

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ  
ПО ХИМИИ. 2018–2019 уч. г.  
ШКОЛЬНЫЙ ЭТАП. 11 КЛАСС

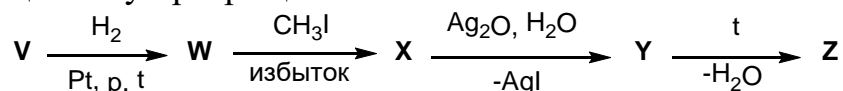
**Задания, ответы и критерии оценивания**

**Задача 1. Минеральный краситель**

Зелёный оксид **А**, применявшийся как минеральный краситель, сплавили с гидроксидом калия и калийной селитрой, при этом получили жёлтое соединение **Б**. Соединение **Б** поместили в воду. К полученному раствору добавили серную кислоту, при этом окраска раствора изменилась из-за образования вещества **В**. В полученный подкисленный раствор поместили несколько гранул цинка. Со временем окраска раствора стала зелёной из-за образования вещества **Г**. При добавлении к **Г** водного раствора аммиака выпадает окрашенный осадок **Д**, прокаливание которого даёт оксид **А**. Определите вещества **А–Д** и приведите уравнения упомянутых реакций.

**Задача 2. Органическое основание**

Соединение **V** содержащее 17,72 % азота (по массе) широко применяется в органической химии в качестве основания. Соединение **V** было вовлечено в следующую цепочку превращений:



Определите структуры веществ **V–Z**, если известно, что вещество **Z** обесцвечивает бромную воду.

**Задача 3. Левые части**

Восстановите левые части уравнений химических реакций. Реагентами могут быть неорганические и органические вещества.

- 1) ... + ... + ... =  $3\text{CuCl}_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
- 2) ... + ... + ... =  $\text{Cu}_2\text{O}\downarrow + \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Na} + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 3) ... =  $\text{Cu} + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 4) ... + ... =  $2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 5) ... + ... + ... =  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3\downarrow + 2\text{NaHCO}_3 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4$

#### Задача 4. Гидролиз дипептида

Природный дипептид массой 17,4 г подвергли полному гидролизу раствором щёлочи ( $\omega(\text{NaOH}) = 12\%$ ;  $\rho = 1,2 \text{ г/мл}$ ). Из продуктов реакции выделили 13,9 г соли оптически активной аминокислоты А, массовая доля натрия в которой равна 16,55 %.

1. Установите состав дипептида.
2. Приведите уравнение реакции взаимодействия данного пептида с разбавленным раствором соляной кислоты.
3. Приведите уравнение реакции щелочного гидролиза данного дипептида.
4. Вычислите объём раствора щёлочи, необходимый для полного гидролиза данного дипептида.
5. Приведите проекционные формулы стереоизомеров оптически активной аминокислоты.

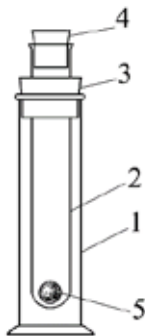
#### Задача 5. Идентификация анестетика

Органическое соединение **X**, широко используемое в качестве местного анестезирующего средства, содержит 65,46 % углерода, 6,67 % водорода, 19,39 % кислорода и 8,48 % азота по массе. При гидролизе **X** в солянокислом растворе образуются спирт и соль **I** с массовой долей азота 8,07 %. При щелочном гидролизе **X** раствором гидроксида натрия образуются тот же спирт и соль **II** с массовой долей азота 8,80 %.

1. Определите молекулярную и структурную формулу соединения **X**, учитывая, что оно содержит бензольное кольцо и два заместителя в *para*-положении.
2. Приведите уравнения реакций кислотного и щелочного гидролиза **X**.

### Задача 6. Неполное сгорание

Стеклянный толстостенный цилиндр (на рисунке показан цифрой 1) заполнили газом **A**. Это простое вещество, газ желто-зелёного цвета с резким запахом. Затем внутри цилиндра закрепили пробирку (2) с помощью пробки (3). Пробирка (2) предварительно была заполнена газом **B** — углеводородом, относительная плотность которого по воздуху немного меньше 1. Сосуды подобраны таким образом, что объёмы газов **A** и **B** равны. В пробирке (2) находился свинцовый шарик (5).



Прибор резко встряхнули, свинцовый шарик (5) пробил дно пробирки (2), и газы вступили в химическую реакцию. При этом наблюдалась яркая вспышка и образование большого количества копоти (сажи), которая осела на внутренних стенках. Газы **A** и **B** прореагировали полностью. Затем цилиндр перевернули вверх дном и опустили в кристаллизатор с водой. После того как вынули пробку (4), вода заполнила полностью весь объём прибора.

1. Определите газы **A** и **B**, ответ обоснуйте, приведите уравнение реакции между этими веществами.
2. Почему прибор заполняется водой из кристаллизатора при открывании пробки (4)?
3. Сравните давление газов (не изменится, увеличится или уменьшится) в приборе до и после реакции между **A** и **B**. Учтите, что измерения давления проводили при одной и той же температуре. Ответ поясните.
4. Прибор дважды взвесили, сначала до опыта, а затем после реакции между **A** и **B**. Изменится ли его масса? Можно ли данный опыт демонстрировать в качестве иллюстрации закона сохранения массы веществ? Объясните.

### Решения и система оценивания

В итоговую оценку из 6 задач засчитываются 5 решений, за которые участник набрал наибольшие баллы, то есть одна из задач с наименьшим баллом не учитывается.

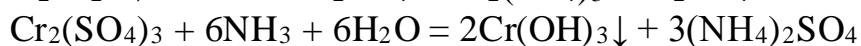
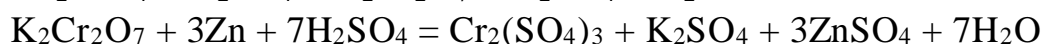
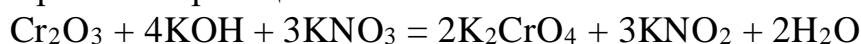
#### Задача 1. Минеральный краситель

Решение:

А –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Б –  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , В –  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , Г –  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , Д –  $\text{Cr}(\text{OH})_3$

5 баллов (по 1 баллу за каждое вещество)

Уравнения реакций:



5 баллов (по 1 баллу за каждое уравнение реакции)

**Итого 10 баллов**

#### Задача 2. Органическое основание

Решение:

Из массовой доли азота находим  $M(\text{V}) = 14 / 0,1772 = 79$  г/моль, что соответствует брутто-формуле  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . Под данную брутто-формулу подходит пиридин, популярное органическое основание. На первой стадии пиридин гидрируют до пиперидина. Затем пиперидин алкилируют избытком метил-иодида до четвертичной аммонийной соли. С помощью влажного оксида серебра (I) проводят обмен иодид-аниона на гидроксид-анион. На финальной стадии происходит отщепление по Гофману с образованием непредельного третичного амина.

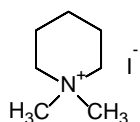
Структуры веществ:



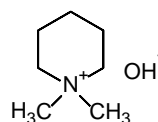
V



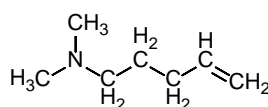
W



X



Y



Z

по 2 балла за структуру

**Итого 10 баллов**

### Задача 3. Левые части

#### Решение:

- 1)  $3\text{Cu} + 2\text{HNO}_3 + 6\text{HCl} = 3\text{CuCl}_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
- 2)  $2\text{CuSO}_4 + 5\text{NaOH} + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = \text{Cu}_2\text{O}\downarrow + \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Na} + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 3)  $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Cu} + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 4)  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3\downarrow + 4\text{CH}_3\text{COOH} = 2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 5)  $2\text{CuSO}_4 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3\downarrow + 2\text{NaHCO}_3 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4$

каждое уравнение – 2 балла  
(если правильные реагенты, но не уравнено – 1 балл)

**Итого 10 баллов**

### Задача 4. Гидролиз дипептида

#### Решение:

1. Массовая доля натрия в одной из двух солей (допустим, соль аминокислоты ANa) равна 16,55%.  $\omega(\text{Na}) = 0,1655 = 23 / M(\text{ANa})$ , следовательно,  $M(\text{ANa}) = 139$  г/моль.

Молярную массу радикала ( $R_A$ ), входящего в состав этой соли, можно вычислить по разности  $M(\text{ANa})$  и молярной массе фрагмента, характеризующего большинство природных аминокислот:

$$M(R_A) = 139 - [(M(\text{NH}_2) + M(\text{CH}) + M(\text{COONa}))] = 43 \text{ г/моль.}$$

Это значение соответствует молярной массе радикала  $\text{C}_3\text{H}_7$ . Из аминокислот с таким радикалом природной может быть только 2-амино-3-метилбутановая кислота (валин).

Количество вещества валина:  $n(\text{вал.}) = n(\text{соли}) = 13,9 / 139 = 0,1$  моль.  
Количество вещества дипептида равно количеству вещества любой аминокислоты, входящей в его состав:

$n(\text{дипептида}) = n(\text{вал.})$ ; следовательно,  $M(\text{дипептида}) = 17,4 / 0,1 = 174$  г/моль.

Молярную массу радикала второй аминокислоты Б, входящей в состав дипептида, можно рассчитать по разности молярной массы дипептида и фрагмента, состав которого известен:

$$M(R_B) = M(\text{дипептида}) - [M(\text{NH}_2) + M(\text{CH}) + M(\text{CONH}) + M(\text{CH}) + M(\text{COOH}) + M(\text{C}_3\text{H}_7)] = 1 \text{ г/моль.}$$

Аминокислота Б – аминоксусная кислота (глицин).

Возможное строение искомого дипептида: **валилглицин** или **глицилвалин**.

**6 баллов**

2. При взаимодействии пептидов с растворами кислот без нагревания происходит только реакция солеобразования:



**1 балл**

3. При щелочном гидролизе, который протекает при обязательном нагревании, происходит гидролиз пептидной связи и солеобразование:



**1 балл**

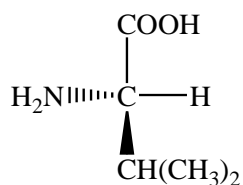
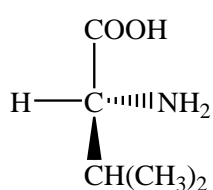
4. Согласно уравнению реакции щелочного гидролиза,

$n(\text{NaOH}) = 2n(\text{дипептида}) = 0,2$  моль, следовательно,

$$V(\text{NaOH p-p}) = \frac{0,2 \times 40}{0,12 \times 1,2} = 55,6 \text{ мл.}$$

**1 балл**

5. Оптической активностью обладает валин, но не глицин, у которого нет асимметричного атома углерода.



**1 балл**

**Итого 10 баллов**

### Задача 5. Идентификация анестетика

Решение:

$$1. n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{N}) : n(\text{O}) = \frac{65,45}{12} : \frac{6,67}{1} : \frac{8,48}{14} : \frac{19,39}{16} = 9 : 11 : 1 : 2.$$

Молекулярная формула соединения: X – C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>.

**2 балла**

Кислотный и щелочной гидролиз характерен для сложных эфиров. Образование соли при кислотном гидролизе возможно при наличии в соединении аминогруппы. При щелочном гидролизе соль образуется при нейтрализации кислоты, выделяющейся при гидролизе сложного эфира. Молярная масса соли(I), образующейся при кислотном гидролизе:

$$M(\text{I}) = \frac{14}{0,0807} = 173,5 \text{ г/моль}$$

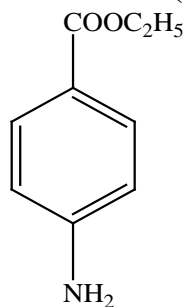
**1 балл**

Молярная масса соли(II), образующейся при щелочном гидролизе:

$$M(\text{II}) = \frac{14}{0,0880} = 159 \text{ г/моль}$$

**1 балл**

Молярной массе 159 г/моль соответствует натриевая соль аминокислоты: она содержит две функциональные группы: карбоксильную, для которой характерна реакция этерификации, и аминогруппу, дающую реакцию солеобразования с кислотами. Молярной массе 173,5 г/моль соответствует гидрохлорид аминокислоты. Взаимное расположение функциональных групп указано в условии. В соединении X 9 атомов углерода, а в аминокислоте – 7, следовательно, соединение X – этиловый эфир *n*-аминобензойной кислоты (анестезин):



**4 балла**

2. Уравнения реакций:



**Итого 10 баллов**

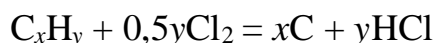
### Задача 6. Неполное сгорание

#### Решение:

1. Из описания следует, что газ **A** — хлор.

**1 балл**

Учитывая, что **A** и **B** прореагировали полностью, а в результате реакции образовалось только одно газообразное вещество, хорошо растворимое в воде, можно составить уравнение:



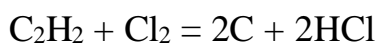
Так как объёмы реагирующих газов были одинаковыми, получаем:

$$1 = 0,5y$$

$$y = 2$$

Ацетилен  $C_2H_2$  — единственный углеводород легче воздуха, содержащий два атома водорода в молекуле.

**3 балла**



**2 балла**

2. Единственным газообразным продуктом, образующимся в процессе реакции, является хлороводород, который очень хорошо растворяется в воде. Поэтому вода из кристаллизатора полностью заполнила весь объём прибора при открывании пробки (4).

**1 балл**

3. Из уравнения реакции, приведённого в ответе на первый вопрос, видно, что количество газообразных веществ в результате реакции не изменяется. Сажа — твёрдое вещество. Поэтому давление газов в приборе до и после реакции не изменится.

**2 балла**

4. Масса прибора не изменится, если в процессе опыта не нарушится его герметичность. Таким образом, данный опыт может быть проведён для иллюстрации закона сохранения массы веществ.

**1 балл**

**Итого 10 баллов**