



ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ
ПО ХИМИИ 2019–2020 уч. г.
МУНИЦИПАЛЬНЫЙ ЭТАП
11 КЛАСС

Общие указания: если в задаче требуются расчёты, они обязательно должны быть приведены в решении. Ответ, приведённый без расчётов или иного обоснования, не засчитывается.

Задание 1. «Угадайка»

Некоторое вещество состоит из двух элементов, **А** и **Б** (90,3 % по массе). При взаимодействии данного вещества с разбавленной серной кислотой образуется слабая одноосновная кислота, в которой элемент **Б** образует многоатомный анион, а массовая доля водорода равна 2,33%. Данная кислота является сильным окислителем и в смеси с концентрированной соляной кислотой растворяет золото.

Определите формулы всех неизвестных веществ и напишите уравнения всех упомянутых реакций.

Задание 2. Молекула из космоса

В центре Млечного пути в огромном газопылевом облаке были обнаружены сложные органические молекулы. Эта находка может иметь большое значение для изучения проблемы синтеза пребиотических молекул в космическом пространстве.

В одном из обнаруженных соединений **X** массовая доля углерода составляет 40,0 %, водорода – 6,67 %, кислорода – 53,33 %. При взаимодействии 1,2 г **X** с натрием выделяется 224 мл (н. у.) водорода. Если соединение **X** такой же массы восстановить алюмогидридом лития, то полученное вещество при взаимодействии с натрием выделяет вдвое больший объём водорода.

1. Установите молекулярную формулу соединения **X**, учитывая, что 3,0 г паров этого соединения занимают объём 1,12 л (в пересчёте на нормальные условия).

2. Определите строение соединения **X**, считая, что все реакции, описанные в задании, идут количественно.

3. Напишите уравнения реакций восстановления соединения **X** и взаимодействия его, а также продукта его гидрирования с натрием.

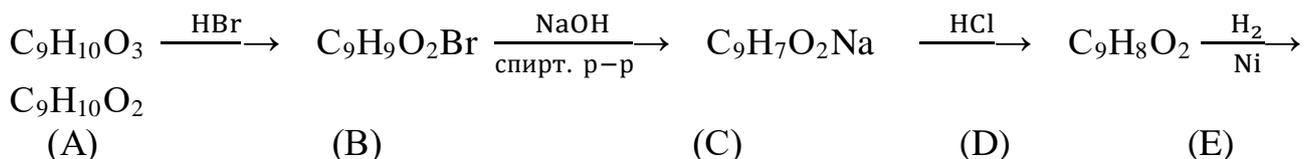
4. Приведите систематическое и тривиальные названия соединения **X** и определите, к какому классу оно принадлежит.

5. Соединение **X** в кристаллическом состоянии существует в состоянии димера, который при растворении в воде распадается на мономерные соединения. Приведите уравнение реакции образования димера и определите, к какому классу он относится.

6. Предшественником каких биологически активных соединений может быть соединение **X**?

Задание 3. Троповая кислота и её превращения

Троповая кислота $C_9H_{10}O_3$ является структурным компонентом атропина – растительного алкалоида, содержащегося в растениях семейства паслёновых: белене, белладонне, дурмане и др. Это соединение окисляется до бензойной кислоты под действием оксида хрома(VI) в присутствии серной кислоты (других органических продуктов не образуется). Троповая кислота превращается в гидратроповую (E) по следующей схеме:



На промежуточной стадии этого превращения образуется атроповая кислота (D).

1. Установите строение троповой, атроповой и гидратроповой кислот, дайте обоснование.
2. Приведите названия троповой, атроповой и гидратроповой кислот, используя правила систематической номенклатуры.
3. Напишите уравнение реакции окисления троповой кислоты оксидом хрома(VI) в присутствии серной кислоты.
4. Являются ли троповая, атроповая и гидратроповая кислоты оптически активными?

Задание 4. Белый порошок

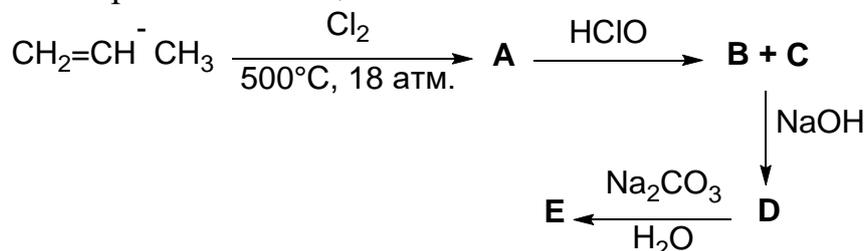
Белый кристаллический порошок вещества **A** хорошо растворяется в воде. Получают вещество **A** путём взаимодействия гидроксида натрия с бесцветным газом **B** при повышенном давлении (*реакция 1*). При нагревании вещества **A** с гидроксидом натрия образуются вещество **B** и бесцветный газ **Г**, нерастворимый в воде (*реакция 2*). При электролизе водного раствора вещества **A** выделяются газы **Г** и **Д** (*реакция 3*). Газ **Д** может быть также получен при взаимодействии вещества **B** с серной кислотой (*реакция 4*).

Определите неизвестные вещества **A–Д** и приведите уравнения упомянутых реакций.

Для *реакции 3* приведите уравнения катодного и анодного процессов.

Задание 5. Получение вязкой жидкости

Ниже представлена схема синтеза вязкой жидкости **E**, которая находит широкое применение в пищевой и фармацевтической промышленности, а также в синтезе взрывчатых веществ.



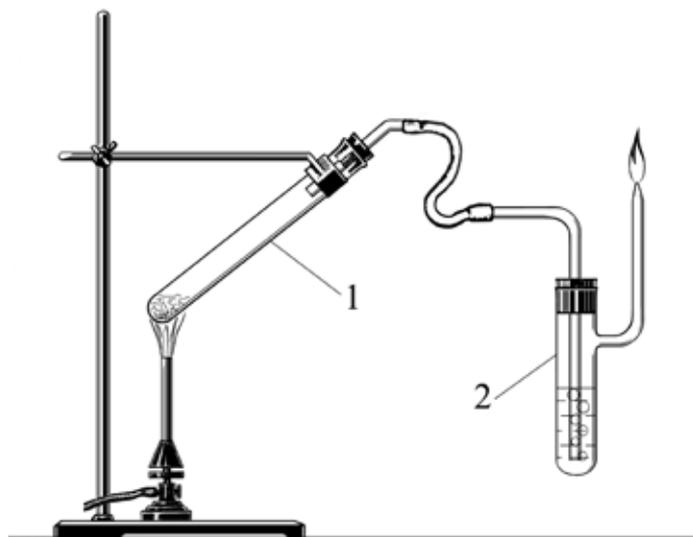
Вещества **B** и **C** – изомеры.

1. Изобразите структурные формулы веществ **A–E**.
2. Вещества **B** и **D** являются хиральными. Изобразите пространственные структуры оптических изомеров **B** и **D**.
3. Какое взрывчатое вещество получают из **E**? Приведите его название и структурную формулу.

Задание 6. Гомологи с разными свойствами

Вещества **A**, **B** и **C** – ближайšie гомологи, кристаллические бесцветные органические соединения. Для исследования их свойств провели следующие эксперименты.

Безводное вещество **A** поместили в пробирку (на рис. показана цифрой (1)) и сильно нагрели. Газообразные продукты реакции пропускали в пробирку (2) с баритовой водой (раствором гидроксида бария). В пробирке наблюдали образование осадка белого цвета. Газ, не вступающий в реакцию с баритовой водой, подожгли у конца газоотводной трубки. Он горел красивым голубым пламенем. На холодных стенках пробирки (1) сконденсировались капельки жидкости **X** без цвета и без запаха. Весь опыт проводили в вытяжном шкафу.



Вещество **В** поместили в аналогичный прибор и нагрели. Газообразный продукт реакции вызывал помутнение баритовой воды в пробирке (2). Газов, не реагирующих с баритовой водой, не выделялось. В пробирке (1) образовалась жидкость **У** без цвета, но с резким запахом.

При нагревании вещества **С** образуются пары вещества **З**, которые конденсируются в виде бесцветных кристаллов на холодных стенках пробирки и газоотводной трубки. Выделение газообразных продуктов реакции не наблюдается.

Некоторые данные о составе веществ приведены в таблице ниже.

Вещество	Массовая доля углерода, %	Массовая доля водорода, %	Вещество	Массовая доля углерода, %	Массовая доля водорода, %
А	26,67	2,22	Х	0	11,11
В	34,62	3,85	У	40,0	6,67
С	40,68	5,08	З	48,0	4,0

1. Определите вещества **А**, **В** и **С**, составьте их структурные формулы. Ответ подтвердите расчётом.
2. Составьте уравнения реакций, которые протекают при нагревании веществ **А**, **В** и **С**, объясните явления, наблюдаемые при проведении опытов, описанных выше.
3. Составьте структурную формулу четвёртого гомолога веществ **А–С**. Какие изменения будут наблюдаться при его нагревании? Ответ подтвердите уравнением химической реакции.

Решения и критерии оценивания олимпиадных заданий

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.

Задание 1. «Угадайка»

Решение:

Кислота одноосновная и имеет общую формулу HБ_n .

$$M(\text{HБ}_n) = 1 / 0,0233 = 43 \text{ г/моль.}$$

При $n = 3$, $M(\text{Б}) = 14$ г/моль, элемент **Б** – азот N.

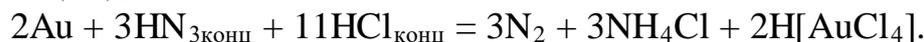
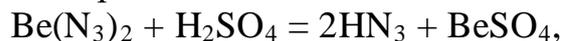
Формула одноосновной кислоты – HN_3 , это – азотистоводородная кислота.

Формулу исходного вещества можно записать в виде $\text{A}(\text{N}_3)_x$.

$$w(\text{N}) = 0,903 = 42x / (M(\text{A}) + 42x),$$

$M(\text{A}) = 4,5x$. При $x = 2$, $M(\text{A}) = 9$ г/моль, это – Be (элемент **A**). Неизвестное вещество – азид бериллия $\text{Be}(\text{N}_3)_2$.

Уравнения реакций:



Критерии оценивания:

Определение двух элементов и двух веществ – по 1,5 балла, всего **6 баллов**

Каждое уравнение – по 2 балла, всего **4 балла**

Всего за задачу – 10 баллов

Задание 2. Молекула из космоса

Решение:

1. Пусть формула соединения X – $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$;

$$x : y : z = (40 / 12) : (6,67 / 1) : (53,33 : 16) = 1 : 2 : 1.$$

Простейшая формула X – CH_2O .

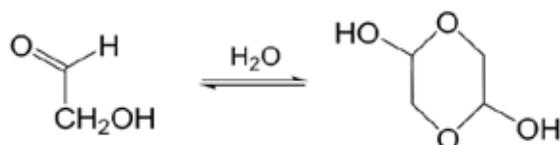
$n(\text{X}) = 1,12 / 22,4 = 0,05$ моль. $M(\text{X}) = 3,0 / 0,05 = 60$ г/моль. $M(\text{CH}_2\text{O}) = 30$ г/моль, следовательно, истинная формула X – $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, что соответствует рассчитанной молярной массе X.

2–4. Существует несколько изомеров соединения $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Наиболее известными среди них являются уксусная кислота CH_3COOH , гликолевый альдегид HOCH_2CHO , метилформиат HCOOCH_3 . Только два первых из них реагируют с натрием, выделяя при этом одинаковые количества вещества водорода. При восстановлении алюмогидридом лития уксусная кислота превращается в этанол, а восстановление гликолевого альдегида приводит к образованию этиленгликоля. Этиленгликоль имеет два активных атома водорода, поэтому при взаимодействии с натрием образуется вдвое больший

объём водорода по сравнению с гликолевым альдегидом. Следовательно, под описание вещества X, данное в задаче, подходит только гликолевый альдегид (систематическое название – гидроксиэтаналь), соединение относится к классу гидроксальдегидов.



5. Альдегиды легко вступают в реакцию со спиртами с образованием полуацеталей и ацеталей. В гликолевом альдегиде есть и альдегидная, и спиртовая функциональные группы. Их внутримолекулярное взаимодействие затруднено за счёт образования неустойчивого трёхчленного цикла, а при его димеризации альдегидная группа одной молекулы реагирует со спиртовой группой другой молекулы, при этом образуется шестичленный цикл. Димер принадлежит к классу полуацеталей. В водном растворе он неустойчив, поэтому димерная форма в растворе распадается на два мономера.



6. В клетке гликольальдегид является предшественником в биосинтезе глицина. При альдольной конденсации гликолевого альдегида могут быть получены углеводы.

Критерии оценивания:

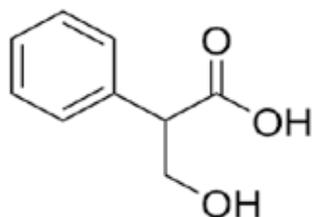
- | | |
|--|-----------|
| 1. Определение молекулярной формулы X | 2 балла |
| 2. Установление структуры X с обоснованием ответа | 2 балла |
| 3. Уравнения реакций восстановления соединения X и взаимодействия его, а также продукта его гидрирования с натрием | 1,5 балла |
| 4. Систематическое и тривиальное названия X – по 0,5 балла, всего | 1 балл |
| класс органических соединений | 0,5 балла |
| 5. Уравнение реакции образования димера | 1 балл |
| (за идею о водородных связях – 0,5 балла), | |
| класс соединений | 1 балл |
| 6. За любое из указанных биологически активных соединений | 1 балл |
| Всего за задачу – 10 баллов | |

Задание 3. Троповая кислота и её превращения

Решение:

Соединение $C_9H_{10}O_3$ окисляется до бензойной кислоты, это указывает на то, что троповая кислота является ароматической монокарбоновой кислотой. Заместитель в бензольном кольце троповой кислоты имеет три атома углерода, один из которых принадлежит карбоксильной группе. Из трёх атомов кислорода в соединении $C_9H_{10}O_3$ два входят в состав карбоксила, а третий принадлежит спиртовому гидроксилу, так как троповая кислота при взаимодействии с бромоводородом образует бромпроизводное (В), что невозможно в случае наличия в соединении фенольного гидроксила. При воздействии на это бромпроизводное спиртового раствора щелочи происходит дегидрогалогенирование и образуется соль ненасыщенной кислоты (С). Следовательно, спиртовой гидроксил находится в β -положении по отношению к карбоксильной группе, так как именно β -гидроксикислоты при нагревании отщепляют воду и образуют ненасыщенные соединения.

Учитывая эти рассуждения, можно заключить, что троповая кислота имеет структуру:



Систематическое название: 3-гидрокси-2-фенилпропановая кислота.

Уравнение реакции окисления троповой кислоты оксидом хрома(VI) в присутствии серной кислоты:

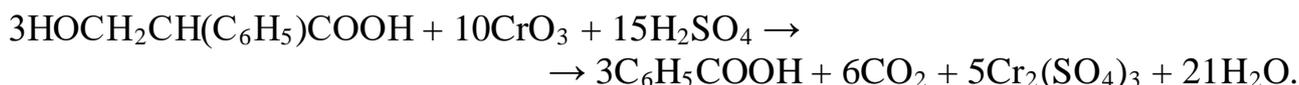
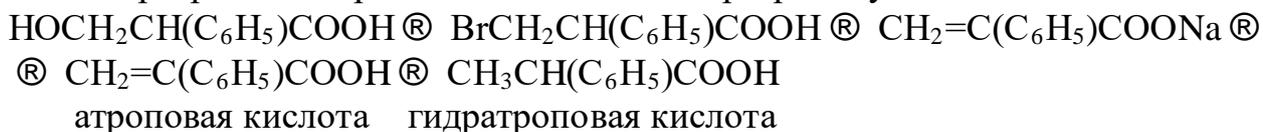
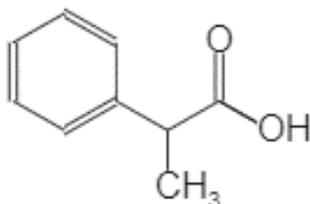


Схема превращения троповой кислоты в гидратроповую:

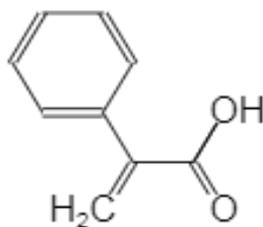


Структурная формула гидратроповой кислоты:



Систематическое название: 2-фенилпропановая кислота.

Структурная формула атроповой кислоты:



Систематическое название: 2-фенилпропеновая кислота.

В троповой и гидратроповой кислотах есть асимметрический атом углерода, следовательно, молекулы этих соединений хиральны и имеют оптические изомеры. Молекула атроповой кислоты ахиральна и не имеет оптических изомеров.

Критерии оценивания:

- | | |
|---|-----------------------------------|
| 1. Структуры трёх кислот – по 2 балла, всего | 6 баллов |
| 2. Систематические названия – по 0,5 балла, всего | 1,5 балла |
| 3. Уравнение реакции окисления троповой кислоты | 1 балл |
| 4. Определение хиральности кислот | $3 \times 0,5 =$ 1,5 балла |
| Всего за задачу – 10 баллов | |

Задание 4. Белый порошок

Решение:

Поскольку вещество **А** получается при взаимодействии газа **Б** с гидроксидом натрия, логично предположить, что вещество **А** представляет собой натриевую соль. Следовательно, при электролизе водного раствора **А** будет выделяться водород, который и является бесцветным нерастворимым в воде газом **Г**. Таким образом, при нагревании **А** с гидроксидом натрия выделяется водород, что возможно при реакции Дюма с формиатом натрия.

А – HCOONa

Б – CO

В – Na_2CO_3

Г – H_2

Д – CO_2

Уравнения реакций:



Катодный процесс: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$

Анодный процесс: $2\text{HCOO}^- - 2\text{e} = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{CO}_2 \uparrow$



Критерии оценивания:

Определение веществ А–Д – по 1 баллу, всего

5 баллов

Уравнения реакций 1–4 – по 1 баллу, всего

4 балла

Неверно уравненные реакции оцениваются половиной баллов.

Уравнения электродных процессов – по 0,5 балла, всего

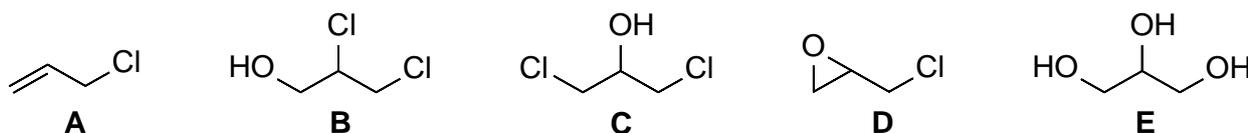
1 балл

Всего за задачу – 10 баллов

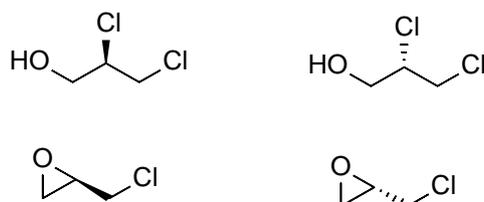
Задание 5. Получение вязкой жидкости

Решение:

1.

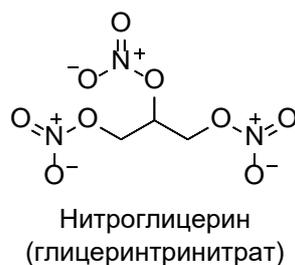


2. Структуры оптических изомеров **В** и **Д**:



(Для указания стереохимии могут быть использованы также проекции Ньюмена или Фишера; структуры без указания стереохимии не засчитываются.)

3. Глицерин используется для производства нитроглицерина:



Критерии оценивания:

Структуры веществ А–Е – по 1 баллу, всего

5 баллов

Пространственные структуры энантиомеров **В** и **Д** – по 1 баллу, всего

4 балла

Название нитроглицерина (любое)

0,5 балла

Структурная формула нитроглицерина

0,5 балла

Всего за задачу – 10 баллов

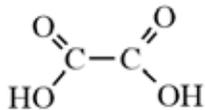
Задание 6. Гомологи с разными свойствами

Решение и система оценивания:

1. Возможно, в составе **A**, **B** и **C** третьим элементом (кроме углерода и водорода) является кислород. Тогда состав вещества **A**:

$$\frac{26,67}{12} : \frac{2,22}{1} : \frac{100 - 26,67 - 2,22}{16} = 2,22 : 2,22 : 4,44 = 1 : 1 : 2 = 2 : 2 : 4$$

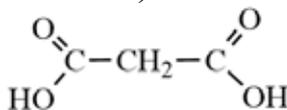
A – $C_2H_2O_4$ – щавелевая кислота



Состав вещества **B**:

$$\frac{34,62}{12} : \frac{3,85}{1} : \frac{100 - 34,62 - 3,85}{16} = 2,89 : 3,85 : 3,85 = 1 : 1,33 : 1,33 = 3 : 4 : 4$$

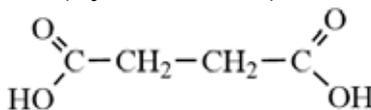
B – $C_3H_4O_4$ – малоновая (пропандиовая) кислота



Состав вещества **C**:

$$\frac{40,68}{12} : \frac{5,08}{1} : \frac{100 - 40,68 - 5,08}{16} = 3,39 : 5,08 : 3,39 = 1 : 1,5 : 1 = 4 : 6 : 4$$

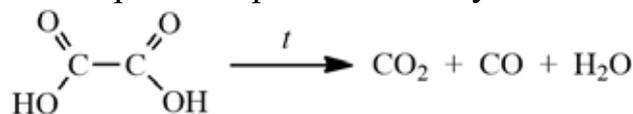
C – $C_4H_6O_4$ – янтарная кислота (бутандиовая)



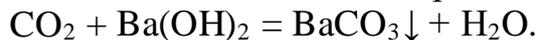
По 2 балла за каждую верную структурную формулу, подтвержденную расчётом, всего **6 баллов**

(формулы без расчёта, только на основании химических свойств – по 1 баллу).

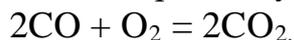
2. При нагревании щавелевая кислота (вещество **A**) разлагается, в условиях описываемого опыта этот процесс протекает следующим образом:



Углекислый газ даёт осадок с баритовой водой:



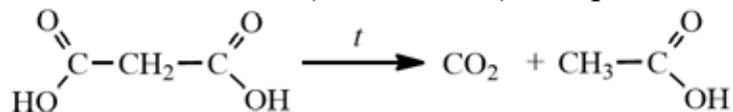
Угарный газ горит голубым пламенем:



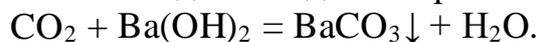
Вещество **X** – вода:

$$w_H = \frac{2}{18} = 0,1111.$$

При нагревании малоновая кислота (вещество **В**) декарбоксилируется:



Углекислый газ даёт осадок с баритовой водой:



Вещество **Y** – уксусная кислота, CH_3COOH .

$$w_{\text{C}} = \frac{2 \times 12}{60} = 0,40, \quad w_{\text{H}} = \frac{4}{60} = 0,0667$$

При нагревании янтарная кислота (вещество **С**) дегидратируется, образуется устойчивый пятичленный циклический ангидрид

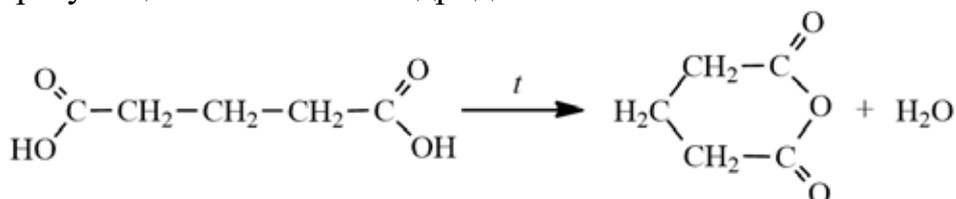


Кристаллы янтарного ангидрида (вещества **Z**) оседают на стенках пробирки и газоотводной трубки

$$w_{\text{C}} = \frac{4 \times 12}{100} = 0,48, \quad w_{\text{H}} = \frac{4}{100} = 0,04.$$

По 1 баллу за каждое верное уравнение и разумное объяснение, всего **3 балла**

3. Очевидно, что в задаче речь идёт о гомологическом ряде предельных двухосновных карбоновых кислот. Следующий представитель этого ряда – глутаровая (пентандиовая) кислота. При нагревании она, подобно янтарной кислоте, образует циклический ангидрид:



Образуется устойчивый шестичленный цикл.

1 балл

Всего за задачу – 10 баллов