

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ
МУНИЦИПАЛЬНЫЙ ЭТАП
2019-2020 учебный год
11 класс
Время выполнения заданий - 5 часов

Задача 11-1.

Перекристаллизация является одним из самых эффективных методов очистки твердых веществ. Принцип процесса перекристаллизации состоит в получении горячего насыщенного раствора вещества. Содержание вещества в насыщенном растворе при определенной температуре количественно характеризует растворимость этого вещества при этой температуре. При понижении температуры растворов растворимость большинства веществ уменьшается, поэтому охлаждение горячих насыщенных растворов приводит к выделению из раствора части растворенного вещества в виде хорошо сформированных кристаллов. Среди всех методов очистки солей и органических соединений перекристаллизация занимает первое место по применимости, что связано с простотой и эффективностью процесса.

1. Безводный хлорид кобальта(II) представляет собой гигроскопичные голубые кристаллы и придает стеклу и фарфору синюю окраску, поэтому применяется в производстве посуды и декоративного стекла. В индикаторах влажности используется свойство безводной соли изменять окраску при увеличении количества молекул воды в образующихся кристаллогидратах: моногидрат хлорида кобальта(II) - сине-фиолетовый, дигидрат – фиолетовый, тетрагидрат - темно-красный, а гексагидрат имеет розовый цвет.

Растворимость безводного хлорида кобальта(II) при 20 °С составляет 36,1 г в 100 г воды. К насыщенному раствору хлорида кобальта(II) массой 200 г добавили 20 г безводной соли, температуру раствора повысили до полного растворения соли, а потом охладили до 20°С. Рассчитайте массу выделившегося при охлаждении раствора гексагидрата хлорида кобальта(II).

2. Процентом потерь при перекристаллизации называется отношение массы вещества в оставшемся после перекристаллизации в растворе к массе вещества в горячем растворе, из которого проводят кристаллизацию. Рассчитайте процент потерь при перекристаллизации хлорида кобальта(II) в условиях, описанных в пункте 1.

3. Вычислите массы гексагидрата хлорида кобальта(II) и 5% раствора хлорида кобальта(II) необходимые для получения 200 г 10 %-ного раствора соли.

(10 баллов)

Решение Задачи 11-1.

1. Массовая доля хлорида кобальта(II) в насыщенном при 20 °С растворе составляет:

$$\omega(\text{CoCl}_2) = \frac{36,1}{36,1 + 100} \cdot 100\% = 26,5\%$$

При охлаждении горячего раствора, полученного из насыщенного при 20 °С раствора и 20 г безводной соли, выделяется кристаллогидрат с максимальным содержанием кристаллизационной воды $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и образуется насыщенный раствор с той же массовой долей соли:

$$\omega(\text{CoCl}_2) = \frac{m(\text{CoCl}_2 \cdot \text{в.} 200 \cdot \text{г. насыщ. р} - \text{ра}) + m(\text{CoCl}_2 \cdot \text{добавл.}) - m(\text{CoCl}_2 \cdot \text{в. кристаллогидрате})}{m(\text{насыщ. р} - \text{ра}) + m(\text{CoCl}_2 \cdot \text{добавл.}) - m(\text{кристаллогидрата})} =$$
$$= \frac{0,265 \cdot 200 + 20 - \frac{130 \cdot m(\text{кристаллогидрата})}{238}}{200 + 20 - m(\text{кристаллогидрата})} = 0,265$$

При решении уравнения рассчитывается $m(\text{кристаллогидрата}) = 51,6 \text{ г}$.

2. Процент потерь при перекристаллизации равен:

$$\text{Потери} = \frac{m(\text{CoCl}_2 \cdot \text{в.р} - \text{ре.после.перекристаллизации})}{m(\text{CoCl}_2 \cdot \text{в.горячемр} - \text{редо.перекристаллизации})} =$$

$$= \frac{0,265 \cdot (200 + 20 - 51,6)}{0,265 \cdot 200 + 20} \cdot 100\% = 61,1\%$$

3. При расчете масс кристаллогидрата и 5 %-ного раствора используется массовая доля раствора, который надо приготовить:

$$\omega(\text{CoCl}_2) = \frac{m(\text{CoCl}_2 \cdot \text{в.5\%.р} - \text{ре}) + m(\text{CoCl}_2 \cdot \text{в.кристаллогидрате})}{m(10\% \cdot \text{р} - \text{ра})} =$$

$$= \frac{0,05 \cdot m(5\% \cdot \text{р} - \text{ра}) + \frac{130}{238} \cdot (200 - m(5\% \cdot \text{р} - \text{ра}))}{200} = 0,1$$

При решении уравнения рассчитываются искомые массы:

$$m(5\% \text{ р-ра}) = 180 \text{ г}, \quad m(\text{кристаллогидрата}) = 200 - 180 = 20 \text{ г.}$$

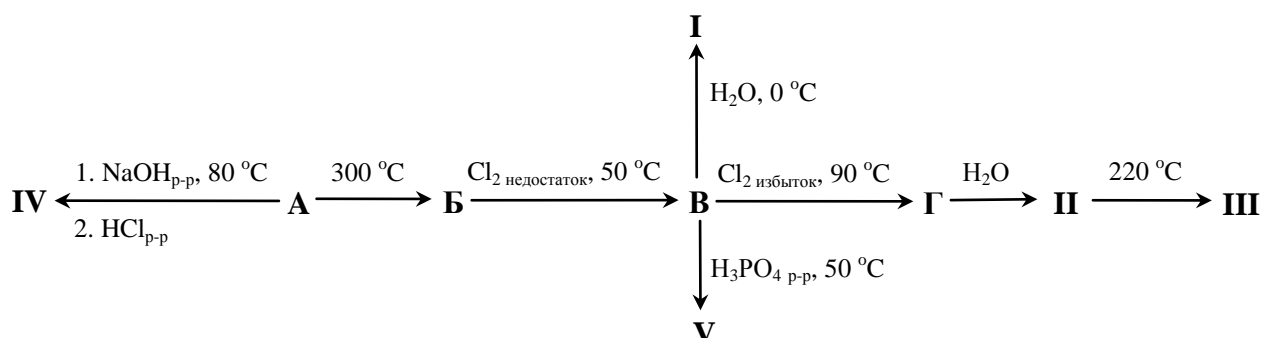
Система оценивания:

1. За расчет массы кристаллогидрата при перекристаллизации – **5 баллов**.
2. За расчет процента потерь при перекристаллизации – **2 балла**.
3. За расчет приготовления 10 %-ного раствора – **3 балл**.

ВСЕГО: 10 баллов

Задача 11-2.

Вместе с углеродом, водородом, кислородом, азотом и серой элемент **X** является самым распространенным элементом жизни на Земле, поэтому его называют органогеном. В виде соединений элемент **X** относится к структурным (тканеобразующим) макроэлементам, и входит в состав костной, мышечной и нервной тканей человека и животных. Соединения **X** составляют основу производства минеральных удобрений, красок, стекла, спичек, моющих средств и лекарственных препаратов – всё это далеко не полный список материалов, содержащих **X**! Элемент **X** – рекордсмен по числу образуемых им кислородсодержащих кислот. Во всех своих кислотах атом элемента **X** находится в центре тетраэдра и образует пять химических связей. Ниже приведены схемы получения пяти кислот элемента **X** (кислоты **I** – **V**).



Дополнительные сведения:

- соединения **A**–**Г** тоже содержат элемент **X**,
- соединение **A** белого цвета с желтоватым оттенком, а соединение **B** красного цвета,
- соединения **B** и **Г** состоят из двух элементов (бинарные),
- массовая доля элемента **X** в соединении **B** составляет 22,545 %,
- в молекулах кислот **III** и **V** два атома элемента **X**,
- молярная масса кислоты **III** в 1,1 раза больше молярной массы кислоты **V**.

Вопросы:

1. Назовите элемент **X**, подтвердите расчетом.
2. Приведите молекулярные формулы веществ **A-G** и кислот **I-V**.
3. Напишите уравнения реакций, представленных на схеме.
4. Изобразите графические формулы кислот **I-V**.
5. Приведите формулы средних и кислых калиевых солей кислот **I** и **IV**.
6. Какие из кислот **I-V** проявляют восстановительные свойства? Приведите уравнения реакций взаимодействия этих кислот с подкисленным раствором перманганата калия.

(10 баллов)

Решение Задачи 11-2.

1. Поскольку соединения **B** и **Г** являются бинарными и образуются при взаимодействии **A** с хлором, можно предположить, что **B** и **Г** – хлориды элемента **X**, а соединение **Б** – простое вещество, образованное атомами **X**. Тогда и соединение **A** тоже простое, следовательно **A** и **Б** – аллотропные модификации. Аллотропная модификация **A** белого цвета с желтоватым оттенком, **Б** – красного цвета. Использование соединений **X** в качестве минеральных удобрений, моющих средств, медикаментов, спичек и других материалов – всё это позволяет предположить, что элемент **X** – фосфор.

Если анализ условия задачи сразу не позволил сделать выбор в пользу фосфора, можно рассчитать значение атомной массы неизвестного элемента. Для этого обозначим формулы хлорида **B** в виде XCl_n , а молярную массу элемента **X** – $M(X)$. Составим уравнение для массовой доли элемента **X** в соединении **B**:

$$0,22545 = \frac{M(X)}{M(X) + 35,5 \cdot n}, \text{ которое после преобразований имеет вид } M(X) = 10,34 \cdot n$$

Перебирая различные целочисленные значения n , получаем единственный разумный вариант при $n = 3$ и $M(X) = 30,99$ г/моль, что очень близко к атомной массе фосфора.

2. Молекулярные формулы веществ:

A – P_4 - белый фосфор;

Б – P - красный фосфор;

B – PCl_5 - пентахлорид фосфора (хлорид фосфора(V)),

Г – PCl_3 - трихлорид фосфора (хлорид фосфора(III)),

кислота **I** – H_3PO_3 - фосфористая кислота (фосфоновая кислота),

кислота **II** – H_3PO_4 - ортофосфорная кислота,

кислота **III** – $H_4P_2O_7$ – дифосфорная кислота (пирофосфорная кислота),

кислота **IV** – H_3PO_2 - фосфорноватистая кислота (фосфиновая, гипофосфористая кислота),

кислота **V** – $H_4P_2O_6$ – фосфорноватая кислота (гипофосфорная кислота).

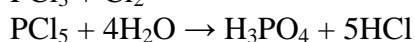
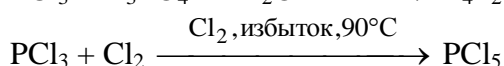
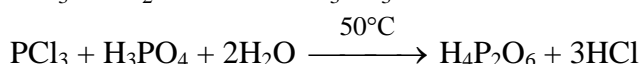
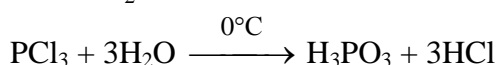
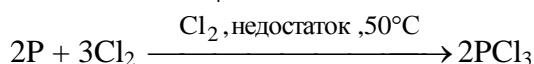
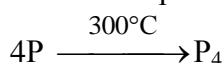
Молекулярную формулу кислоты **V** можно рассчитать по величине молярной массы и с учетом наличия в молекуле двух атомов фосфора:

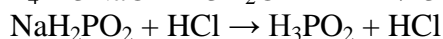
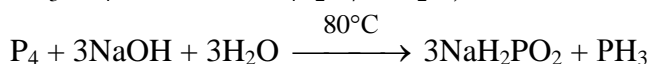
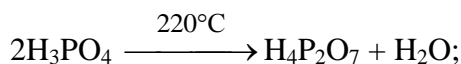
$$1,1 \cdot M(H_xP_2O_y) = M(H_4P_2O_7)$$

$$M(H_yP_2O_z) = 162 \text{ г/моль.}$$

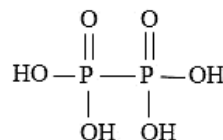
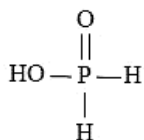
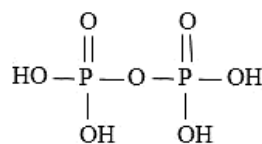
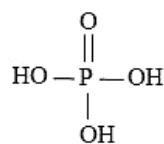
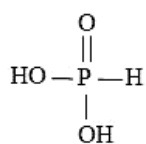
Перебирая различные целочисленные значения y и z , получим единственно возможный вариант при $y = 4$ и $z = 6$.

3. Уравнения реакций, представленных на схеме:



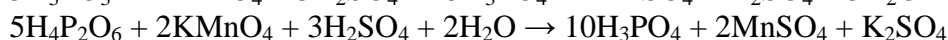
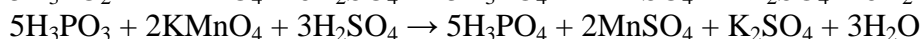


4. Графические формулы кислот:



5. Фосфористая кислота H_3PO_3 является двухосновной кислотой и для нее характерно образование средней и кислой солей: K_2HPO_3 и KH_2PO_3 , а одноосновная фосфорноватистая кислота H_3PO_2 образует только средние соли KH_2PO_2 .

6. В молекулах фосфорноватистой H_3PO_2 , фосфористой H_3PO_3 и фосфорноватой $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ кислот степень окисления фосфора соответственно равна +1, +3 и +4, следовательно, эти кислоты проявляют восстановительные свойства и могут взаимодействовать с подкисленным раствором перманганата калия:



Система оценивания:

1. За определение фосфора с подтверждением расчетом – **0,5 балла**.
2. За молекулярные формулы веществ **A-G** и кислот **I-V** по 0,4 балла – $0,4 \times 9 = 3,6$ балла.
3. За уравнения реакций схемы по 0,3 балла – $0,3 \times 9 = 2,7$ балла.
4. За графические формулы кислот **I-V** по 0,4 балла – $0,4 \times 5 = 2$ балла.
5. За молекулярные формулы средних и кислых солей кислот по 0,2 балла – $0,2 \times 3 = 0,6$ балла.
6. За уравнения реакций окисления перманганатом калия по 0,2 балла – $0,2 \times 3 = 0,6$ балла.

ВСЕГО: 10 баллов

Задача 11-3.

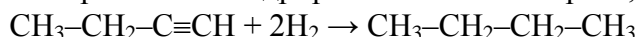
Смесь бутина-1 (**A**) и бутина-2 (**B**) полностью прореагировала с 20 л (55 °С, 109 кПа) водорода в присутствии платины с выделением 111,62 кДж тепла. Смесь **A** и **B** той же массы взаимодействует с 230 г 5 %-ного раствора аммиачного комплекса меди(I).

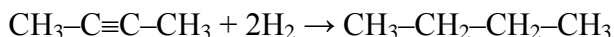
1. Напишите уравнения реакций, описанных в задаче.
2. Установите состав смеси **A** и **B** в мольных %.
3. Рассчитайте тепловые эффекты реакций гидрирования **A** и **B** (кДж/моль), если при гидрировании 0,4 моль эквимольной смеси выделяется 106,92 кДж теплоты.
4. Рассчитайте тепловой эффект реакции изомеризации бутина и определите какой из изомеров (**A** или **B**) более устойчив.
5. Окисление алкинов перманганатом калия в кислой среде позволяет установить их строение. Напишите уравнения реакций окисления изомеров **A** и **B**.

(10 баллов)

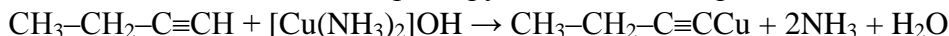
Решение Задачи 11-3.

1. При полном гидрировании как изомера **A**, так и изомера **B** образуется бутан:





С аммиачным комплексом меди(I) реагирует только изомер **A**:



2. Мольные доли изомеров **A** и **B** рассчитываются на основе данных о реакции гидрирования и образования бутинида меди(I):

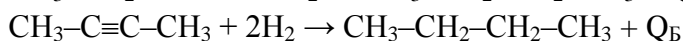
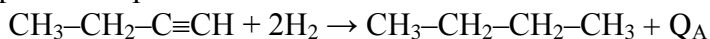
$$n(\text{A}) = n([\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}) = \frac{230 \cdot 0,05}{115} = 0,1 \text{ моль,}$$

$$n(\text{H}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{109 \cdot 20}{8,31 \cdot 328} = 0,8 \text{ моль,}$$

$$n(\text{A} + \text{B}) = \frac{n(\text{H}_2)}{2} = 0,4 \text{ моль,} \quad n(\text{B}) = 0,4 - 0,1 = 0,3 \text{ моль,}$$

$$\chi(\text{A}) = \frac{0,1}{0,4} \cdot 100\% = 25\% , \quad \chi(\text{B}) = 75\%$$

3. Для расчета тепловых эффектов реакций гидрирования записываются термохимические уравнения реакций:



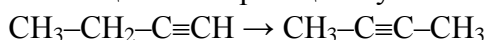
и составляется система уравнений:

$$\begin{cases} 0,3Q_{\text{A}} + 0,1Q_{\text{B}} = 111,62 \\ 0,2Q_{\text{A}} + 0,2Q_{\text{B}} = 106,92 \end{cases}$$

при решении которой определяются тепловые эффекты:

$$Q_{\text{A}} = 290,8 \text{ кДж/моль,} \quad Q_{\text{B}} = 243,8 \text{ кДж/моль,}$$

4. Реакция изомеризации бутина может быть представлена уравнением:



Тепловой эффект реакции изомеризации бутина рассчитывается через тепловые эффекты реакций гидрирования изомеров:

$$Q = Q_{\text{A}} - Q_{\text{B}} = 290,8 - 243,8 = 47 \text{ кДж/моль}$$

Положительный тепловой эффект реакции изомеризации предполагает большую устойчивость изомера **B**.

5. Уравнения реакций окисления бутина-1 и бутина-2:



Система оценивания:

1. За уравнения реакций гидрирования и образования бутинида меди(I) по 1 баллу – $1 \times 3 = 3$ балла.
2. За расчет состава смеси – **2 балла**.
3. За расчет теплот реакций гидрирования по 1 баллу – $1 \times 2 = 2$ балла.
4. За расчет теплоты реакции изомеризации и определение более устойчивого изомера – **1 балл**.
5. За уравнения реакций окисления по 1 баллу – $1 \times 2 = 2$ балла.

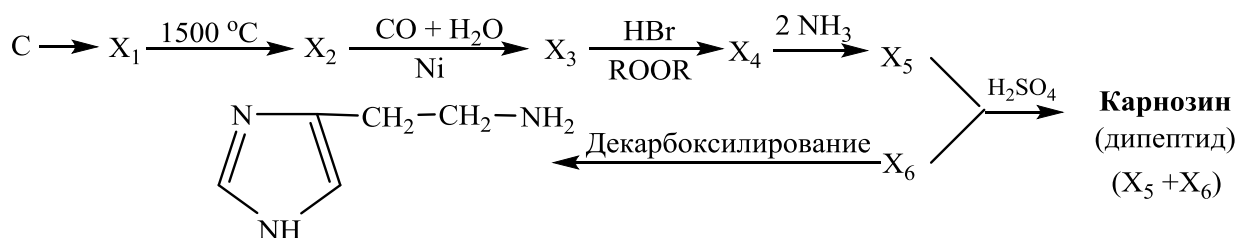
ВСЕГО: 10 баллов

Задача 11-4

Все клетки живого организма непрерывно синтезируют и поддерживают определенный, функционально необходимый уровень пептидов. Когда происходит сбой в работе клеток, нарушается и биосинтез пептидов (в организме в целом или в отдельных его органах), который либо усиливается, либо ослабевает. Дипептид **карнозин** – пептид-антиоксидант был открыт 1900 г. профессором Московского университета Владимиром Сергеевичем Гулевиным и

стал первым открытым биогенным пептидом. Было установлено колоссальное увеличение работоспособности мышц под действием этого вещества. Карнозин также является частью естественной антиоксидантной системы организма и связывает в комплексные соединения катионы меди(II) и железа(II), которые в свободном виде катализируют превращение перекиси водорода в радикалы •ОН, вызывающие окислительный стресс клеток. В настоящее время известен факт, что карнозин ингибирует рост амилоидных фибрилл, которые образуются, например, при болезни Альцгеймера.

Синтез карнозина может быть проведен согласно схеме:



Определите формулы веществ $\text{X}_1 - \text{X}_6$ и карнозина. Напишите уравнения реакций, соответствующих схеме.

(10 баллов)

Решение Задачи 11-4.

1.	$\text{C} + 2 \text{H}_2 \xrightarrow{t, \text{Ni}} \text{CH}_4$ X_1
2.	$2 \text{CH}_4 \xrightarrow{1500^\circ\text{C}} \text{HC}\equiv\text{CH} + 3 \text{H}_2$ X_2
3.	$\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t, \text{Ni}} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$ X_3
4.	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH} + \text{HBr} \xrightarrow{\text{ROOR}} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ $\text{Br} \quad \text{X}_4$
5.	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} + 2 \text{NH}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} + \text{NH}_4\text{Br}$ $\text{Br} \quad \text{NH}_2 \quad \text{X}_5$
6.	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} + \text{Imidazole-CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{Imidazole})-\text{COOH}$
7.	$\text{Imidazole-CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{Imidazole-CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 + \text{CO}_2$ X_6

Система оценивания:

1. За определение формул веществ $X_1 - X_6$ и карнозина по 0,5 балла – $0,5 \times 7 = 3,5$ балла.
2. За уравнение реакции **1** – **0,5 балла**.
3. За уравнения реакций **2 - 7** по 1 баллу – $1 \times 6 = 6$ баллов.

ВСЕГО: 10 баллов

Задача 11-5

В шести пробирках находятся водные растворы фенола, ацетальдегида, пропионовой кислоты, муравьиной кислоты, ксилита и рибозы.

1. Используя растворы CuSO_4 (5 %-ный), NaOH (5 %-ный), NaHCO_3 (10 %-ный), бромную воду, водяную баню и плитку определите вещества в пробирках. Результаты мысленного эксперимента представьте в виде таблицы.

2. Напишите уравнения реакций, на основании которых произведено определение веществ.

Дополнительные сведения:

Ксилит – предельный многоатомный спирт с молекулярной формулой $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5$.

(10 баллов)

Решение Задачи 11-5.

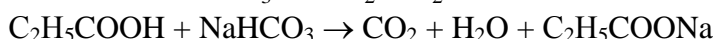
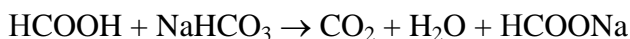
1. Мысленный эксперимент:

	NaHCO_3	Br_2 -вода	$\text{Cu}(\text{OH})_2$
Фенол	-	↓ бел.	-
Ацетальдегид	-	обесцвечивание	- при t ↓ оранж.
Пропионовая кислота	↑	-	растворение осадка
Муравьиная кислота	↑	обесцвечивание	растворение осадка
Ксилит	-	обесцвечивание	растворение осадка, темно-синий р-р
Рибоза	-	обесцвечивание	растворение осадка, темно-синий р-р, при t ↓ оранж.

2. Уравнения происходящих реакций:

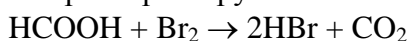
- Реакции с NaHCO_3 .

При взаимодействии карбоновых кислот с раствором гидрокарбоната натрия выделяется углекислый газ:

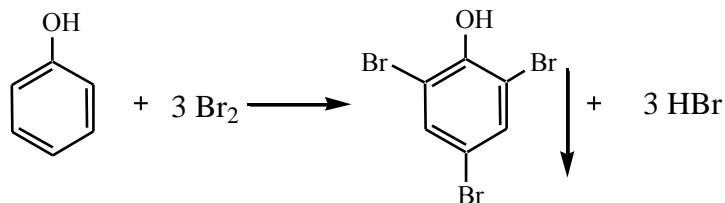


- Реакции с бромной водой.

Пропионовую и муравьиную кислоты можно различить реакцией с бромной водой, так как муравьиная кислота обесцвечивает бромную воду, а с пропионовой кислотой бром в водном растворе не реагирует:

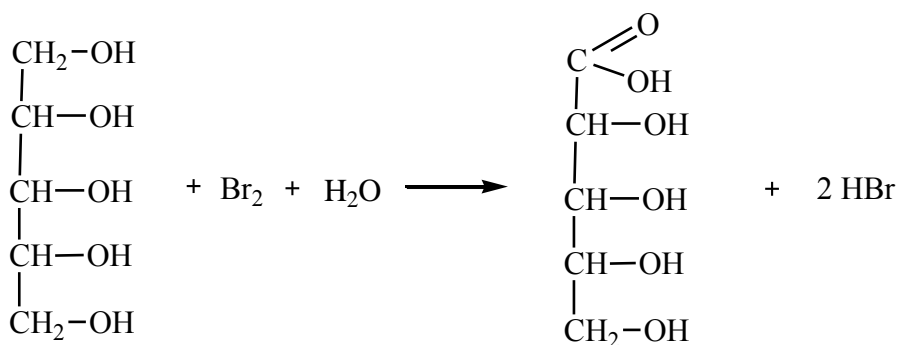
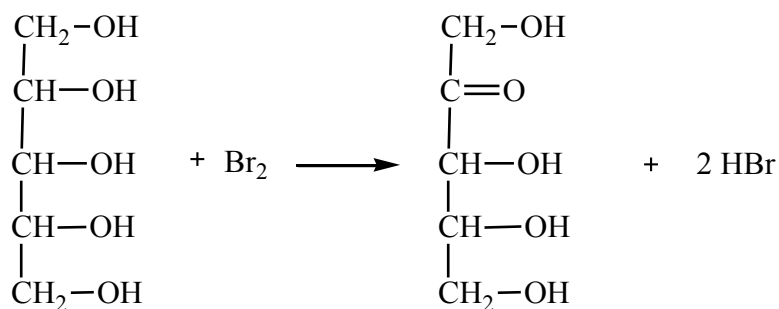
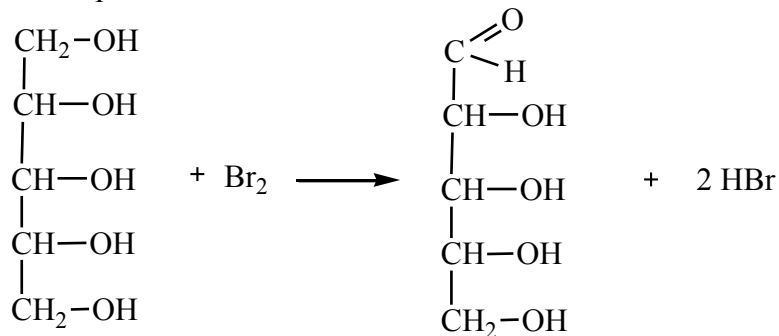


При взаимодействии ксилита, рибозы, ацетальдегида и фенола с бромной водой только в одном случае происходит помутнение раствора и образование белого осадка 2,4,6-трибромфенола:



Ксилит, рибоза и ацетальдегид окисляются бромной водой, при этом наблюдается обесцвечивание раствора.

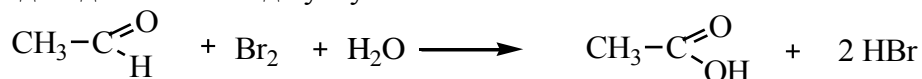
Ксилит в этих условиях может окислиться до рибозы или рибулозы, дальнейшее окисление рибозы приводит к рибоновой кислоте:



Возможно написание любого из продуктов окисления или суммарное уравнение реакции окисления ксилита до рибоновой кислоты.

Реакции окисления рибозы происходит аналогично окислению ксилиту.

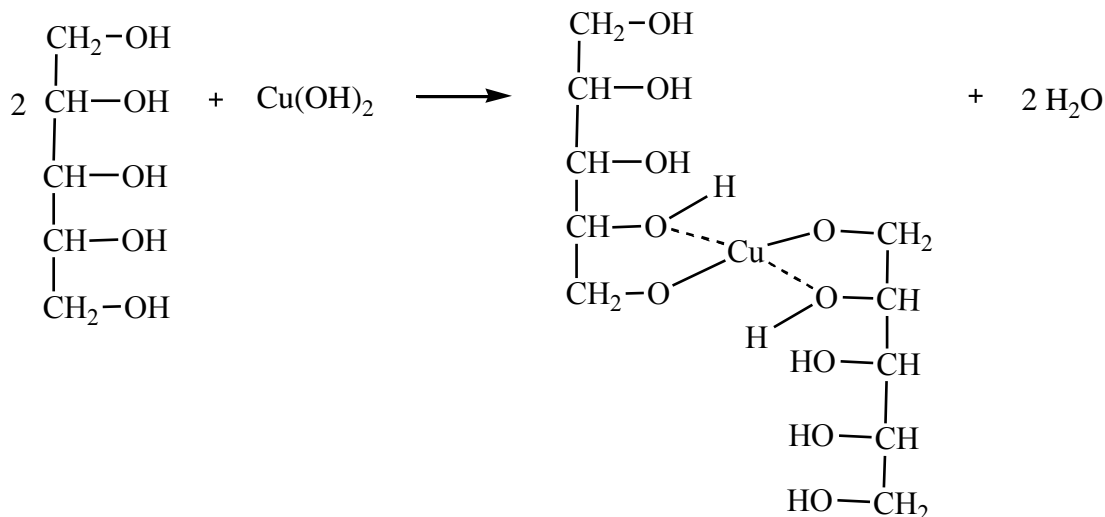
Ацетальдегид окисляется до уксусной кислоты:



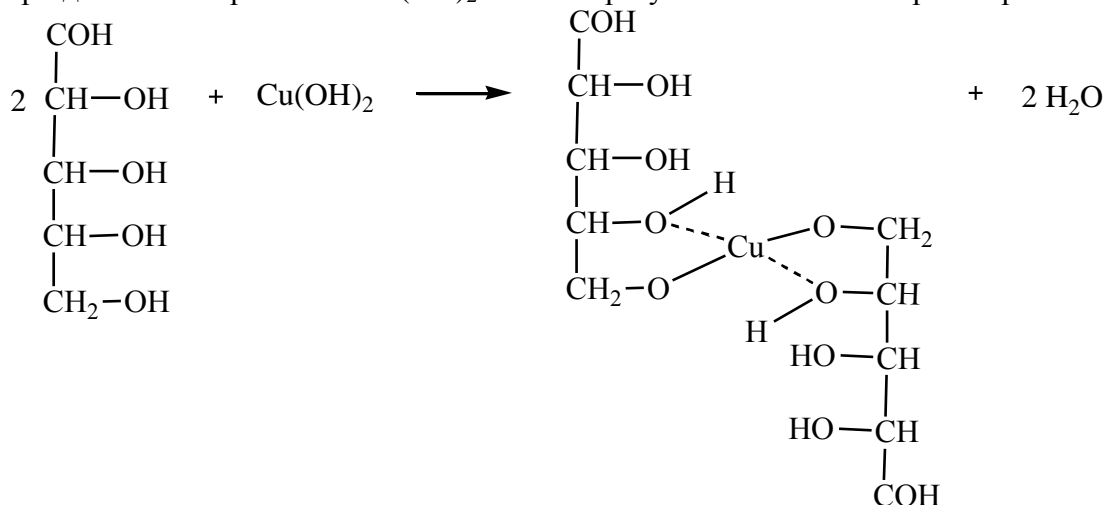
- Реакции с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в щелочных растворах.

Реакция со свежеприготовленным осадком гидроксида меди позволяет различить ксилит, рибозу и ацетальдегид.

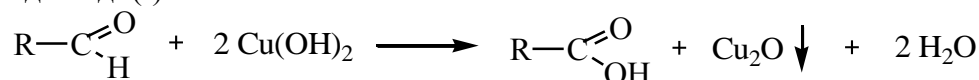
При добавлении ксилита к гидроксиду меди голубой осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворяется и образуется тёмно-синий раствор комплексной соли меди(II). При нагревании раствора его окраска не меняется.



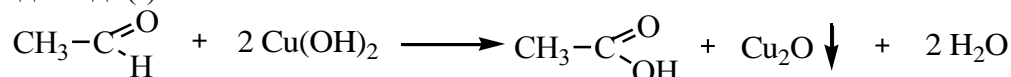
При добавлении рибозы к Cu(OH)_2 также образуется тёмно-синий раствор комплекса:



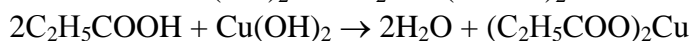
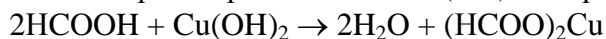
Однако при нагревании происходит окисление альдегидной группы с образованием оранжевого осадка оксида меди(I):



Ацетальдегид реагирует с Cu(OH)_2 только при нагревании с образованием оранжевого осадка оксида меди(I):



Кислоты растворяют осадок Cu(OH)_2 с образованием солей:



Система оценивания:

1. За мысленный эксперимент с правильным указанием признаков реакций – **3,5 балла**.
2. За уравнения реакций по 0,5 балла – $0,5 \times 13 = \mathbf{6,5}$ балла.

ВСЕГО: 10 баллов