

Разбор заданий школьного этапа ВсОШ по химии для 11 класса

(группа № 2)

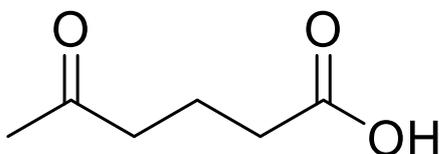
2021/22 учебный год

Максимальное количество баллов — 50

Задание № 1.1

Общее условие:

Некоторый углеводород подвергли окислению перманганатом калия в кислой среде. При этом образовался только один органический продукт реакции:

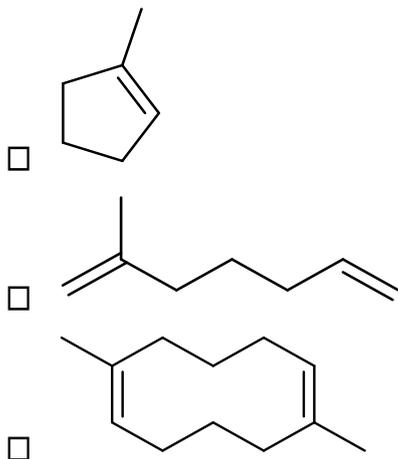


Условие:

Выберите все возможные структурные формулы данного углеводорода.

-
-
-
-
-
-

Ответ:



Каждый правильный выбор — 1.5 балла, штраф за неправильный ответ — 1.5 балла

Максимальный балл за задание — 4, не менее 0 баллов за задание

Решение.

При окислении перманганатом калия атом углерода с двумя заместителями при двойной связи ($RR'C=$) окисляется до кетона ($RR'C=O$), атом углерода с одним заместителем ($RCH=$) окисляется до карбоновой кислоты ($RCOOH$), а атом без заместителей ($H_2C=$) окисляется до углекислого газа (не является органическим продуктом реакции).

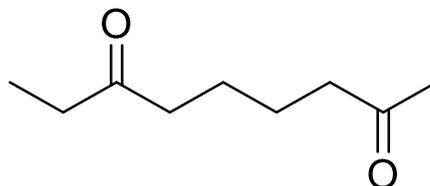
Циклопропановая система не окисляется перманганатом калия.

Таким образом, атомы, при которых в результате окисления образовались карбонильная и карбоксильная группы, до окисления могли быть соединены друг с другом (циклическая система 1) или с метиленовой группой CH_2 (линейная система 2) либо могли быть объединены в цикл (структура 6). Соединение 5 в результате окисления образует еще и ацетон, являющийся органическим продуктом, что противоречит условию.

Задание № 1.2

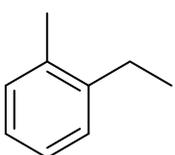
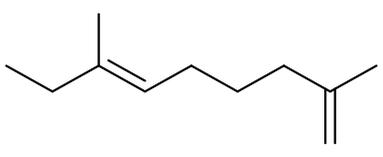
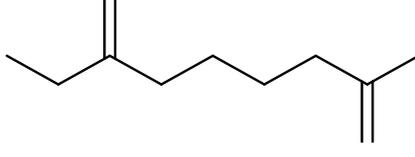
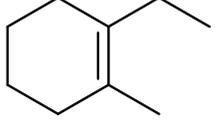
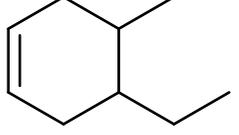
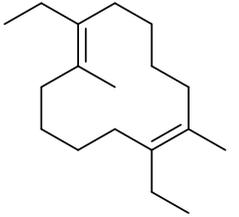
Общее условие:

Некоторый углеводород подвергли окислению перманганатом калия в кислой среде. При этом образовался только один органический продукт реакции:

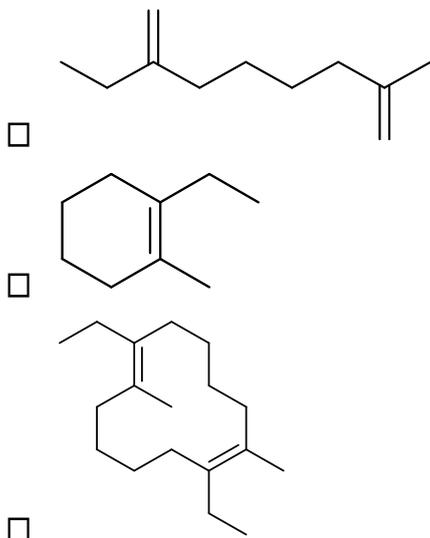


Условие:

Выберите все возможные структурные формулы данного углеводорода.

- 
- 
- 
- 
- 
- 

Ответ:



Каждый правильный выбор — 1.5 балла, штраф за неправильный ответ — 1.5 балла

Максимальный балл за задание — 4, не менее 0 баллов за задание

Решение.

При окислении перманганатом калия атом углерода с двумя заместителями при двойной связи ($RR'C=$) окисляется до кетона ($RR'C=O$), атом углерода с одним заместителем ($RCH=$) окисляется до карбоновой кислоты ($RCOOH$), а атом без заместителей ($H_2C=$) окисляется до углекислого газа (не является органическим продуктом реакции).

Таким образом, атомы, при которых в результате окисления образовались карбонильные группы, до окисления могли быть соединены друг с другом (циклическая система **4**) или с метиленовой группой CH_2 (линейная система **3**) либо могли быть объединены в цикл (структура **6**). Соединение 2 в результате окисления образует еще и бутанон, являющийся органическим продуктом, что противоречит условию. Окисление 5 приведёт к образованию разветвлённой дикарбоновой кислоты.

Задание № 2

Условие:

Вещество, в состав которого входит 4 разных элемента, стало первым координационным соединением, полученным человеком. Его тривиальное название состоит из двух слов, одно из которых характеризует цвет вещества, а другое – город (в англоязычном названии – страну) синтеза. Один из металлов, входящих в состав этого вещества, образует с простым жёлто-зелёным газообразным веществом два устойчивых при нормальных условиях бинарных соединения. Укажите, на сколько процентов молярная масса более тяжелого из этих соединений превышает молярную массу более легкого.

Ответ: 28

Точное совпадение ответа — 4 балла

Решение.

Одним из координационных соединений, с которым Вы познакомились в школьном курсе химии, является берлинская лазурь (англоязычное название – Prussian blue, прусская синяя), $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В состав этого вещества входит 4 элемента, один из которых – железо, для которого, как и для многих переходных элементов, характерна способность образовывать соединения, в которых оно проявляет различные степени окисления.

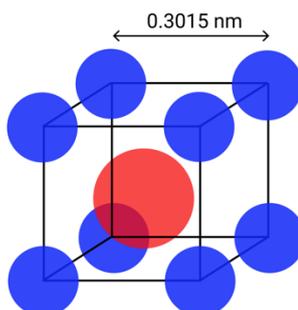
С простым желто-зеленым газом (хлором) железо образует два хлорида: FeCl_2 и FeCl_3 .

$M(\text{FeCl}_3)/M(\text{FeCl}_2) = 162,5/127 = 1,28$. Ответ: на **28%**.

Задание № 3.1

Общее условие:

В последние годы всё больше внимания привлекают вещества с эффектом памяти формы, классическим примером которых является интерметаллическое соединение, образуемое никелем и титаном. Оно имеет кубическую кристаллическую решетку типа CsCl (атомы более легкого элемента находятся в вершинах куба, а атом другого – в центре куба), параметр решетки (длина ребра куба) составляет 0.3015 нм.



Условие:

Запишите химическую формулу этого соединения.

Ответ: TiNi или NiTi

Точное совпадение ответа — 2 балла

Решение.

Рассмотрим данную в условии структуру. Видно, что атом, отмеченный красным, входит в состав элементарной ячейки в единственном количестве. В вершинах расположены 8 атомов, помеченных синим, однако каждый из них в равной степени принадлежит восьми ячейкам, поэтому суммарно на одну ячейку приходится один атом, помеченный синим. Итак, стехиометрия 1:1, формула интерметаллида **NiTi** или **TiNi**.

Условие:

Определите его плотность в г/см³ с точностью до десятых.

Ответ: принимается значение в интервале [6,3;6,6]

Точное совпадение ответа — 3 балла

Решение.

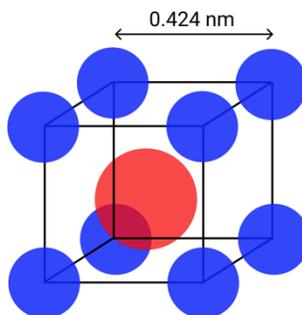
Из физики известно, что плотность равна отношению массы к объёму. Искомая масса M равна атомной массе NiTi, а объём равен объёму куба:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{M_{NiTi}}{N_A \cdot a^3} = \frac{107}{6,022 \cdot 10^{23} \cdot (3,015 \cdot 10^{-8})^3} = \mathbf{6,5 \text{ г/см}^3}$$

Задание № 3.2

Общее условие:

В последние годы всё больше внимания привлекают различные интерметаллические соединения, типичным примером которых являются соединения цезия с золотом (ауриды цезия). На рисунке представлена структура одного из них. Соединение имеет кубическую кристаллическую решетку типа CsCl (атомы более легкого элемента находятся в вершинах куба, а атом другого – в центре куба), параметр решетки (длина ребра куба) составляет 0.424 нм.



Условие:

Запишите химическую формулу этого соединения.

Ответ: CsAu или AuCs

Точное совпадение ответа — 2 балла

Решение.

Рассмотрим данную в условии структуру. Видно, что атом, отмеченный жёлтым, входит в состав элементарной ячейки в единственном количестве. В вершинах расположены 8 атомов, помеченных фиолетовым, однако каждый из них в равной степени принадлежит восьми ячейкам, поэтому суммарно на одну ячейку приходится один атом, помеченный фиолетовым. Итак, стехиометрия 1:1, формула интерметаллида **CsAu или AuCs**.

Условие:

Определите его плотность в г/см³ с точностью до десятых.

Ответ: принимается значение в интервале [7,0;7,4]

Точное совпадение ответа — 3 балла

Решение.

Из физики известно, что плотность равна отношению массы к объёму. Искомая масса M равна атомной массе M_{CsAu} , а объём равен объёму куба:

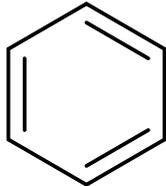
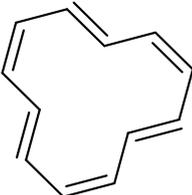
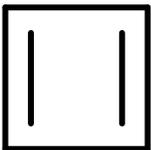
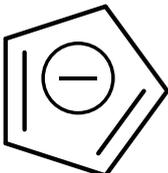
$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{M_{CsAu}}{N_A \cdot a^3} = \frac{330}{6,022 \cdot 10^{23} \cdot (4,24 \cdot 10^{-8})^3} = 7,2 \text{ г/см}^3$$

Задание № 4

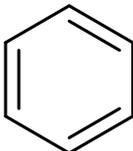
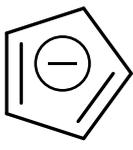
Условие:

Правило Хюккеля гласит, что плоское циклическое соединение с сопряженной системой связей ароматично, если число электронов на π -орбиталях равно $4n+2$, где n – целое неотрицательное число. Какие из приведенных соединений ароматичны?

Варианты ответов:

- 
- 
- 
- 

Ответ:

- 
- 

Каждый правильный выбор — 2 балла, штраф за неправильный ответ — 2 балла

Максимальный балл за задание — 4, не менее 0 баллов за задание

Решение.

Определим количество электронов на π -орбиталях в приведенных в задаче молекулах:

бензол – 6

12-аннулен – 12

циклобутадиен – 4

циклопентадиенил-анион – 6.

Таким образом, у бензола и циклопентадиенил-аниона по $4n+2$ электрона ($n=1$), у 12-аннулена – $4n$ ($n=3$) и у циклобутадиена – $4n$ ($n=1$). Следовательно, согласно правилу Хюккеля ароматическими углеводородами в приведенном перечне являются только **бензол** и **циклопентадиенил-анион**.

Задание № 5

Общее условие:

Газовая смесь с плотностью по водороду 18 содержит два газа в мольном соотношении 1:1. Известно, что молекулы одного из газов полярны (имеют ненулевой дипольный момент), а другого – неполярны.

Выберите все возможные составы описанной газовой смеси:

Варианты ответов:

- CO и CO₂
- N₂ и N₂O
- N₂ и CO
- CO и N₂O
- CO₂ и N₂O
- CO₂ и N₂

Ответ:

- CO и CO₂
- N₂ и N₂O

Каждый правильный выбор — 2 балла, штраф за неправильный ответ — 2 балла

Максимальный балл за задание — 4, не менее 0 баллов за задание

Решение.

Молярные массы CO и N₂ равны 28 г/моль, а молярные массы CO₂ и N₂O равны 44 г/моль. Средняя молярная масса смеси 36 г/моль, соответствующая плотности по водороду 18, соответствует эквимольной смеси веществ с молярными массами 28 и 44. Следовательно, смесь N₂ и CO и смесь CO₂ и N₂O не могут иметь плотность по водороду, равную 18.

В оставшихся четырёх смесях проанализируем полярность молекул. Молекулы CO₂ и N₂ имеют цилиндрическую симметрию и по этой причине неполярны. Молекулы CO и N₂O, напротив, полярны. Таким образом, условию не удовлетворяет смесь CO и N₂O и смесь CO₂ и N₂.

Задание № 6

Общее условие:

На контрольной на уроке химии ученики получили задание назвать ряд ароматических соединений. Их ответы (не содержащие грубых ошибок, но не всегда следующие рекомендациям ИЮПАК) приведены ниже:

- 1) 4-метилфенол
- 2) 1,2,4-триметилбензол
- 3) 1,3,4-триметилбензол
- 4) 1,2,3,5-тетраметилбензол
- 5) 1,3,5,6-тетраметилбензол
- 6) 4-гидроксифенилметан
- 7) 1,4,6-триметилбензол
- 8) 1,2,4,5-тетраметилбензол
- 9) 1,4,5-триметилбензол
- 10) 1-метил-4-гидроксибензол
- 11) 4-гидрокситолуол

Условие:

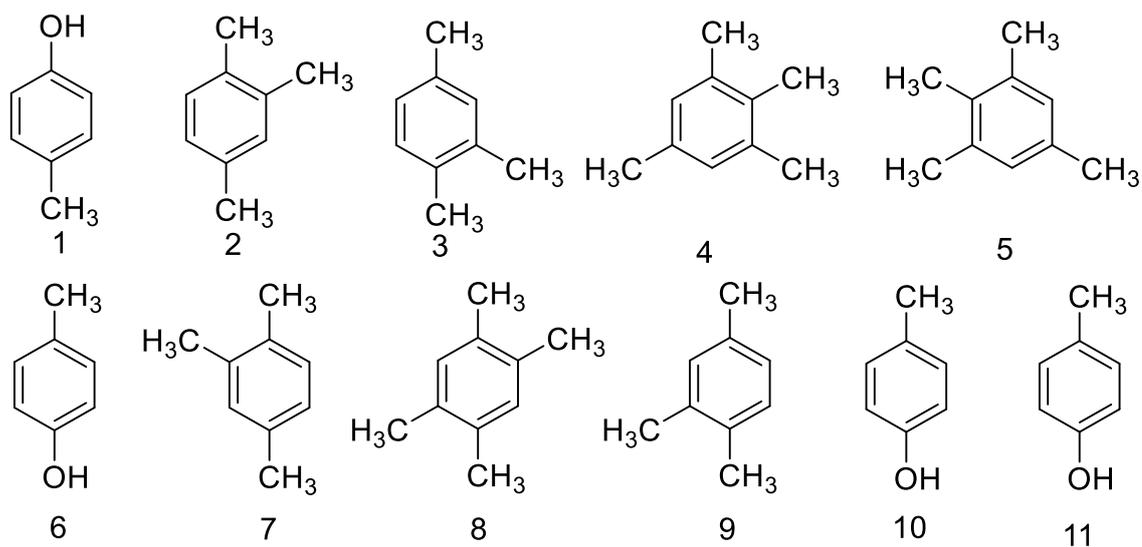
Какому количеству разных соединений соответствуют эти ответы?

Ответ: 4

Точное совпадение ответа — 4 балла

Решение.

Изобразим структурные формулы, соответствующие приведённым названиям:



Очевидно, что структура 1 совпадает со структурами 6, 10 и 11; структура 2 совпадает со структурами 3, 7 и 9; структура 4 совпадает со структурой 5, а структура 8 не имеет дубликатов. Итого **4** структуры.

Задание № 7

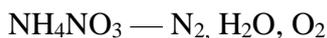
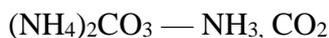
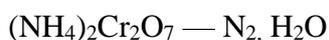
Условие:

Установите соответствия между формулами солей и продуктами их термического разложения. Одной соли может соответствовать несколько продуктов.

Варианты для соотнесения:

NH_4NO_2	HCl
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	NH_3
NH_4NO_3	CO_2
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	N_2
NH_4Cl	O_2
	H_2O
	NO_2

Ответ:

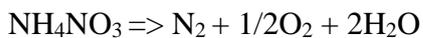
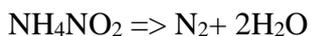


Каждое правильное соответствие — 0.5 балла

Максимальный балл за задание — 5.5

Решение.

Запишем уравнения реакций разложения соединений:

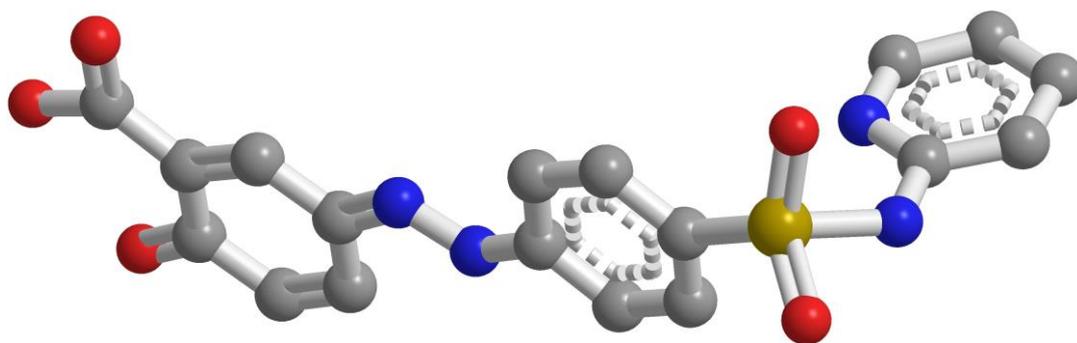


Реакция разложения нитрата аммония может протекать с образованием N_2O , однако такого варианта в ответах нет.

Задание № 8

Общее условие:

На рисунке приведена модель незаряженной органической молекулы, состоящей из атомов углерода, водорода, кислорода, азота и серы. Атомы водорода в модели не показаны. Установите число атомов каждого типа в молекуле.



Условие:

Число атомов С:

Ответ: 18

Точное совпадение ответа — 1 балл

Условие:

Число атомов Н:

Ответ: 14

Точное совпадение ответа — 1 балл

Условие:

Число атомов О:

Ответ: 5

Точное совпадение ответа — 1 балл

Условие:

Число атомов N:

Ответ: 4

Точное совпадение ответа — 1 балл

Условие:

Число атомов S:

Ответ: 1

Точное совпадение ответа — 1 балл

Решение.

Сосчитать атомы углерода несложно – их **18**. Очевидно, что красный цвет соответствует кислороду (**5** атомов), синий – азоту (**4** атома), жёлтый – сере (**1** атом).

Атомы водорода располагаются при каждом незамещённом атоме углерода в ароматических кольцах (всего 11), один соединён с кислородом в составе карбоксильной группы. Внимательное изучение связей покажет, что два атома азота на схеме изображены двухвалентными, а значит, к ним присоединено ещё по атому водорода. Итого водорода в соединении **14** атомов.

Задание № 9

Условие:

На банке с неким органическим соединением сохранилась полустертая надпись:

?-бром-?-иод-бутан

Знаки вопроса соответствуют пропущенным цифрам. Оцените вероятность того, что в банке находится 1-бром-2-иод-бутан. Вероятности присутствия различных изомеров считайте равными (оптические изомеры не учитывайте). Ответ представьте в виде простой дроби.

Ответ: 1/8

Точное совпадение ответа — 4 балла

Решение.

Рассмотрим возможные изомеры. Веществами в банке могут быть следующие:

1-бром-1-иодбутан

1-бром-2-иодбутан

1-бром-3-иодбутан

1-бром-4-иодбутан

2-бром-1-иодбутан

2-бром-2-иодбутан

2-бром-3-иодбутан

3-бром-1-иодбутан

Итого возможно 8 различных вариантов. Если присутствие в банке любого из этих изомеров равновероятно, то вероятность нахождения 1-бром-2-иод-бутана составит **1/8**.

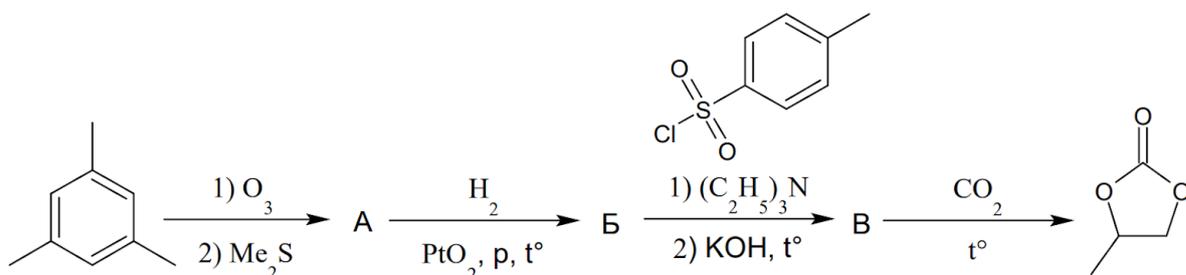
Задание № 10

Условие:

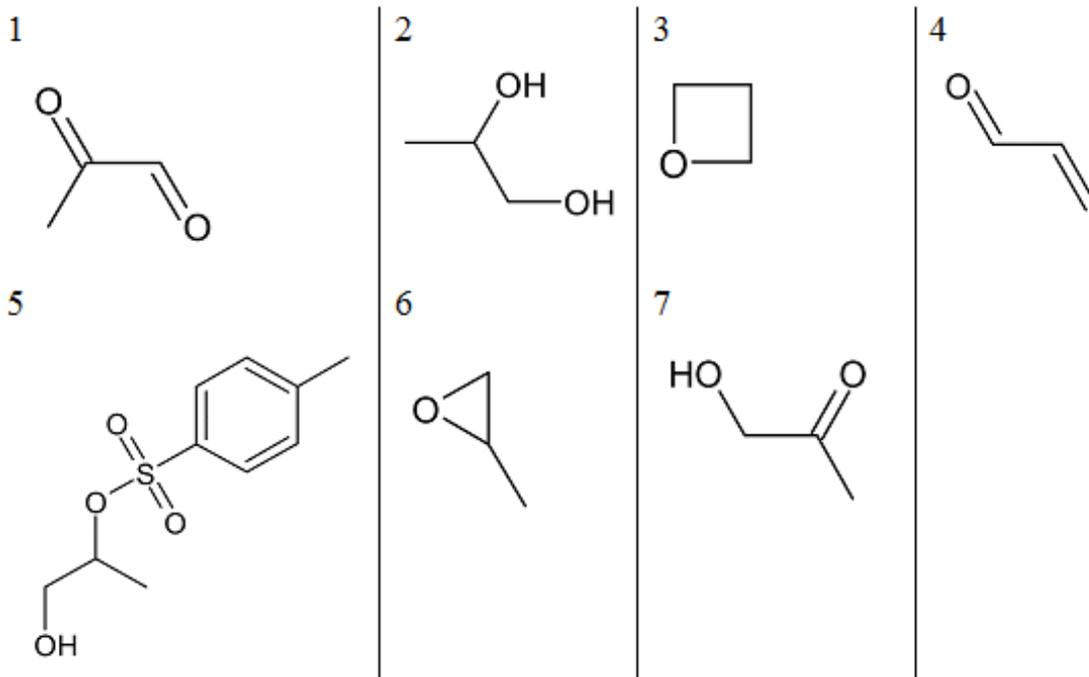
Ниже приведена схема получения растворителя, используемого в литиевых аккумуляторах.

Определите вещества **А – В**.

Подсказка: диметилсульфид является восстановителем.



Возможные структуры:



Варианты для соотнесения:

А	1
Б	2
В	3
	4
	5
	6

Ответ:

А – 1

Б – 2

В – 6

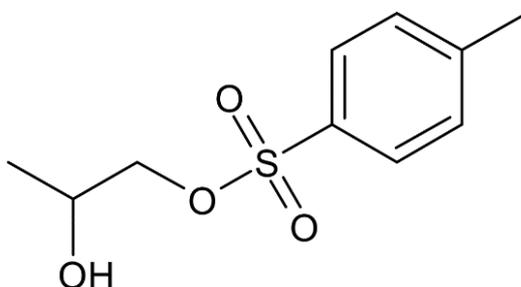
Каждое правильное соответствие — 1 балл

Максимальный балл за задание — 3

Решение.

Первая реакция – восстановительный озонлиз. Очевидно, что в реакции не может получиться диол, так как спирты не гидрируются. При этом подсказка о том, что диметилсульфид используется как восстановитель, позволяет исключить вариант образования пировиноградной кислоты, которой, более того, нет в приведенных вариантах ответов. Следовательно, образуется метилглиоксаль (**1**). На катализаторе Адамса (PtO_2) в автоклаве при высоких температурах и давлениях удаётся восстановить карбоксильные группы до спиртовых, образуется диол, при этом восстановить лишь одну группу в таких жёстких условиях не удалось бы, поэтому правильное соединение Б – **2**. Следующая реакция наиболее неочевидна: на первой стадии образуется аналог сложного эфира, представленный на рисунке справа (аналогичная реакция, протекает, например, с хлорангидами карбоновых кислот). Образующаяся сложноэфирная группа обозначается в органике OTs и является аналогом галогена, то есть данное соединение по свойствам напоминает 1-хлорпропан-2-ол. На второй стадии происходит внутримолекулярное образование простого эфира, при этом образующуюся пара-толуолсульфоновую кислоту (TsOH) связывает триэтиламин.

В результате образуется пропиленоксид **6**. Ответ: **А – 1, Б – 2, В – 6.**



Задание № 11.1

Условие:

Какой объём 0,01 М соляной кислоты в мл нужно добавить к 100 мл дистиллированной воды, чтобы концентрация катионов водорода в растворе стала в десять тысяч раз больше, чем концентрация гидроксид-анионов? Учтите, что в водных растворах при комнатной температуре выполняется соотношение:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Квадратными скобками обозначаются концентрации ионов в моль/л.

Ответ: принимается значение в интервале [0,100; 0,101]

Точное совпадение ответа — 3 балла

Решение.

Пусть после добавления соляной кислоты $[\text{H}^+] = x$, тогда $[\text{OH}^-] = x/10000 = x \cdot 10^{-4}$ (по условию). В то же время должно выполняться условие:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = x \cdot x \cdot 10^{-4} = 10^{-14}$$

$$x^2 = 10^{-10}$$

$$x = 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Пусть было добавлено V мл кислоты, это означает, что количество катионов водорода в растворе после добавления кислоты составило:

$$n(\text{H}^+) = C(\text{HCl}) \cdot V$$

А их концентрация:

$$n(\text{H}^+) / (V_{\text{нач}} + V) = c \cdot V / (V_{\text{нач}} + V) = x$$

где $V_{\text{нач}}$ – начальный объём раствора

Выразим из этого уравнения V :

$$V = x \cdot V_{\text{нач}} / (C(\text{HCl}) - x) = 10^{-5} \cdot 100 / (0,01 - 10^{-5}) = 0,1001 \text{ мл}$$

$$V = \mathbf{0,1001 \text{ мл}}$$

Задание № 11.2

Условие:

Какой объём 0,01 М гидроксида натрия в мл нужно добавить к 100 мл дистиллированной воды, чтобы концентрация катионов водорода в растворе стала в десять тысяч раз меньше, чем концентрация гидроксид-анионов? Учтите, что в водных растворах при комнатной температуре выполняется соотношение:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Квадратными скобками обозначаются концентрации ионов в моль/л.

Ответ: принимается значение в интервале [0,100; 0,101]

Точное совпадение ответа — 3 балла

Решение.

Пусть после добавления гидроксида натрия (NaOH) $[\text{OH}^-] = x$, тогда $[\text{H}^+] = x/10000 = x \cdot 10^{-4}$ (по условию). В то же время должно выполняться условие:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = x \cdot x \cdot 10^{-4} = 10^{-14}$$

$$x^2 = 10^{-10}$$

$$x = 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Пусть было добавлено V мл щёлочи, это означает, что количество гидроксид-ионов в растворе после добавления щёлочи составило:

$$n(\text{OH}^-) = C(\text{NaOH}) \cdot V$$

А их концентрация:

$$n(\text{OH}^-) / (V_{\text{нач}} + V) = c \cdot V / (V_{\text{нач}} + V) = x$$

где $V_{\text{нач}}$ – начальный объём раствора

Выразим из этого уравнения V :

$$V = x \cdot V_{\text{нач}} / (C(\text{NaOH}) - x) = 10^{-5} \cdot 100 / (0,01 - 10^{-5}) = 0,1001 \text{ мл}$$

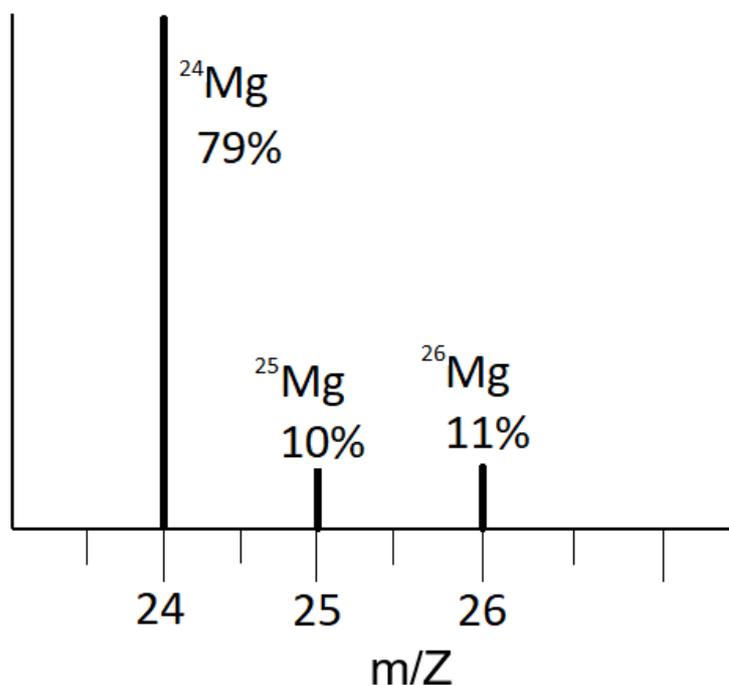
$$V = \mathbf{0,1001 \text{ мл}}$$

Задание № 12.1

Общее условие:

Метод масс-спектрометрии позволяет зафиксировать сигналы от отдельных изотопологов (молекул одного и того же вещества, различающихся только изотопным составом), что дает возможность надежно определить брутто-формулу веществ. Количество сигналов в масс-спектре будет равно числу изотопологов, а интенсивность сигналов будет определяться распространенностью изотопов в природе.

Например, масс-спектр атомарного иона магния будет выглядеть так:



Условие:

Определите количество сигналов в масс-спектре молекулярного иона трихлорида брома, если известно, что в природе и бром, и хлор представлены двумя изотопами (^{79}Br , ^{81}Br , ^{35}Cl и ^{37}Cl соответственно).

Ответ: 5

Точное совпадение ответа — 2 балла

Условие:

При каком значении молярной массы молекулярного иона сигнал будет наименее интенсивным?

Ответ: 192

Точное совпадение ответа — 2 балла

Решение.

Рассмотрим возможный изотопный состав трихлорида брома и соответствующие различным изотопологам молекулярные массы.

$^{79}\text{Br}^{35}\text{Cl}_3$ $M = 184$ а.е.м.

$^{79}\text{Br}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$ $M = 186$ а.е.м

$^{79}\text{Br}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2$ $M = 188$ а.е.м

$^{79}\text{Br}^{37}\text{Cl}_3$ $M = 190$ а.е.м.

$^{81}\text{Br}^{35}\text{Cl}_3$ $M = 186$ а.е.м.

$^{81}\text{Br}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$ $M = 188$ а.е.м.

$^{81}\text{Br}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2$ $M = 190$ а.е.м.

$^{81}\text{Br}^{37}\text{Cl}_3$ $M = 192$ а.е.м.

Итого получается 5 различных значений молекулярных масс, что соответствует 5 пикам в масс-спектре.

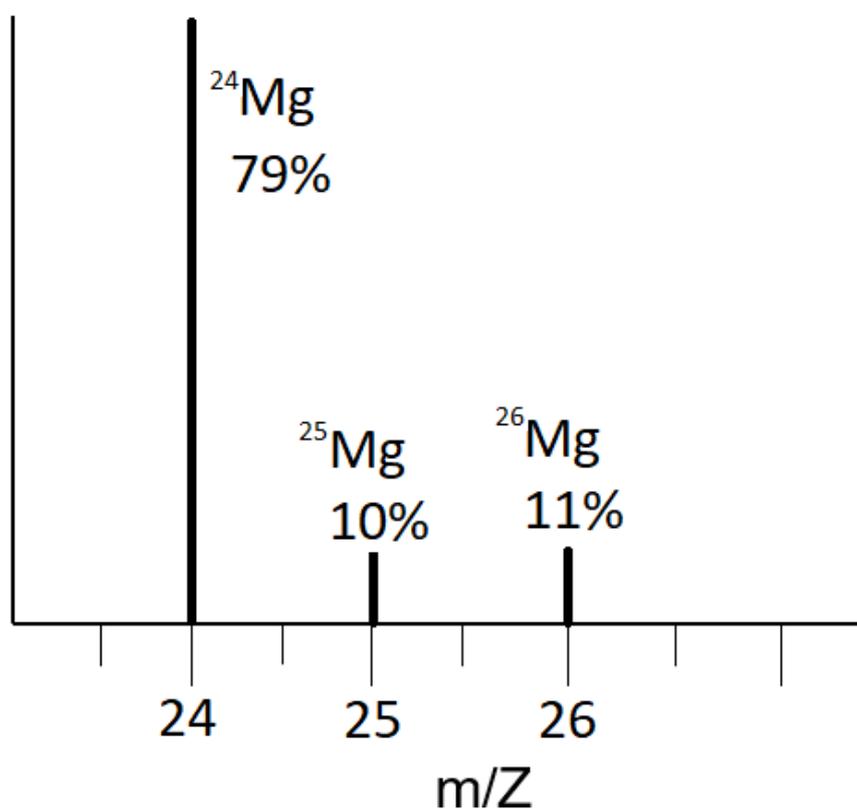
Наименее интенсивный сигнал в масс-спектре должен соответствовать наименее вероятной комбинации изотопов. У брома содержание обоих изотопов в природе равновероятно, а у хлора содержание ^{37}Cl существенно меньше, чем ^{35}Cl (обратите внимание, что средняя атомная масса хлора – 35,453 а.е.м. - намного ближе к 35, чем к 37). Наименее распространенным изотопологом является $^{81}\text{Br}^{37}\text{Cl}_3$ с молекулярной массой **192** а.е.м.

Задание № 12.2

Общее условие:

Метод масс-спектрометрии позволяет зафиксировать сигналы от отдельных изотопологов (молекул одного и того же вещества, различающихся только изотопным составом), что дает возможность надежно определить брутто-формулу веществ. Количество сигналов в масс-спектре будет равно числу изотопологов, а интенсивность сигналов будет определяться распространенностью изотопов в природе.

Например, масс-спектр атомарного иона магния будет выглядеть так:



Условие:

Определите количество полос в масс-спектре молекулярного иона дихлорида меди, если известно, что в природе и медь, и хлор представлены двумя изотопами (^{63}Cu , ^{65}Cu , ^{35}Cl и ^{37}Cl соответственно).

Ответ: 4

Точное совпадение ответа — 2 балла

Условие:

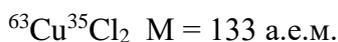
При каком значении молярной массы молекулярного иона сигнал будет наименее интенсивным?

Ответ: 139

Точное совпадение ответа — 2 балла

Решение.

Рассмотрим возможный изотопный состав дихлорида меди и соответствующие различным изотопологам молекулярные массы.



Итого получается 4 различных значения молекулярных масс, что соответствует **4** пикам в масс-спектре.

Наименее интенсивный сигнал в масс-спектре должен соответствовать наименее вероятной комбинации изотопов. У меди менее распространенным изотопом является ${}^{65}\text{Cu}$, а у хлора содержание ${}^{37}\text{Cl}$ существенно меньше, чем ${}^{35}\text{Cl}$ (обратите внимание, что средняя атомная масса меди – 63,546 а.е.м.,- намного ближе к 63, чем к 65, а средняя атомная масса хлора – 35,453 а.е.м. - намного ближе к 35, чем к 37. Наименее распространенным изотопологом является ${}^{65}\text{Cu} {}^{37}\text{Cl}_2$ с молекулярной массой **139** а.е.м.