

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ
МУНИЦИПАЛЬНЫЙ ЭТАП
2022-2023 УЧЕБНЫЙ ГОД
11 КЛАСС
 Решения

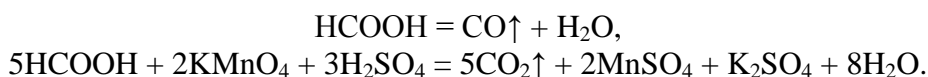
Задача 1.

1) В рамках классических представлений угарный (CO) и углекислый (CO₂) газы имеют следующие структурные формулы:



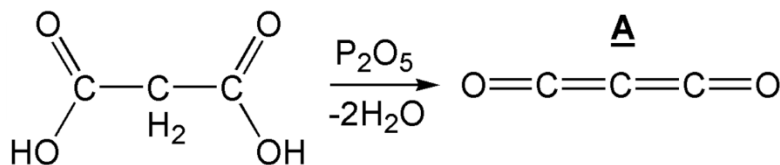
(2 балла)

Для получения CO из муравьиной кислоты используют нагревание HCOOH с концентрированной H₂SO₄ или другими сильными водоотнимающими средствами. В то же время при окислении HCOOH сильными окислителями (к примеру, KMnO₄ в кислой среде) образуется углекислый газ:



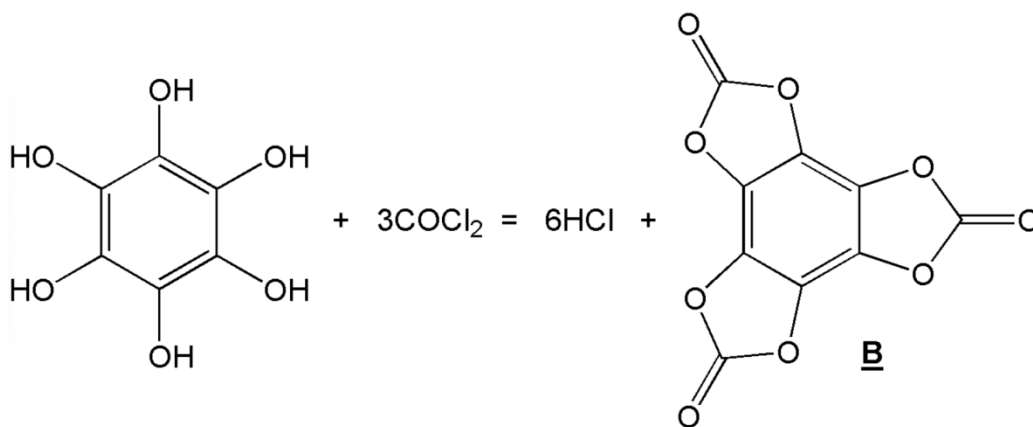
(4 балла)

2) При сравнении брутто-формул соединения **A** (C₃O₂) и малоновой кислоты (C₃H₄O₄) можно заметить, что они отличаются на две молекулы воды. Также этот факт подтверждает метод превращения малоновой кислоты в **A** – нагревание с P₂O₅, классическим водоотнимающим агентом. Таким образом, соединение **A** – это внутренний ангидрид малоновой кислоты, O=C=C=C=O, а схема реакции его получения выглядит следующим образом:

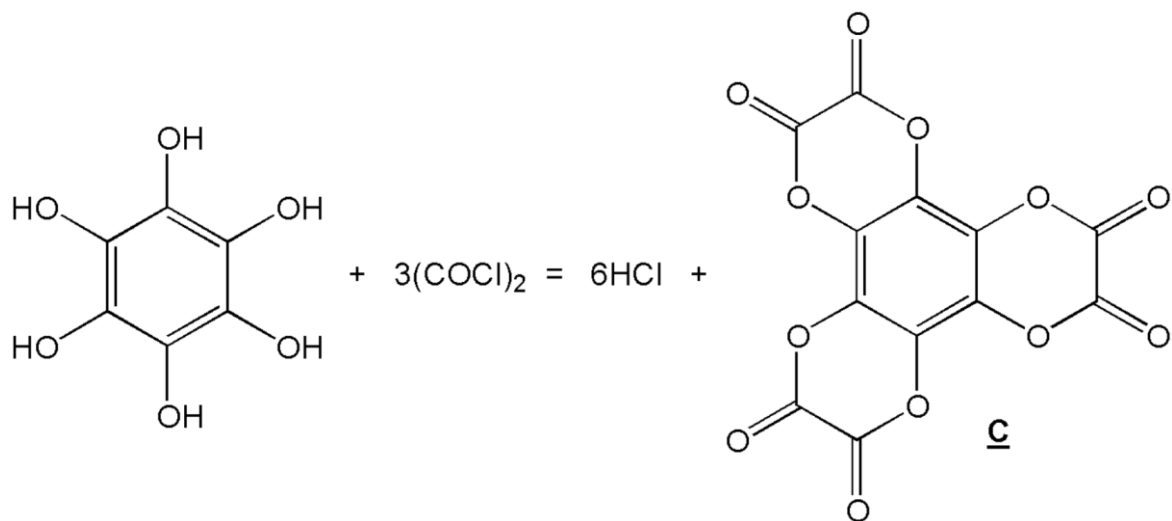


(4 балла)

3) Взаимодействие гексагидроксибензола с фосгеном COCl₂ и оксалилхлоридом (COCl)₂ – классическая реакция получения сложных эфиров из спиртов/фенолов и ацилхлоридов – приводит к трискарбонату гексагидроксибензола **B** и трисоксалату гексагидроксибензола **C**, которые, несмотря на сложное строение, относятся к оксидам углерода:

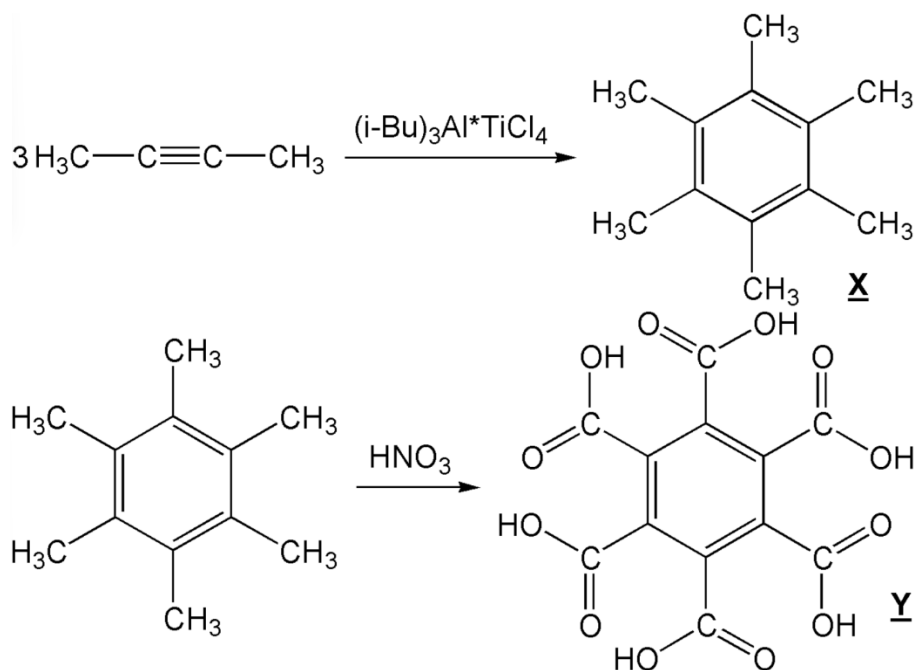


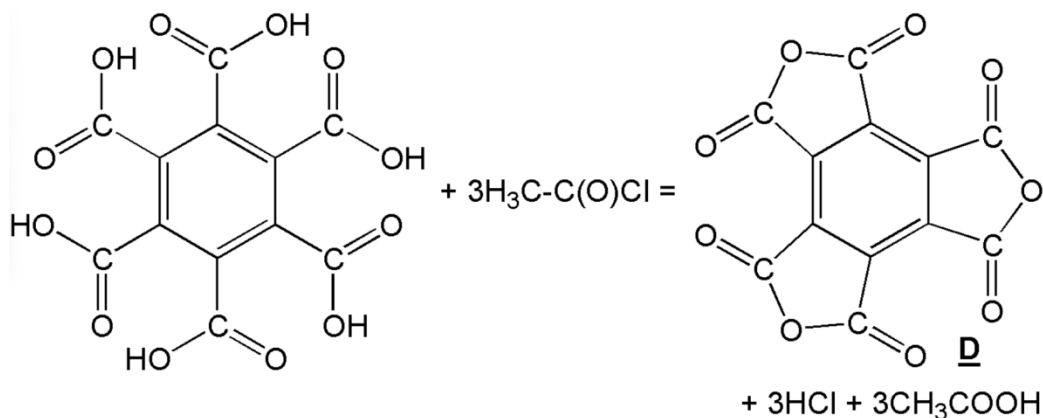
(3 балла)



(3 балла)

4) Циклотримеризация бутадиена-2 на комплексе триизобутилалюминия и тетрахлорида титана приводит к гексаметилбензолу **X**. Поскольку соединение **D** (C₁₂O₉) не содержит атомов азота, а на стадии превращения **Y** в **D** не происходит отщепление азотсодержащих соединений, можно сделать вывод, что под действием азотной кислоты на **X** реакция нитрования не осуществляется – происходит лишь упомянутое в условиях задачи окисление. В то же время получение **D** из **Y** под действием ацетилхлорида сопровождается выделением трёх молекул HCl и трёх молекул CH₃COOH. Таким образом, ацетилхлорид на последней стадии выступает в качестве водоотнимающего агента, сам при этом гидролизуясь до хлороводорода и уксусной кислоты. Если просуммировать данные выводы, а также принять во внимание тот факт, что **D** является ароматическим соединением, можно заключить, что при действии HNO₃ **X** окислению подвергаются все шесть метильных групп, что приводит к образованию меллитовой кислоты **Y**, C₆(COOH)₆. Дальнейшая её дегидратация под действием ацетилхлорида позволяет получить меллитовый ангидрид – соединение **D**:





Задача 2.

1) Запишем уравнение энергии отдачи, учитывая кинетическую энергию ядра атома гелия:

$$E = \frac{p^2}{2M} = \frac{m^2 v^2}{2M} = \frac{m}{M} * \frac{mv^2}{2} = \frac{m}{M} * E_{\text{кин}}$$

Выразим M, зная, что масса α -частицы равна 4:

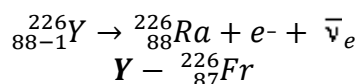
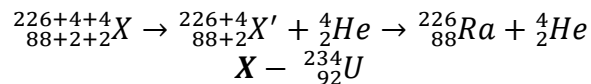
$$M = \frac{m * E_{\text{кин}}}{E} = \frac{4 * 4,78}{0,086} = 222,3$$

Так как в результате α -распада образуется благородный газ, то, учитывая атомный вес, равный 222, можно заключить, что это радон-222.

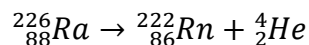
Отсюда $Z - {}^{222}\text{Rn}$

Зная, что при α -распаде массовое число уменьшается на 4, а зарядовое – на 2, то **A** – это ${}^{226}\text{Ra}$.
(5 баллов)

2) Схемы ядерных реакций:

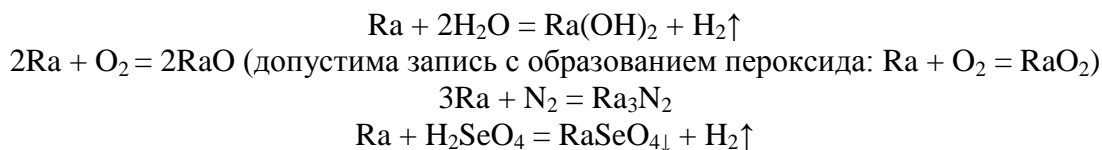


(отсутствие антинейтрино в записи не считать ошибкой)



(9 баллов)

3) Уравнения реакций:



(8 баллов)

Найдем время, требуемое для нагрева воды с 298,15 К до 373,15 К.

Количество теплоты, необходимое на нагрев воды до кипения:

$$Q = cm\Delta T$$

$$Q = 4200 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} * 0,1 \text{ кг} * (373,15 \text{ К} - 298,15 \text{ К})$$

$$Q = 31500 \text{ Дж}$$

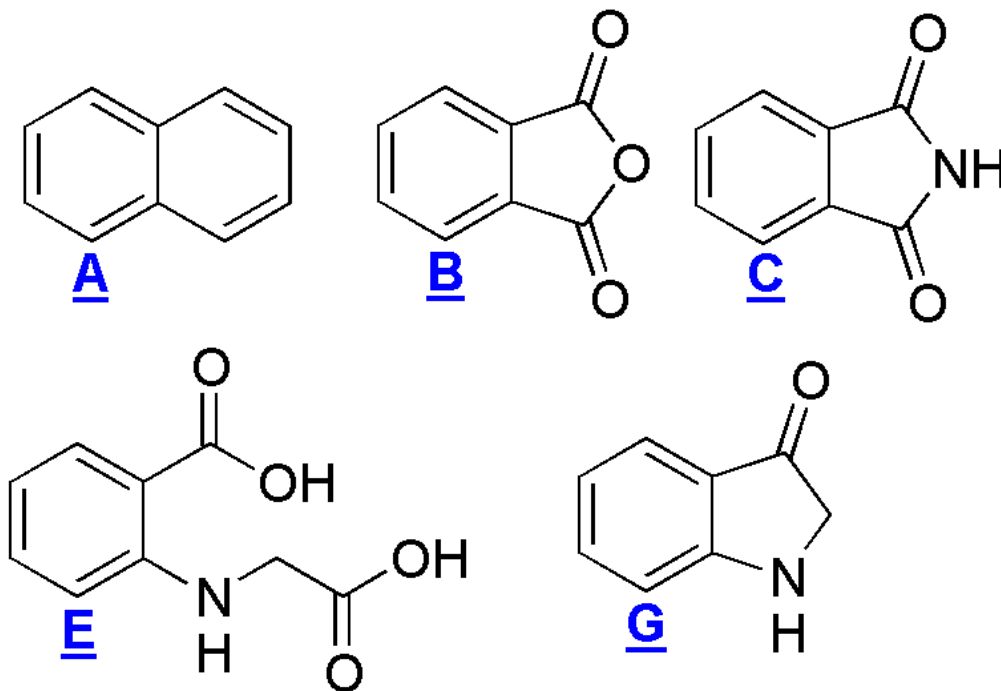
Найдем необходимое время:

$$\tau = \frac{31500 \text{ Дж}}{590 \text{ Дж/ч}} = 53,4 \text{ ч}$$

(3 балла)

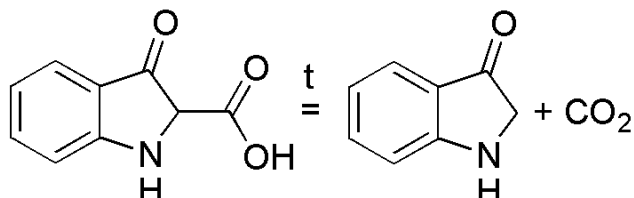
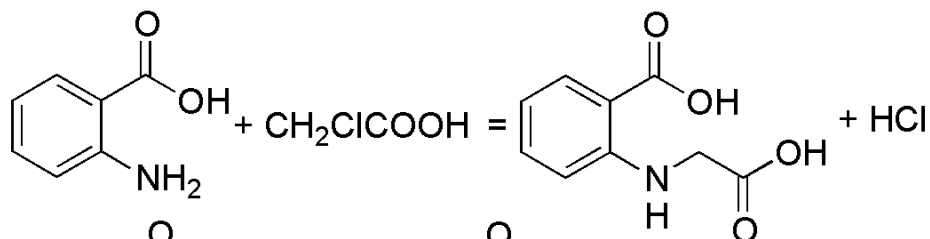
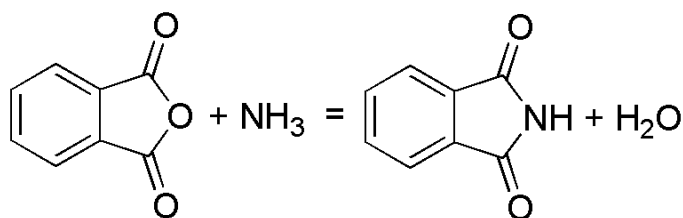
Задача 3.

1) Нафталин (A), при окислении кислородом воздуха на V_2O_5 образует фталевый ангидрид (B) состава $C_8H_4O_3$. При обработке фталевого ангидрида аммиаком образуется фталимид (C) состава $C_8H_5NO_2$. Установить строение продукта окисления нафталина не составит труда, зная, что составы B и C отличаются на 1 атом кислорода, 1 атом азота и 1 атом водорода. Обработка хлоруксусной кислотой антралиловой кислоты приводит к образованию соединения E, превращающегося в индоксильную кислоту F. В результате декарбоксилирования (отщепления молекулы CO_2) образуется индоксил G. Окисление которого кислородом воздуха приводит к образованию индиго X.



(10 баллов)

2) Уравнения реакций образования C, E, G:



(6 баллов)

3) Брутто-формула кубозоля синего – $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{N}_2\text{Br}_4\text{O}_8\text{S}_2\text{Na}_2$
(иной порядок атомов в записи брутто-формулы не считать ошибкой)

(4 балла)

Задача 4.

1. Определим элемент **X**. Исходя из того, что данный элемент образует очень много кислот, то список возможных элементов не так уж и велик: сера, фосфор, углерод (органические), азот, галогены (хлор, бром и йод). Можно предположить, что соединение **A** (исходя из очень высокой массовой доли) является элементводородной кислотой. Тогда, получается, массовая доля водорода равна 100% - массовая доля элемента **X** = 5,9%

Представим формулу **A** как H_nX , где количество водородов зависит от степени окисления элемента **X**.

Тогда молярная масса **A** равна $\frac{n}{0,059}$, а молярная масса элемента **X** равна $\frac{n}{0,059} - n$:

n	Молярная масса A	Молярная масса X	X
1	~17 г/моль	16 г/моль	O ??
2	~34 г/моль	32 г/моль	S
3	~51 г/моль	48 г/моль	Ti ??

Получается, что элемент **X** - S (сера). Также есть еще дополнительные подсказки, например, кислота Каро, вещество «антихлор», использовавшееся в Первую мировую войну, а также белый осадок бариевой соли **H**.

2. Определим металл **Y**. По условию, сера образует с металлом **Y** соединение, разлагающееся в воде с образованием сероводорода. Необратимый гидролиз при определенных условиях характерен для соединений алюминия. Проверим наше предположение расчетом. Пусть оксид имеет формулу – Y_2O , YO , Y_2O_3 , YO_2 , Y_2O_5 , YO_3 :

Формула оксида	Молярная масса оксида	Молярная масса Y	Y
Y_2O	~34 г/моль	9 г/моль	Be ??
YO	~34 г/моль	18 г/моль	-
Y_2O_3	~102 г/моль	27 г/моль	Al
YO_2	~68 г/моль	36 г/моль	-
Y_2O_5	~170 г/моль	45 г/моль	Sc ??
YO_3	~102 г/моль	54 г/моль	-

Степени окисления 1+ для Ве бериллия и 5+ для Sc скандия нехарактерны, поэтому единственным и правильным ответом будет алюминий. Таким образом, **У** – Al алюминий. Оксид - Al₂O₃. В промышленности алюминий получают электролизом оксида алюминия.

3. Мы уже установили, рассчитав, что **А** – H₂S сероводород, который соответственно может быть получен гидролизом **З** – Al₂S₃ сульфида алюминия.

Кислота **Б** в свободном состоянии неизвестна, возможно, потому что неустойчива, распадается на воду и газ **И**, который также получается при обработке натриевой соли соляной кислотой. Газ **И** может окисляться, значит, скорее всего речь идет о сернистом газе, то есть **И** – SO₂, тогда возможно кислота **Б** – сернистая H₂SO₃. Чтобы в этом убедиться, необходимо проверить расчетом: $w\%(S) = 32/(2+32+48) * 100\% = 39\%$, что соответствует условию.

Кислота **В** существует лишь в неводных растворах, а ее соль **К** – «антихлор», конечно же речь идет о тиосульфате, таким образом, **К** – Na₂S₂O₃ тиосульфат натрия, тогда кислота **В** - H₂S₂O₃ тиосерная. Чтобы в этом убедиться, проверим расчетом: $w\%(S) = 64/(2+64+48) * 100\% = 56,1\%$, что соответствует условию.

Кислота **Г** сильная, и она получается при окислении сернистого газа SO₂ бромной водой, скорее всего речь идет о серной кислоте H₂SO₄. Проверим расчетом: $w\%(S) = 32/(2+32+64) * 100\% = 32,7\%$, что соответствует условию. Таким образом **Г** - H₂SO₄ серная кислота.

Кислоту **Д** получается при взаимодействии серной кислоты и перекиси водорода, также есть дополнительная подсказка про название, кислота Каро, это H₂SO₅. Чтобы в этом убедиться, проверим расчетом: $w\%(S) = 32/(2+32+80) * 100\% = 28,1\%$, что соответствует условию. Также при необходимости (если реакция с перекисью и название не помогают в решении) при помощи значения массовой доли серы в кислоте **Д** можно рассчитать формулу. Таким образом **Д** – H₂SO₅ кислота Каро (пероксомоносерная кислота).

Кислота **Е** получается электролизом холодного концентрированного раствора серной кислоты. Также сказано, что вторым продуктом реакции является газ **Л**, плотность по воздуху которого равна 0,069. Найдем молярную массу газа **Л**: $M(L) = 0,069 * 29 \text{ г/моль} = 2 \text{ г/моль}$, таким образом газ **Л** – H₂ водород, значит, формула кислоты **Е** – это H_{2n-2m}S_nO_{4n} (из реакции электролиза: $nH_2SO_4 = H_{2n-2m}S_nO_{4n} + mH_2$). Вообще, известна кислота H₂S₂O₈ пероксодисерная, скорее всего **Е** и является ею. Чтобы в этом убедиться, проверим расчетом: $w\%(S) = 64/(2+64+128) * 100\% = 33,0\%$, что соответствует условию. Также при необходимости (если реакция электролиза не помогает в решении) при помощи значения массовой доли серы в кислоте **Е** можно рассчитать формулу. Таким образом **Е** – H₂S₂O₈ пероксодисерная кислота.

Кислота **Ж** существует только в разбавленном растворе, который можно получить, обработав бариевую соль **М** серной кислотой. Понятно, что белый осадок **Н** – BaSO₄ сульфат бария. Но чтобы понять, что из себя представляет кислота **Ж** нам поможет реакция термического разложения соли **М**. Так, при ее разложении получается сульфат бария BaSO₄ и сернистый газ SO₂. Речь идет о дитионате бария BaS₂O₆, соответственно кислота **Ж** - H₂S₂O₆ дитионовая. Чтобы в этом убедиться, проверим расчетом: $w\%(S) = 64/(2+64+96) * 100\% = 39,5\%$, что соответствует условию. При необходимости (если не знаешь о дитионовой кислоте) можно рассчитать. Соль **М** разлагается на сульфат бария и сернистый газ, представим продукты в виде BaSO₄ + nSO₂, тогда формула соли **М** – BaS_{1+n}O_{4+2n}, тогда кислота **Ж** – H₂S_{1+n}O_{4+2n}. Массовая доля серы в таком случае равна:

$$w\%(S) = \frac{32(1+n)}{2 + 32(1+n) + 16(4+2n)} * 100\% = 39,5\%$$

$$\frac{32 + 32n}{2 + 32 + 32n + 64 + 32n} = 0,395$$

$$32 + 32n = 38,7 + 25,3n$$

$$6,7n = 6,7$$

$$n = 1$$

Таким образом, кислота **Ж** - H₂S₂O₆ дитионовая, соль **М** - дитионат бария BaS₂O₆. Представим результаты в таблице:

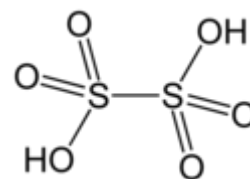
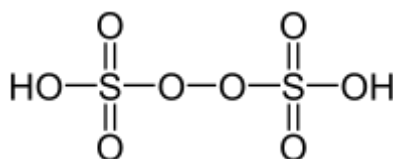
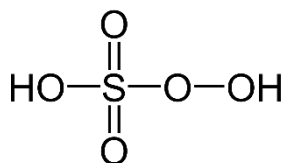
А	Б	В	Г	Д	Е	Ж
H ₂ S	H ₂ SO ₃	H ₂ S ₂ O ₃	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₅	H ₂ S ₂ O ₈	H ₂ S ₂ O ₆

З	И	К	Л	М	Н
Al_2S_3	SO_2	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2	BaS_2O_6	BaSO_4

Напишем все уравнения реакций:

- 1) $2\text{Al} + 3\text{S} = \text{Al}_2\text{S}_3$
- 2) $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S}$
- 3) $\text{H}_2\text{SO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$
- 4) $\text{SO}_2 + \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HBr}$
- 5) $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$
- 6) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{O}$
- 7) $2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2$
- 8) $\text{BaS}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6 + \text{BaSO}_4$
- 9) $\text{BaS}_2\text{O}_6 = \text{BaSO}_4 + \text{SO}_2$

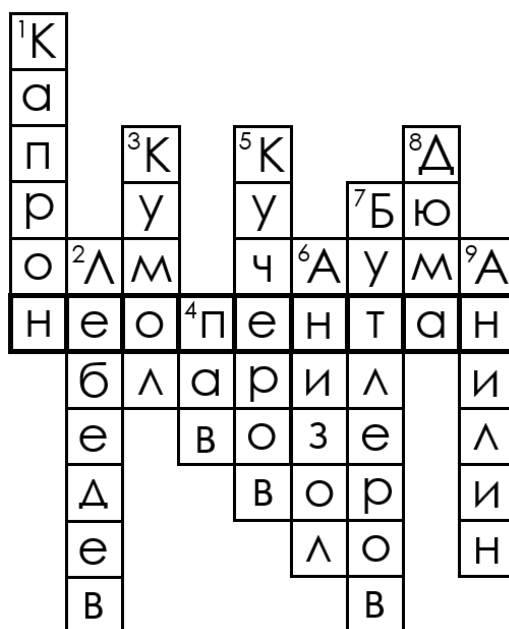
4.



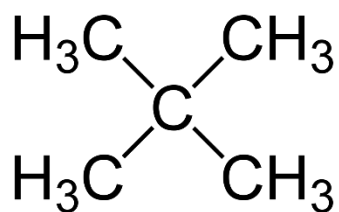
Задача 5.

1. Синтетический полимер, образующийся при полимеризации капролактама – это **капрон**.
2. Первооткрыватель реакции синтеза бутадиена путём каталитического пиролиза этанола – это Сергей Васильевич **Лебедев** – советский учёный-химик.
3. Продукт алкилирования бензола пропиленом – это **кумол** – важный углеводород, использующийся в промышленности для получения фенола и ацетона.
4. Аббревиатура, используемая для обозначения соединений, снижающих поверхностное натяжение на границе раздела фаз – это **ПАВ** (поверхностно-активные вещества).
5. Первооткрыватель реакции гидратации ацетилена в присутствии солей ртути(II) – это выдающийся русский химик Михаил Григорьевич **Кучеров**.
6. Метоксибензол – это **анизол** – метиловый эфир фенола, применяющийся как растворитель, а также для производства душистых веществ.
7. Разработчик теории строения органических соединений – Александр Михайлович **Бутлеров** – известный русский химик 19-го века.
8. Реакция **Дюма** – декарбоксилирование щелочных солей карбоновых кислот при нагревании их с твёрдой щёлочью.
9. Фениламин – это **анилин** – простейший ароматический амин, использующийся для производства красителей, полимеров и лекарственных препаратов.

(9 баллов)



Таким образом, в кроссворде зашифрован неопентан – разветвлённый предельный углеводород, имеющий следующую структурную формулу:



(1 балл)

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ
МУНИЦИПАЛЬНЫЙ ЭТАП
2022-2023 УЧЕБНЫЙ ГОД
11 КЛАСС

Критерии оценивания

Задача 1.

1. Установление структурных формул угарного и углекислого газа – *по 1 баллу (всего 2 балла).*
2. Уравнения реакций получения CO и CO₂ из HCOOH – *по 2 балла (всего 4 балла).*
3. Установление строения неизвестных веществ А, В, С, D, X, Y – *по 1 баллу (всего 6 баллов).*
4. Схема получения А из малоновой кислоты – *3 балла.*
5. Уравнения реакций получения В и С из гексагидроксibenзола – *по 2 балла (всего 4 балла).*
6. Уравнения реакций получения X и D и схема получения Y – *по 2 балла (всего 6 баллов).*

Итого 25 баллов

Задача 2.

1. Установление атомов А и Z – *по 2,5 балла (подтверждено расчетами), если не подтверждено расчетами – по 1 баллу (всего 5 баллов).*
2. Установление атомов X и Y – *по 1,5 балла (всего 3 балла).*
3. Написание ядерных реакций получения А и распада А – *по 2 балла (всего 6 баллов).*
4. Уравнения реакций с водой, кислородом, азотом и селеновой кислотой – *по 2 балла с коэффициентами, без коэффициентов – по 1 баллу (всего 8 баллов).*
5. Нахождение времени, необходимого на нагрев воды – *3 балла.*

Итого 25 баллов

Задача 3.

1. Установление структур соединений А, В, С, E, G – *по 2 балла (всего 10 баллов).*
2. Уравнения реакций образования С, E, G – *по 2 балла (всего 6 баллов).*
3. Определение брутто-формулы кубозоля синего – *4 балла.*

Итого 20 баллов

Задача 4.

1. За установление элемента X – 1 балл.
2. За установление металла Y - 0,5 балла, за подтверждающий расчет – 0,5 балла, за способ получения в промышленности – 0,5 балла. Итого за пункт – 1,5 балла.
3. За установление формул соединений А-Ж – по 1 баллу – 7 баллов.
За установление формул соединений З-И – по 0,5 балла – 3 балла.
За написание уравнений химических реакций – по 0,5 балла – 4,5 балла.
Итого за пункт – 14,5 баллов.
4. За правильное изображение структурных формул Д, Е, Ж – по 1 баллу – 3 балла.

Итого 20 баллов

Задача 5.

1. Установление слов 1-9 – *по 1 баллу (всего 9 баллов).*
2. За структурную формулу неопентана – *1 балл.*

Итого 10 баллов