50-я Всесибирская открытая олимпиада школьников

Первый отборочный этап 2011-2012 уч. года

Решения заданий по химии

11 класс

<u>Задание 1.</u> ***(автор Емельянов В.А.)***

1. «Элемент» - атом; «корпускула» - молекула; «тело» - вещество. «Тела», состоящие из «однородных корпускул», – простые вещества.

2. Исторически атом определяют как наименьшую химически неделимую часть химического элемента, являющуюся носителем его свойств. По современным представлениям, атом – электронейтральная система, состоящая из положительно заряженного ядра и окружающих его отрицательно заряженных электронов. Молекула – мельчайшая частица вещества, обладающая всеми его химическими свойствами. Вещество для физика – форма материи, обладающая массой покоя. Вещество для химика – некая физическая субстанция, имеющая специфический (обычно постоянный) состав и характеризующаяся специфическими физическими и химическими свойствами. Элемент – совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра.

3. Наиболее очевидные примеры простых веществ, содержащих разное количество атомов в молекуле: He – гелий; H_2 – водород; O_3 – озон; P_4 – белый фосфор; S_8 – кристаллическая сера. В качестве примеров сложных веществ подойдут молекулы любых реально существующих веществ.

Система оценивания:

1. Правильно указанные соответствующие термины по 1 б *1б*4 = 4 балла;*

2. Любые из предложенных в ответе определений или другие определения, верно передающие смысл термина до 1 б за каждое *1б*4 = 4 балла;*

3. Примеры молекул с разным числом атомов по 1 б (если число атомов повторяется, то за второй пример 0,5 б), названия веществ по 1 б *1б*6+1б*6 = 12 баллов;*

Всего ..... ***20 баллов***

<u>Задание 2.</u> ***(автор Емельянов В.А.)***

1. X – иод, **Y** – фиолетовый (фиалковый), **Z** – иодид калия. Иодиды, содержащиеся в золе водорослей, окислились концентрированной серной кислотой до элементарного иода, который переходит в газообразное состояние уже при температуре 185°C: $8NaI + 5H_2SO_4 \rightarrow 4I_2 + H_2S + 4Na_2SO_4$ (возможно также восстановление серной кислоты до сернистого газа: $2NaI + 2H_2SO_4 = I_2 + SO_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O$).

2. Объем раствора **Люголя** 97 мл. Концентрации: I_2 – 1/(254*0,097) = 0,0406 моль/л; KI – 2/(166*0,097) = 0,124 моль/л; вода – 97/(18*0,097) = 55,6 моль/л.

Объем раствора **Манделя** 94+3 = 97 мл. Концентрации: I_2 – 1/(254*0,097) = 0,0406 моль/л; KI – 2/(166*0,097) = 0,124 моль/л; глицерин ($HO-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH$) 94*1,261/(92*0,097) = 13,3 моль/л, вода – 3/(18*0,097) = 1,72 моль/л.

3. В щелочном растворе соды (за счет гидролиза) спирт дает галоформную реакцию с иодом:

$5I_2 + 7NaHCO_3 + C_2H_5OH = CHI_3 + 7NaI + 6H_2O + 8CO_2\uparrow$. Концентрация I_2 в **настойке** – 5/(254*0,1) = 0,197 моль/л, в **содо-солевом** растворе 0,197*0,3/200 = $2,96*10^{-4}$ моль/л. Иодоформа получается в 5 раз меньше и его концентрация составит $5,91*10^{-5}$ моль/л.

4. В развитых странах иодсодержащие препараты (иодид калия, иодокрахмал, иодат калия) добавляют в поваренную соль, таким образом, обеспечивая иодом практически каждое блюдо на Вашем обеденном столе.

5. Чистый иод почти нерастворим как в воде, так и в спирте, а иодид калия образует с иодом хорошо растворимые полииодидные комплексы: $KI + nI_2 = K[I(I_2)_n]$ (часто их изображают в упрощенном виде $K[I_3]$).

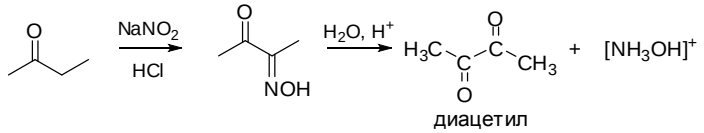
6. Магистра Джедаев, изображенного на портрете, зовут Йодо. Автор подумал, что кому-нибудь из Вас это послужит подсказкой названия зашифрованного элемента.

Система оценивания:

1. Расшифровка X, Y, Z по 1 б, уравнение реакции 1 б	*1б*4 = 4 балла;*
2. Концентрации всех компонентов по 1 б	*1б*7 = 7 баллов;*
Структурная формула глицерина 1 б	*1 балл;*
3. Уравнение реакции 1 б, название 1 б, концентрация 2 б	*1б+1б+2б = 4 балла;*
4. Добавление препаратов в поваренную соль 1 б	*1 балл;*
5. Увеличение растворимости 1 б, уравнение реакции 1 б	*1б*2 = 2 балла;*
6. Связь между именем Магистра и названием элемента 1 б	*1 балл.*
Всего	***20 баллов***

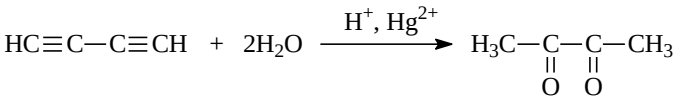
<u>Задание 3.</u> ***(авторы Морозов Д.А., Ильин М.А.)***

1. Ацетил – органический радикал $–CH_3CO$, входящий в состав уксусной кислоты. Числовая приставка «ди» указывает нам на «удвоение» этого радикала. Схема синтеза диацетила, использующая реакцию нитрозирования метилэтилкетона с последующим гидролизом (метод **А**):



.

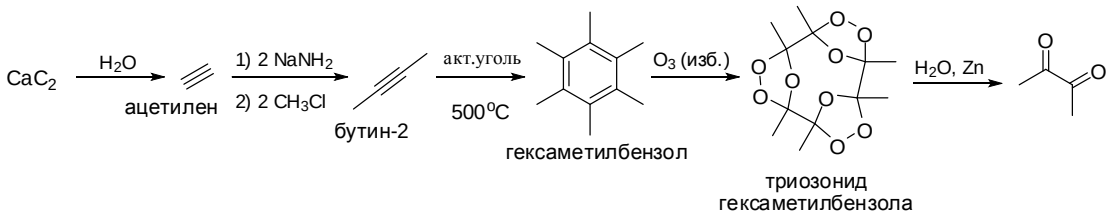
2. Уравнения реакций получения диацетила по методам **Б** и **В**:



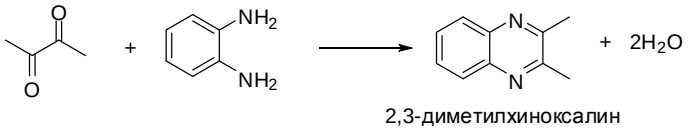
,

.

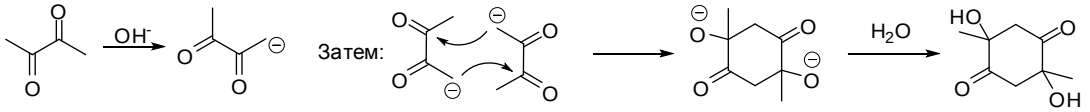
3.



4. Уравнение реакции диацетила с *орто*-фенилендиамином.

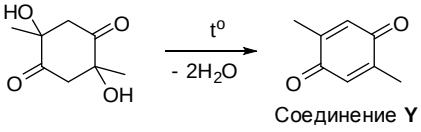


5-7. При обработке диацетила разбавленным водным раствором щелочи возможно протекание следующих процессов (конденсация альдольного типа):



.

В случае использования концентрированного раствора щелочи при нагревании происходит отщепление воды от альдоля **X** и образуется соединение **Y** (соединение кротонового типа):



.

Система оценивания:

*1. Структурные формулы «**?**» в схеме **А** и диацетила* ..... *1 б. × 2 = 2 балла*
*2. Уравнения реакций в схемах **Б** и **В*** ..... *2 б. × 2 = 4 балла*
*3. Структурные формулы органических продуктов, обозначенных «**?**» в схеме* .. *1 б. × 4 = 4 балла*
*Названия органических продуктов, обозначенных «**?**» в схеме* ..... *1 б. × 4 = 4 балла*
4. Уравнение реакции диацетила с орто-фенилендиамином ..... *2 балла*
*5. Структурная формула соединения **X*** ..... *1 балл*
*6. Механизм образования **X*** ..... *2 балла*
*7. Структурная формула соединения **Y*** ..... *1 балл*
Всего ..... ***20 баллов***

<u>Задание 4.</u> ***(автор Ильин М.А.)***

1. Сульфат меди(II) – $\mathbf{CuSO_4}$, карбонат натрия – $\mathbf{Na_2CO_3}$, хлорид железа(III) – $\mathbf{FeCl_3}$,

сульфид натрия – $\mathbf{Na_2S}$, хлорид аммония – $\mathbf{NH_4Cl}$, хлорид никеля – $\mathbf{NiCl_2}$,

нитрат алюминия – $\mathbf{Al(NO_3)_3}$, хромат калия – $\mathbf{K_2CrO_4}$.

2. Окраска водных растворов обусловлена присутствием в них следующих ионов: голубая – Cu^{2+}, коричневая – Fe^{3+}, зеленая – Ni^{2+}, желтая – CrO_4^{2-}. Остальные ионы не окрашивают водные растворы. Поэтому в пробирках **№1 – р-р K_2CrO_4, №4 – р-р $NiCl_2$, №5 – р-р $CuSO_4$, №7 – р-р $FeCl_3$.**

3. Составим таблицу, расположив по горизонтали вещества, которые нам нужно определить, а по вертикали – дополнительные реагенты. На пересечении каждого столбца и строки укажем явления, наблюдаемые при сливании этих растворов.

Анализируемые вещества		Na_2CO_3	$Al(NO_3)_3$	Na_2S	NH_4Cl
Изменения, происходящие при добавлении	**$AgNO_3$**	белый осадок	нет видимых изменений	черный осадок	белый творожистый осадок
	HNO_3	"вскипание" раствора (выделяется газ без запаха)	нет видимых изменений	появление запаха "тухлых яиц"	нет видимых изменений
	NaOH	нет видимых изменений	белый осадок, который исчезает при добавлении избытка NaOH	нет видимых изменений	появление запаха нашатырного спирта

Сопоставив полученную таблицу с результатами эксперимента, приходим к выводу, что в пробирках **№2 – р-р Na_2CO_3, №3 – р-р NH_4Cl, №6 – р-р Na_2S, №8 – р-р $Al(NO_3)_3$.**

4. 1) $Na_2CO_3 + 2AgNO_3 = Ag_2CO_3\downarrow + 2NaNO_3$; 2) $Na_2S + 2AgNO_3 = Ag_2S\downarrow + 2NaNO_3$;
3) $NH_4Cl + AgNO_3 = AgCl\downarrow + NH_4NO_3$; 4) $Na_2CO_3 + 2HNO_3 = 2NaNO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$;
5) $Na_2S + 2HNO_3 = H_2S\uparrow + 2NaNO_3$; 6) $Al(NO_3)_3 + 3NaOH = Al(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3$;
7) $Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4]$ или $Al(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Al(OH)_6]$;
8) $NH_4Cl + NaOH = NH_3\uparrow + H_2O + NaCl$.

5. а) $3Na_2CO_3 + 2FeCl_3 + 3H_2O = 6NaCl + 2Fe(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow$;
б) $3Na_2S + 2Al(NO_3)_3 + 6H_2O = 6NaNO_3 + 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$;
в) $Na_2S + CuSO_4 = Na_2SO_4 + CuS\downarrow$;
$2K_2CrO_4 + 2HNO_3 = K_2Cr_2O_7 + 2KNO_3 + H_2O$.

Система оценивания:

1. Формулы солей по 0,5 б	*0,5б*8 = 4 балла;*
2. Соотнесение солей по цвету по 0,5 б	*0,5б*4 = 2 балла;*
3. Соотнесение солей по признакам реакций по 0,5 б	*0,5б*4 = 2 балла;*
4. Уравнения реакций по 1 б	*1б*8 = 8 баллов;*
5. Уравнения реакций по 1 б	*1б*4 = 4 балла;*
Всего	***20 баллов***

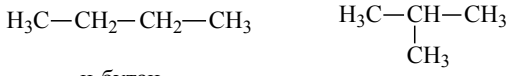
<u>Задание 5.</u> ***(автор Ильин М.А.).***

1. Поскольку относительная плотность алкана **А** (C_nH_{2n+2}) по воздуху не превышает 3, следовательно его молярная масса $3 \cdot 29 \le 87$ г/моль, т.е. $12n + 2n + 2 \le 87$, $n \le 6$. При обработке монохлорпроизводных алканов **Б₁** и **Б₂** спиртовым раствором щелочей образуется алкен **В** с тем же количеством атомов углерода, что и исходный алкан **А**. После кислотно-катализируемой гидратации **В** превращается в спирт **Г**, формулу которого можно записать $C_nH_{2n+1}OH$ или $C_nH_{2n+2}O$. Тогда, зная содержание кислорода в спирте **Г**, найдем значение *n*:

$$\omega(O) = \frac{16{,}0}{12{,}0n + 1{,}01(2n+2) + 16{,}0} = 0{,}216 \quad \Rightarrow \quad n = 4,$$

т.е. молекулярная формула **А** – C_4H_{10}.

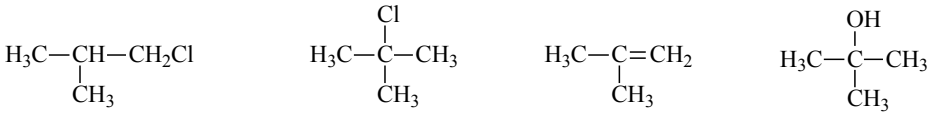
2. Существует два изомерных алкана состава C_4H_{10}: *н*-бутан и изобутан (метилпропан).



н-бутан метилпропан

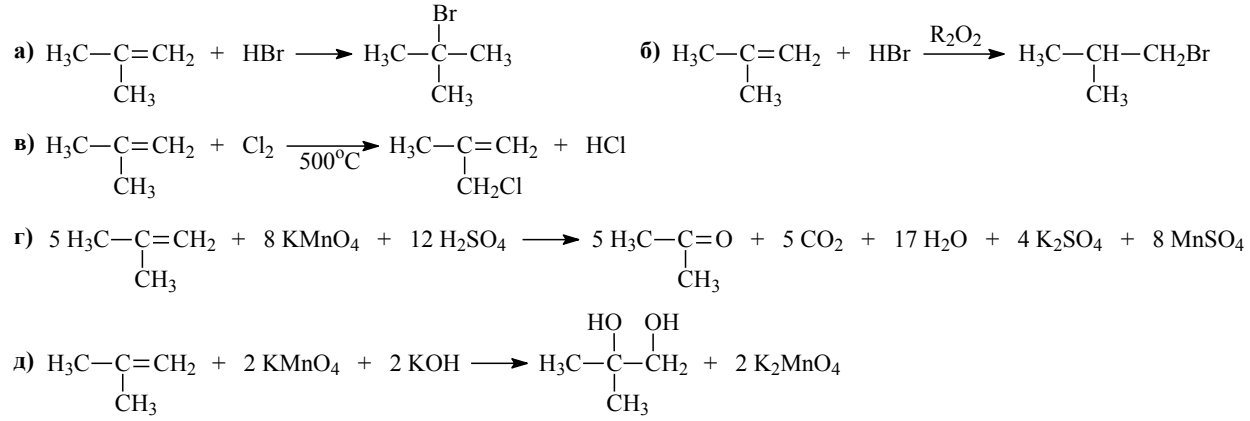
При хлорировании обоих этих алканов образуется по два монохлорпроизводных, однако при обработке спиртовым раствором щелочей лишь монохлорпроизводные изобутана дают один алкен (метилпропен), т.е. **А** – метилпропан (изобутан).

3. Структурные формулы и названия соединений **Б₁**, **Б₂**, **В** и **Г**:



Б₁ (или **Б₂**) 1-хлорметилпропан; **Б₂** (или **Б₁**) 2-хлорметилпропан; **В** метилпропен; **Г** 2-метилпропанол-2 (трет-бутанол)

4. Уравнения реакций метилпропена с перечисленными веществами:



а) $H_3C-C(CH_3)=CH_2 + HBr \longrightarrow H_3C-C(Br)(CH_3)-CH_3$

б) $H_3C-C(CH_3)=CH_2 + HBr \xrightarrow{R_2O_2} H_3C-CH(CH_3)-CH_2Br$

в) $H_3C-C(CH_3)=CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{500^oC} H_3C-C(CH_2Cl)=CH_2 + HCl$

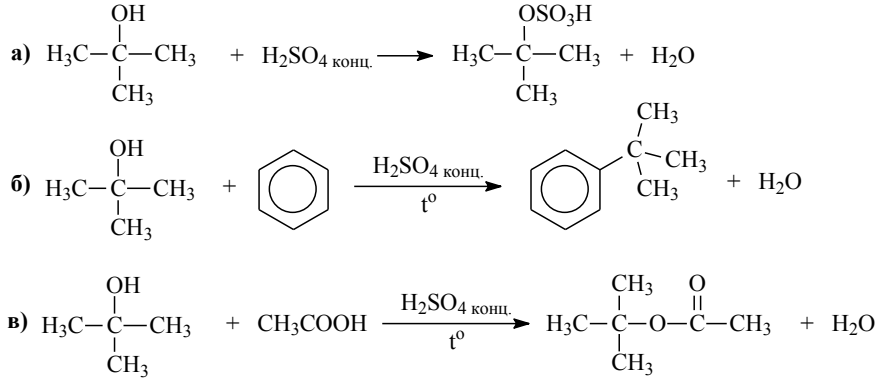
г) $5\,H_3C-C(CH_3)=CH_2 + 8\,KMnO_4 + 12\,H_2SO_4 \longrightarrow 5\,H_3C-C(CH_3)=O + 5\,CO_2 + 17\,H_2O + 4\,K_2SO_4 + 8\,MnSO_4$

д) $H_3C-C(CH_3)=CH_2 + 2\,KMnO_4 + 2\,KOH \longrightarrow H_3C-C(CH_3)(OH)-CH_2(OH) + 2\,K_2MnO_4$

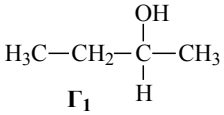
5. Из изомерных метилпропену алкенов в виде геометрических изомеров существует бутен-2:

цис-бутен-2 *транс*-бутен-2

6. Уравнения реакций трет-бутанола с перечисленными веществами:



7. Условием, достаточным для существования у органического соединения пары оптических изомеров (энантиомеров), является наличие асимметрического (хирального) атома углерода – атома углерода с четырьмя различными заместителями. В молекуле бутанола-2 (соединение **Г₁**), изомерного трет-бутанолу (соединению **Г**) присутствует асимметрический атом С.



Г₁
бутанол-2

Система оценивания:

*1. Молекулярная формула **А** (с расчетами и рассуждениями)* ..... *2 балла*
*2. Структурные формулы изомеров углеводорода **А*** ..... *0,5 б. × 2 = 1 балл*
Названия изомеров ..... *0,5 б. × 2 = 1 балл*
*Выбор структуры углеводорода **А*** ..... *1 балл*
*3. Структурные формулы **Б₁, Б₂, В** и **Г*** ..... *0,5 б. × 4 = 2 балла*
*Названия **Б₁, Б₂, В** и **Г*** ..... *0,5 б. × 4 = 2 балла*
*4. Уравнения реакций **а-д** для соединения **В*** ..... *1 б. × 5 = 5 баллов*
5. Структурные формулы геометрических изомеров ..... *0,5 б. × 2 = 1 балл*
Названия геометрических изомеров ..... *0,5 б. × 2 = 1 балл*
*6. Уравнения реакций **а-в** для соединения **Г*** ..... *1 б. × 3 = 3 балла*
*7. Структурная формула изомера **Г₁*** ..... *0,5 балла*
*Название изомера **Г₁*** ..... *0,5 балла*
Всего ..... ***20 баллов***