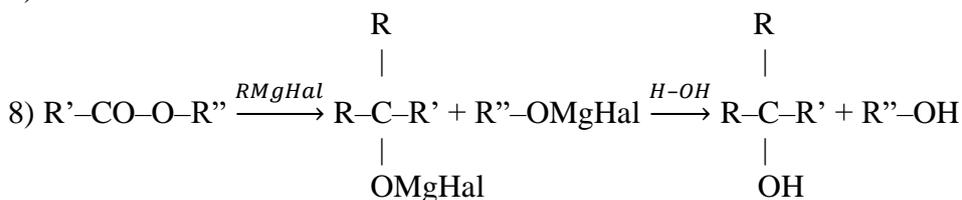
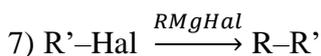
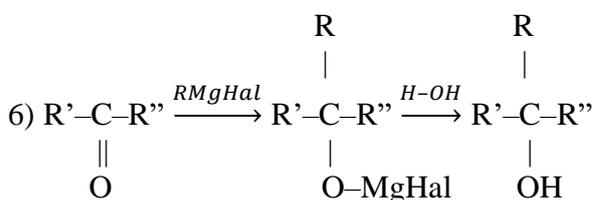
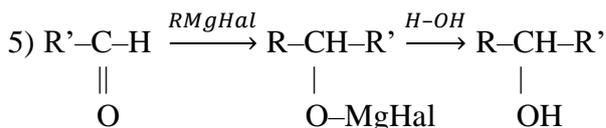
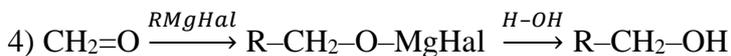
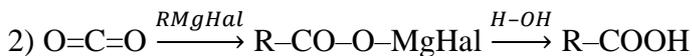
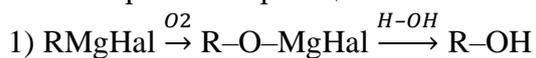


или



где Hal – это галоген (хлор, бром, йод).

Уравнения реакций:



Критерии оценивания:

- | | |
|--|-------------------------|
| 1) Получение реактива Гриньяра в общем виде | 1 балл |
| – частный случай реакции | – 0,5 балла |
| 2) Уравнение реакции: | 20 баллов |
| – если указаны обе стадии реакции в общем виде | – по 2 балла за реакцию |
| (с целевым веществом и водой) | |
| – если указана одна из двух стадий реакции | – по 1 баллу за реакцию |
| – если указан частный случай прохождения реакции | – по 1 баллу за реакцию |

Итого: 21 балл

Задача 5. Электролиз

Электролиз является важным технологическим процессом, позволяющим получать многие чистые вещества (металлы – алюминий, медь и др., диоксид марганца, хлор, водород и т.д.), делать на поверхности металла сверхтонкие покрытия (гальваностегия), воспроизводить форму предметов (гальванопластика), на его основе функционируют химические источники тока, также он находит применение в очистке сточных вод (процессы электрокоагуляции, электроэкстракции, электрофлотации). В данном примере рассмотрен один из важнейших способов технологического применения электролиза.

Через раствор соли трёхвалентного металла в течение четырёх часов пропускали ток силой 1,5 А. В результате на катоде было получено около 14,7 г металла. Определите металл и предложите соль (указать формулу и название), которая могла быть использована. Назовите технологический процесс.

Решение:

По закону Фарадея:

$$m = \frac{\varepsilon \cdot I \cdot t}{F} = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

$$\text{Тогда } M = \frac{m \cdot z \cdot F}{I \cdot t} = \frac{14,7 \cdot 3 \cdot 96500}{1,5 \cdot 4 \cdot 3600} = 197 \text{ г/моль.}$$

Молярная масса соответствует золоту Au. Золото имеет указанную валентность.

Могли быть использованы следующие растворимые соли золота:

- AuCl₃ – хлорид золота
- Au(ClO₃)₃ – хлорат золота
- Au(ClO₄)₃ – перхлорат золота
- Au₂(SO₃)₃ – сульфит золота
- Au₂(SO₄)₃ – сульфат золота
- Au₂(SeO₄)₃ – селенат золота
- Au(NO₃)₃ – нитрат золота

В данном примере рассмотрен процесс золочения (покрытия сверхтонким слоем золота).

Критерии оценивания:

- | | |
|---|------------|
| 1) Определение неизвестного металла | 2 балла |
| 2) Указана возможная соль (любая одна из перечисленных) | 2 балла |
| – если указана только формула | – 1 балл |
| 3) Назван технологический процесс (любое из приведенных названий) | 1 балл |
| – название «электролиз» не принимается в качестве ответа | – 0 баллов |

Итого: 5 баллов

Задача 6. Качественный анализ

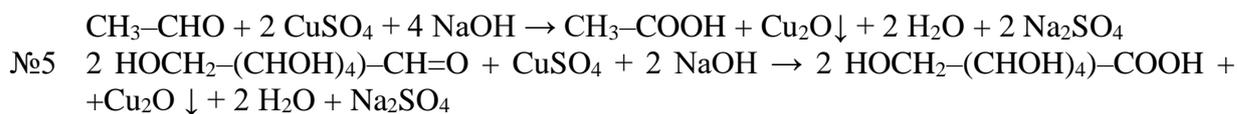
В пяти пронумерованных, но не подписанных, пробирках находятся жидкости: ацетон, бензол, этиленгликоль, фенол, уксусный альдегид и раствор глюкозы. Идентифицируйте вещества в пробирках. Можно использовать нитропруссид натрия, сульфат меди, едкий натр, бромную воду и аммиачный раствор оксида серебра. Напишите соответствующие уравнения реакций.

Решение:

Опираясь на знания физических свойств веществ, проводим предварительную идентификацию. Аналитически значимые эффекты реакций вносим в таблицу.

Уравнения качественных реакций:

- №1 $\text{CO}(\text{CH}_3)_2 + \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ON}=\text{CHCOCH}_3] + 2 \text{H}_2\text{O}$
- №2 $2 \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{CuSO}_4 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- №3 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 3 \text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{BrOH} \downarrow + 3 \text{HBr}$
- №4 $\text{CH}_3-\text{CHO} + 2 [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \xrightarrow{t} \text{CH}_3-\text{COOH} + 2 \text{Ag} \downarrow + 4 \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$



Критерии оценивания:

- | | |
|--|---------------------|
| 1) Идентификация веществ | 9 баллов |
| – по физическим свойствам | – 0,5 · 6 = 3 балла |
| – по качественным реакциям | – 1 · 6 = 6 баллов |
| (указан цвет осадка, раствора, запах) | |
| 2) Уравнения качественных реакций | 18 баллов |
| – если указаны все реагенты и продукты реакции | – 1 · 6 = 6 баллов |
| – если расставлены коэффициенты | – 1 · 6 = 6 баллов |
| – если указаны эффекты реакции | – 1 · 6 = 6 баллов |

Итого: 27 баллов

ИТОГО max: 106 баллов

	Ацетон	Бензол	Этиленгликоль	Фенол	Уксусный альдегид	Раствор глюкозы
Физические свойства	резкий запах	сладковатый запах	–	–	запах прелых яблок	–
CuSO_4 , NaOH	–	–	ярко-синий р-р	–	бурый ↓, резкий запах	Жёлтый осадок, постепенно превращающийся в коричневый
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$	–	–	–	–	серый ↓, резкий запах	–
Бромная вода	–	–	–	обесцвеч. р-ра, белый ↓	–	–
$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$	интенсивно-красный р-р	–	–	–	–	–

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

	1	2	3		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18										
1	1 H 1.008																		2 He 4.0026										
2	3 Li 6.941	4 Be 9.0122														5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180								
3	11 Na 22.990	12 Mg 24.305											13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.066	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948											
4	19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956												22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80
5	37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906												40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc 98.906	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.91	54 Xe 131.29
6	55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	*	72 Hf 178.49	73 Ta 180.9	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.20	83 Bi 208.98	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]										
7	87 Fr [223]	88 Ra [226]	89 Ac [227]	**	104 Rf [265]	105 Db [268]	106 Sg [271]	107 Bh [270]	108 Hs [277]	109 Mt [276]	110 Ds [281]	111 Rg [280]	112 Cn [285]	113 Uut [284]	114 Fl [289]	115 Uup [288]	116 Lv [293]	117 Uus [294]	118 Uuo [294]										

*	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm [145]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
*	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.029	93 Np [237]	94 Pu [242]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [262]

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Li, Rb, K, Cs, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Be, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Pb, (H), Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au

РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ, КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ ВОДЕ

аннион катион	OH ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻	CH ₃ COO ⁻
H ⁺		P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	P
NH ₄ ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P
K ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Na ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Ag ⁺	-	P	P	H	H	H	H	H	M	H	-	H	P
Ba ²⁺	P	P	M	P	P	P	P	H	H	H	H	H	P
Ca ²⁺	M	P	H	P	P	P	M	H	M	H	H	H	P
Mg ²⁺	H	P	M	P	P	P	M	H	P	H	H	H	P
Zn ²⁺	H	P	M	P	P	P	H	H	P	H	-	H	P
Cu ²⁺	H	P	P	P	P	-	H	H	P	-	-	H	P
Co ²⁺	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	-	H	P
Hg ²⁺	-	P	-	P	M	H	H	-	P	-	-	H	P
Pb ²⁺	H	P	H	M	M	H	H	H	H	H	H	H	P
Fe ²⁺	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	H	H	P
Fe ³⁺	H	P	P	P	P	-	-	-	P	-	-	H	P
Al ³⁺	H	P	P	P	P	P	-	-	P	-	-	H	P
Cr ³⁺	H	P	P	P	P	P	-	-	P	-	-	H	P
Sn ²⁺	H	P	H	P	P	M	H	-	P	-	-	H	P
Mn ²⁺	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	H	H	P

P – растворимо M – малорастворимо (< 0,1 М) H – нерастворимо (< 10⁻⁴ М) - не существует или разлагается водой