

Муниципальный этап ВсОШ по химии  
11 класс

В ходе решения используйте по возможности точные атомные массы!

Задача 1

При нагревании бинарного вещества **A** в присутствии ионов переходных металлов, **A** полностью разлагается по двум параллельным путям. В одном из опытов при разложении 200 г 6.4%-го раствора **A** были получены только следующие продукты: газ **B**, который полностью поглотился раствором соляной кислоты (масса склянки с раствором HCl увеличилась на 6.12 г), газ **B**, который прореагировал с нагретым CuO с образованием металла и прозрачного жидкого при н.у. вещества массой 4.68 г, и газ **Г** объемом 4.93 л (н.у.), который не поглотился раствором HCl и не прореагировал с CuO. Газ **Г** так же не окрасил смоченных водой индикаторных бумажек, не поглотился раствором щелочи, не образовал осадков с растворами солей серебра.

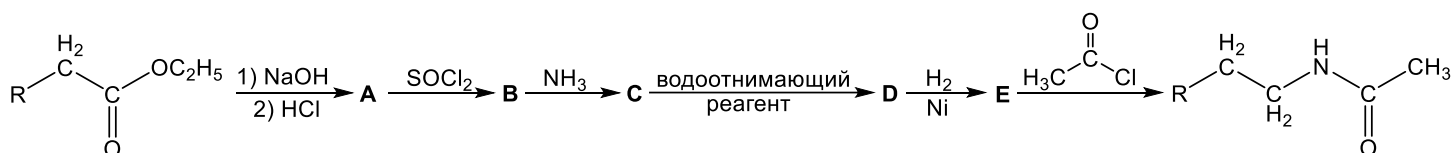
При помещении в раствор **A** цинка и избытка щелочи **A** удается превратить в **B**. Однако чаще всего в окислительно-восстановительных реакциях **A** превращается в **Г**, например – при реакции с сернокислым раствором перманганата калия.

Газ **Г** – простое вещество-рекордсмен по величине энергии связи.

1. Определите формулы неизвестных веществ **A – Г**. Состав **A** подтвердите расчетом.
2. Запишите два уравнения реакции разложения **A** и рассчитайте, какое количество **A** (в моль) разложилось по каждому из двух путей.
3. Запишите уравнения реакций превращения **A** в **B** и **A** в **Г**, описанных в тексте.

Задача 2

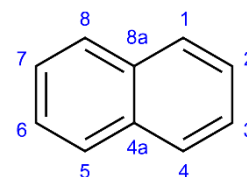
Медицинский препарат агомелатин используется как атипичный антидепрессант. Ниже приведена завершающая часть синтеза агомелатина, в которой **R** – неизменная часть молекулы.



1. Нарисуйте структурные формулы **A – E**, обозначая неизменную часть молекулы **R**, как и на схеме.

При сжигании 3.65 г агомелатина образуется 9.90 г углекислого газа, 2.295 г воды и 168 мл (н.у.) азота.

Исследование агомелатина показало, что в основе его структуры – нафталиновый фрагмент, изображенный на рисунке, содержащий два заместителя в положениях 1 и 7, причем в обоих заместителях есть гетероатомы (атомы, кроме углерода и водорода), а заместитель в положении 7 содержит менее 10 атомов. Всего в агомелатине, по данным спектроскопии, 3 атома углерода напрямую связаны с атомами кислорода.



2. Определите молекулярную формулу агомелатина.
3. Нарисуйте структурную формулу агомелатина.

Задача 3

Растворением гидрокарбоната калия, гидрокарбоната натрия, сульфата натрия и сульфата магния в воде был получен раствор, в котором концентрация ионов калия составила 0.14 моль/л, концентрация ионов натрия – 0.70 моль/л, магния – 0.30 моль/л, а гидрокарбонат-ионов – 0.32 моль/л.

Такой раствор с изначальным объемом 0.5 л прокипятили, в результате чего выпал белый осадок **A** и выделился газ **B**. При этом масса выпарившейся из раствора воды составила 73 г. Плотности исходного и конечного раствора равны 1.03 и 1.05 г/мл, соответственно.

1. Запишите формулы **А** и **Б** и уравнение реакции, происходящей при кипячении раствора, в ионном виде.

2. Рассчитайте:

а) объем выделившегося газа **Б** (при н.у.);

б) массу выпавшего осадка **А**;

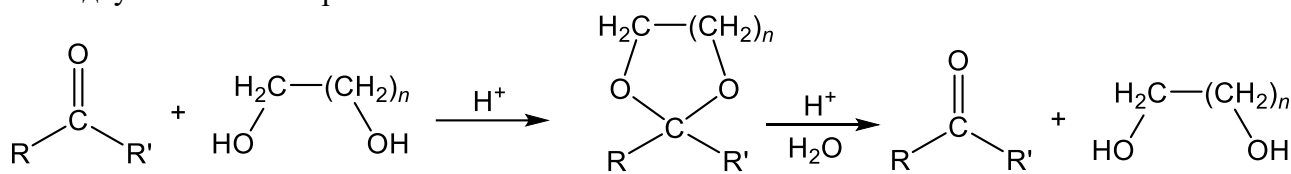
в) объем оставшегося после кипячения раствора;

г) концентрации ионов в полученном растворе.

3. Когда в быту можно столкнуться с очень схожим с описанным в задаче процессом? Опишите, как избавляются от неприятных последствий подобных процессов на используемой посуде.

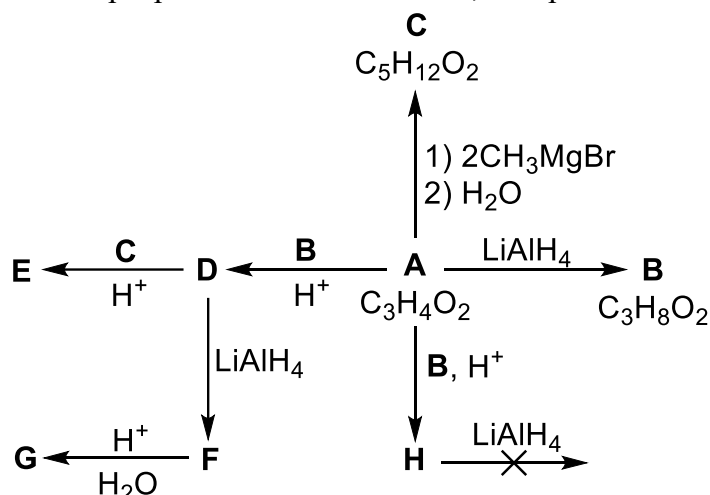
#### Задача 4

В органическом синтезе иногда используют реакцию образования циклических простых эфиров из альдегидов или кетонов и двухатомных спиртов: эти эфиры не проявляют свойств исходной карбонильной группы ( $C=O$ ), при этом в кислой среде легко вновь превращаются в альдегиды или кетоны и двухатомный спирт.



1. Нарисуйте структурные формулы продуктов взаимодействия ацетальдегида с 1,3-пропандиолом и с 1,2-пропандиолом в кислой среде.

Ниже представлена цепочка превращений соединения **А**, содержащего две альдегидные группы.



Известно, что соединение **Н**, в отличие от **В**, не восстанавливается LiAlH<sub>4</sub>. Для некоторых веществ на схеме подписаны их молекулярные формулы.

2. Нарисуйте структурные формулы **А** – **Н**.

#### Задача 5

Три вещества с одинаковым качественным составом **А**, **Б** и **В** при прокаливании без доступа воздуха разлагаются. **А** при этом образует газ **Г** и металл **Д**, **Б** – равные количества оксида **Е**, газа **Г** и газа **Ж**, а **В** – равные количества оксида **Е** и газа **Ж**.

Газ **Г** легко реагирует с одним из основных компонентов воздуха, газом **З**, с образованием только газа **Ж**. Плотность **Г** по **З** равна 0.875, а плотность **Ж** по **Г** – 1.57.

При нагревании в кислороде оксида **Е** можно получить соединение, по составу совпадающее с минералом *пирролюзит* или, как называли его с древнейших времен, *черная магнезия*.

Вещество **А** легко возгоняется, причем плотность паров **А** по воздуху равна 13.45.

Определите все зашифрованные вещества и запишите уравнения химических реакций (5 штук).

## Решения и система оценивания

### Задача 1

1. Г – простое вещество с очень крепкой связью, не реагирующий с оксидом меди, соляной кислотой, не изменяющий индикаторов. Это – азот, Г = N<sub>2</sub>. Значит, в состав А точно входит азот.

Газ В с CuO образует воду и медь. Этим газом может быть только водород, В = H<sub>2</sub>.

Тогда газ Б, реагирующий с соляной кислотой – это аммиак, Б = NH<sub>3</sub>.

Рассчитаем количества продуктов разложения А.

$$n(\text{N}_2) = 4.93 : 22.4 = 0.22 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2) = n(\text{H}_2\text{O}) = 4.68 : 18 = 0.26 \text{ моль}$$

$$n(\text{NH}_3) = 6.12 : 17 = 0.36 \text{ моль}$$

Состав А можно выразить формулой N<sub>x</sub>H<sub>y</sub>. Рассчитаем общее количество атомов азота и водорода в продуктах разложения.

$$n(\text{N}) = 2n(\text{N}_2) + n(\text{NH}_3) = 0.8 \text{ моль}$$

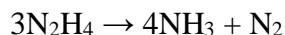
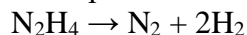
$$n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2) + 3n(\text{NH}_3) = 1.6 \text{ моль}$$

$$x : y = 0.8 : 1.6 = 1 : 2$$

Простейшая формула А – NH<sub>2</sub>. Однако вещества с такой формулой не может существовать.

Существует лишь гидразин, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. А = N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

2. Гидразин может разлагаться на азот и водород или на азот и аммиак.



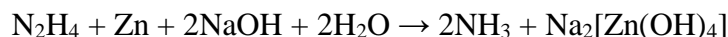
Из количества водорода найдем ту часть гидразина, которая разложилась по первому пути:

$$n_1 = 0.5n(\text{H}_2) = 0.13 \text{ моль}$$

По количеству аммиака – ту часть, которая разложилась по второму пути:

$$n_2 = 0.75n(\text{NH}_3) = 0.27 \text{ моль}$$

3. Уравнения реакций:

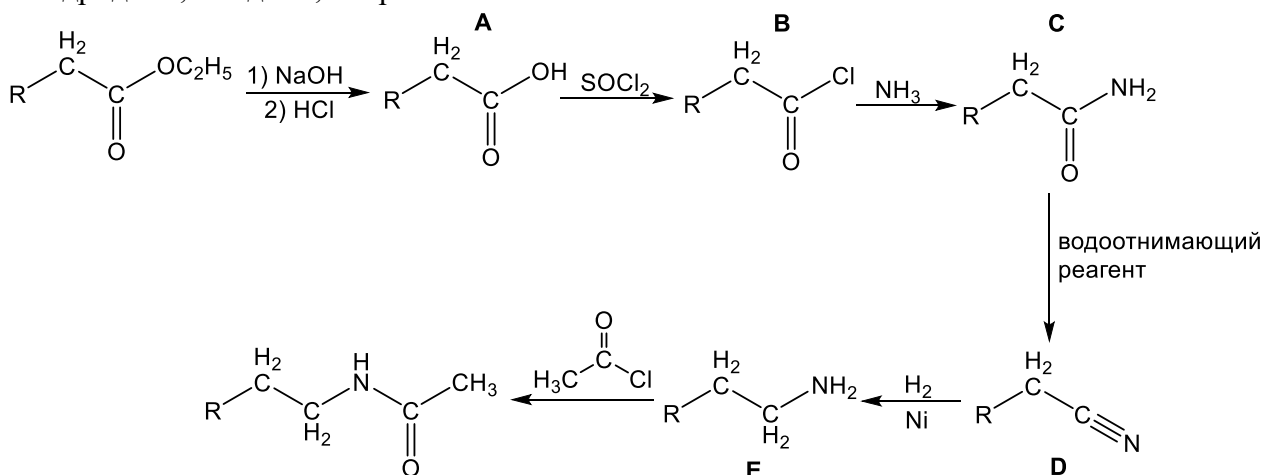


Система оценивания:

|   | Элемент решения   | Количество баллов |
|---|---|-------------------|
| 1 | Формулы А, Б, В, Г – по 2 балла<br>Подтверждение расчетом состава Г – 2 балла             | 10 баллов         |
| 2 | 2 реакции – по 2 балла<br>Количества вещества по каждому из путей разложения – по 1 баллу | 6 баллов          |
| 3 | 2 реакции – по 2 балла  | 4 балла           |
|   | <b>Итого:</b>   | <b>20 баллов</b>  |

### Задача 2

1. В основном на схеме представлены превращения производных карбоновых кислот: эфирами, хлорангидридами, амидами, нитрилами.



2. Рассчитаем количества продуктов сгорания и элементов в составе 3.65 г агомелатина.

$$n(\text{CO}_2) = 9.90 : 44 = 0.225 \text{ моль} = n(\text{C})$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 2.295 : 18 = 0.1275 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}) = 0.255 \text{ моль}$$

$$n(\text{N}_2) = V : V_m = 0.168 : 22.4 = 0.0075 \text{ моль}$$

$$n(\text{N}) = 2n(\text{N}_2) = 0.015 \text{ моль}$$

$$m(\text{O}) = m - m(\text{C}) - m(\text{H}) - m(\text{N}) = 3.65 - 12 \cdot 0.225 - 1 \cdot 0.255 - 14 \cdot 0.015 = 0.485 \text{ г.}$$

$$n(\text{O}) = 0.485 : 16 = 0.030 \text{ моль.}$$

Найдем соотношение количества атомов в агомелатине:

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) : n(\text{N}) = 0.225 : 0.255 : 0.030 : 0.015 = 15 : 17 : 2 : 1.$$

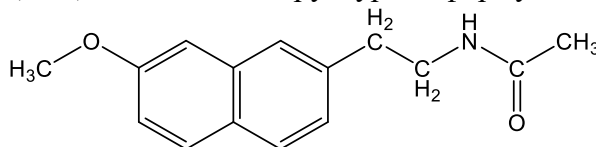
Молекулярная формула агомелатина:  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ .

3. Агомелатин ( $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ ) – дизамещенный нафталин, его формулу можно представить как  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{R}^1\text{R}^7$  (верхние индексы пусть соответствуют положению заместителя). На  $\text{R}^1$  и  $\text{R}^7$  вместе тогда приходится 5 атомов углерода, 11 атомов водорода, 1 атом азота и 2 атома кислорода.

Один из заместителей содержит известную часть молекулы из первой части задачи ( $-(\text{CH}_2)_2\text{NHCOCH}_3$ ). В этом фрагменте уже больше 10 атомов, значит, этот фрагмент не может быть частью  $\text{R}^7$ , а значит, это часть  $\text{R}^1$ . Этот же фрагмент ( $-(\text{CH}_2)_2\text{NHCOCH}_3$ ) содержит уже 1 атом азота и 1 атом кислорода, значит, оставшийся (из гетероатомов) атом кислорода точно содержится в  $\text{R}^7$ .

Наконец, этот же фрагмент содержит уже 4 атома углерода и лишь 1 связь  $\text{C}=\text{O}$ . Значит, за счёт  $\text{R}^7$  образуется 2 связи углерод-кислород. Поэтому оставшийся, пятый атом углерода содержится точно в  $\text{R}^7$ , а атом кислорода в  $\text{R}^7$  соединен и с нафталиновым фрагментом, и с этим последним атомом углерода.

Итак,  $\text{R}^7 = -\text{OCH}_3$ , а  $\text{R}^1 = -(\text{CH}_2)_2\text{NHCOCH}_3$ . Структурная формула агомелатина:

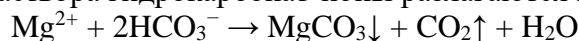


Система оценивания:

|   | Элемент решения  | Количество баллов |
|---|--|-------------------|
| 1 | 5 структурных формул – по 2 балла  | 10 баллов         |
| 2 | Расчет количества каждого продукта сгорания – всего 2 балла<br>Расчет количеств атомов 4 элементов – всего 2 балла<br>Молекулярная формула агомелатина – 2 балла | 6 баллов          |
| 3 | Структура агомелатина – 4 балла  | 4 балла           |
|   | <b>Итого:</b>  | <b>20 баллов</b>  |

### Задача 3

1. При кипячении такого раствора гидрокарбонат-ионы разлагаются и осаждают ионы магния.



Осадок **А** –  $\text{MgCO}_3$ , газ **Б** –  $\text{CO}_2$ .

2. Найдем количества ионов магний и гидрокарбонат-ионов до кипячения.

$$n(\text{Mg}^{2+}) = cV = 0.3 \cdot 0.5 = 0.15 \text{ моль}$$

$$n(\text{HCO}_3^-) = 0.32 \cdot 0.5 = 0.16 \text{ моль.}$$

Магния явный избыток, гидрокарбонат-ионов недостаток. Расчет объема углекислого газа и массы осадка ведем по ним.

$$a) n(\text{CO}_2) = 0.5n(\text{HCO}_3^-) = 0.08 \text{ моль}$$

$$V(\text{CO}_2) = nV_m = 0.08 \cdot 22.4 = \mathbf{1.792 \text{ л.}}$$

$$b) n(\text{MgCO}_3) = n(\text{CO}_2) = 0.08 \text{ моль}$$

$$m(\text{MgCO}_3) = nM = 0.08 \cdot 84.3 = \mathbf{6.74 \text{ г.}}$$

в) Масса раствора уменьшилась за счет выделения  $\text{CO}_2$ , испарения воды и выпадения  $\text{MgCO}_3$ .

$$\text{Начальная масса раствора } m_0 = V_0 \cdot \rho_0 = 0.5 \cdot 1.03 \cdot 1000 = 515 \text{ г}$$

$$m(\text{CO}_2) = 0.08 \cdot 44 = 3.52 \text{ г}$$

$$m_{\text{р-ра}} = m_0 - m(\text{MgCO}_3) - m_{\text{исп.}}(\text{H}_2\text{O}) - m(\text{CO}_2) = 515 - 6.74 - 73 - 3.52 = 431.74 \text{ г.}$$

$$V_{\text{р-ра}} = 431.74 : 1.05 = \mathbf{411 \text{ мл.}}$$

г) Количества ионов калия и натрия не изменились в результате кипячения, но концентрации изменились из-за изменения объема.

$$n(\text{Na}^+) = 0.5 \cdot 0.7 = 0.35 \text{ моль}$$

$$c(\text{Na}^+) = 0.35 : 0.411 = \mathbf{0.85 \text{ моль/л}}$$

$$n(\text{K}^+) = 0.5 \cdot 0.14 = 0.07 \text{ моль}$$

$$c(\text{K}^+) = 0.07 : 0.411 = \mathbf{0.17 \text{ моль/л.}}$$

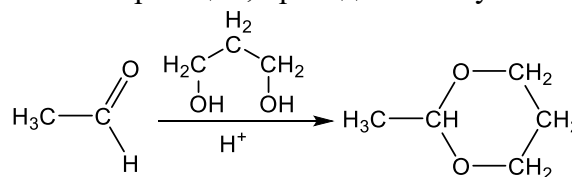
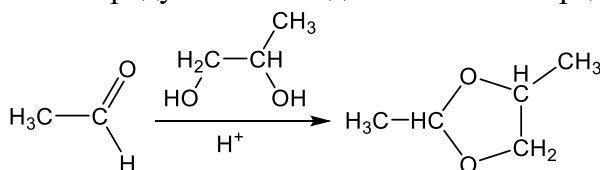
3. В быту можно столкнуться с аналогичными процессами разложения гидрокарбонат-ионов и осаждения карбонатов магния и кальция **при кипячении жесткой воды**. Неприятное последствие – это накипь или осадок на дне чайников. От накипи избавляются **обработкой посуды доступными кислотами** (например, лимонной).

Система оценивания:

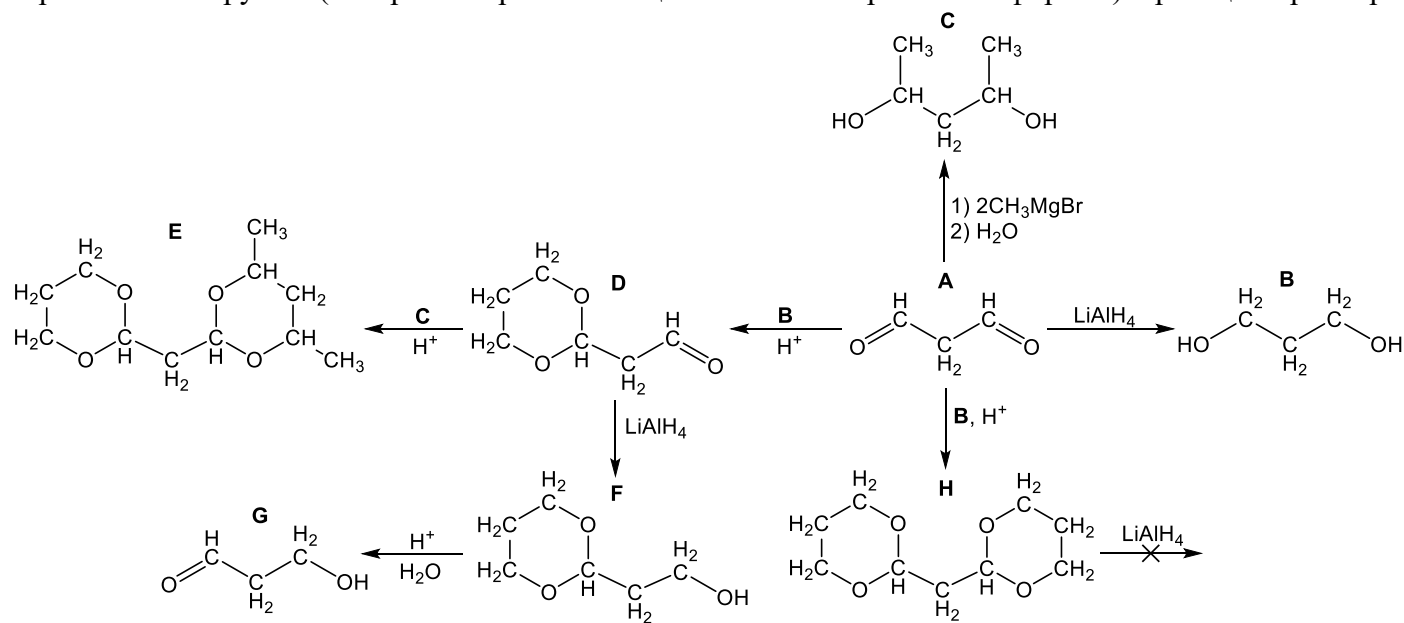
|   | Элемент решения   | Количество баллов |
|---|---|-------------------|
| 1 | формулы А и Б, уравнение реакции – по 2 балла   | <b>6 баллов</b>   |
| 2 | Ответ на каждый пункт – по 3 балла  | <b>12 баллов</b>  |
| 3 | Упоминание кипячения жесткой воды – 1 балл<br>Упоминание обработки посуды кислотой – 1 балл | <b>2 балла</b>    |
|   | <b>Итого:</b>   | <b>20 баллов</b>  |

#### Задача 4

1. Продукты взаимодействия легко предсказать на основании реакции, приведенных в условии.



2. В цепочке используются помимо упомянутой в условии реакции реакция восстановления карбонильной группы (которая не протекает с циклическими простыми эфирами) и реакция Гриньяра.



Заметим, что в цепочке отражен элегантный способ восстановления только одной из двух карбонильных групп в А (превращение в G), которое не удастся селективно провести в одну стадию напрямую.

Система оценивания:

|   | Элемент решения                                    | Количество баллов |
|---|--|-------------------|
| 1 | структурные формулы двух продуктов – по 2 балла    | <b>4 балла</b>    |
| 2 | структурные формулы 8 веществ (А – Н) – по 2 балла | <b>16 баллов</b>  |
|   | <b>Итого:</b>                                      | <b>20 баллов</b>  |

#### Задача 5

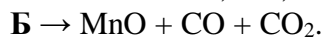
Если **З** – это азот, то молярная масса Г равна  $28 \cdot 0.875 = 24.5$  г/моль, а если **З** – это кислород, то молярная масса Г равна  $0.875 \cdot 32 = 28$  г/моль. Очевидно, более вероятен второй вариант (газа с молярной массой 24.5 г/моль подобрать не удастся). Итак, пусть **З** =  $\text{O}_2$ .

Молярная масса **Ж** тогда равна  $28 \cdot 1.57 = 44$  г/моль. Тогда Г –  $\text{CO}$ , который окисляется кислородом до **Ж** –  $\text{CO}_2$ .

Пирролюзит – это диоксид марганца,  $\text{MnO}_2$ . Значит, Е – оксид марганца с более низкой степенью окисления, **Е =  $\text{MnO}$** . Тогда металл **Д – это  $\text{Mn}$** .

Вещество **В** при разложении образует равные количества  $\text{MnO}$  и  $\text{CO}_2$ . **В – карбонат марганца,  $\text{MnCO}_3$** .

**Б** при разложении образует равные количества  $\text{MnO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ :



По уравнению реакции видно, что **Б –  $\text{MnC}_2\text{O}_4$** , оксалат марганца.

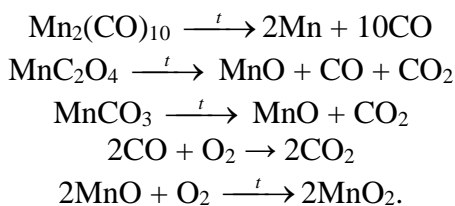
Молярная масса А равна  $13.45 \cdot 29 = 390$  г/моль. При разложении А образует только марганец и  $\text{CO}$ , значит, А – карбонил марганца, формулу которого запишем как  $\text{Mn}_x(\text{CO})_y$ .

$$55x + 28y = 390$$

Получаем решение в целых числах:  $x = 2$ ,  $y = 10$ . **А =  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$** .

| <b>А</b>                      | <b>Б</b>                 | <b>В</b>        | <b>Г</b>    | <b>Д</b>    | <b>Е</b>     | <b>Ж</b>      | <b>З</b>     |
|-------------------------------|--------------------------|-----------------|-------------|-------------|--------------|---------------|--------------|
| $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ | $\text{MnC}_2\text{O}_4$ | $\text{MnCO}_3$ | $\text{CO}$ | $\text{Mn}$ | $\text{MnO}$ | $\text{CO}_2$ | $\text{O}_2$ |

Уравнение реакций:



*Система оценивания:*

| Элемент решения                  | Количество баллов |
|----------------------------------|-------------------|
| Металл Д – 1 балл                | <b>15 баллов</b>  |
| Остальные вещества – по 2 балла  |                   |
| 5 уравнений реакций – по 1 баллу | <b>5 баллов</b>   |
| <b>Итого:</b>                    | <b>20 баллов</b>  |