

**Муниципальный этап Всероссийской олимпиады школьников
по химии
2019/2020 учебного года
Комплект заданий для учащихся 11 класса**

КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ

Задача 1. Вещество **A** – токсичная бесцветная жидкость с резким неприятным запахом. При окислении **A** выделяется большое количество тепла, поэтому это вещество используется в качестве ракетного топлива. При контакте с тетраоксидом азота вещество **A** самовоспламеняется, что обеспечивает лёгкий запуск ракетных двигателей.

Установите молекулярную формулу вещества **A**, если известно, что оно содержит 46,67% азота, 40% углерода и 13,33% водорода; плотность **A** по водороду составляет 30. Приведите возможную структурную формулу вещества **A**, если известно, что оно содержит только первичные атомы углерода. К какому классу веществ можно отнести вещество **A**? Напишите реакцию взаимодействия вещества **A** с тетраоксидом азота, если известно, что все продукты реакции являются компонентами воздуха. Определите, сколько тонн вещества **A** потребуется для запуска ракеты-носителя «Протон», если при взаимодействии 1 моль вещества **A** с тетраоксидом азота выделяется 1794 кДж тепла, а для запуска «Протона» необходима энергия $1,2 \cdot 10^{10}$ кДж. **14 баллов**

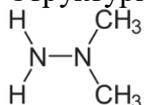
Решение:

Установим молекулярную формулу вещества **A**.

Пусть масса **A** = 100 г, тогда $m(\text{N}) = 46,67$ г, $m(\text{C}) = 40$ г, $m(\text{H}) = 13,33$ г; $n(\text{N}) = 46,67/14 = 3,33$ моль, $n(\text{C}) = 40/12 = 3,33$ моль, $n(\text{H}) = 13,33/1 = 13,33$ моль.

$n(\text{N}) : n(\text{C}) : n(\text{H}) = 3,33 : 3,33 : 13,33 = 1 : 1 : 4$. Простейшая формула NCH_4 . $M(\text{NCH}_4) = 30$ г/моль. Т.к. $D_{\text{H}_2} = 30$, то $M(\text{A}) = 60$ г/моль, что в 2 раза больше молекулярной массы простейшего состава. Следовательно, молекулярная формула вещества **A** – $\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_8$.

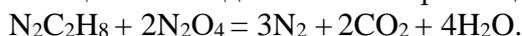
Структурная формула вещества **A**:



(принимается также формула с метилами при разных атомах азота)

Его можно отнести к классу аминов (или органических производных гидразина, или просто азотсодержащих органических веществ).

Реакция взаимодействия с тетраоксидом азота:



Расчет массы $\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_8$, необходимой для запуска ракеты:

1 моль $\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_8$ - 1794 кДж, или

60 г $\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_8$ – 1794 кДж

x г $\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_8$ – $1,2 \cdot 10^{10}$ кДж.

Решая пропорцию, находим: $x = 4 \cdot 10^8$ г = 400 т.

Критерии оценивания.

За установление молекулярной формулы – **3 балла** (если установлена только простейшая – 2 балла);

за установление структурной формулы – **3 балла**;

за уравнение реакции – **3 балла**;

за расчет массы, необходимой для взлета ракеты – **3 балла**;

за класс вещества (в любой приведенной в ключах формулировке) – **2 балла**.

Итого 14 баллов.

Задача 2. Мягкий серебристо-белый легкоплавкий металл **A** нагрели с серой. Полученное твердое вещество **B** полностью растворили в избытке раствора гидроксида натрия. Через полученный раствор пропустили сероводород. В результате выпал белый осадок **C**. Его отфильтровали, промыли и прокалили до постоянной массы. Полученное белое вещество **D** проанализировали и установили, что оно содержит 74,39% **A**. **D**

растворяется как в растворе серной кислоты, так и в растворе гидроксида натрия с образованием веществ **Е** и **Ф** соответственно.

Установите формулы веществ **А – Ф** (используйте расчет), напишите уравнения превращений вещества **А** и его соединений, описанные в задаче. Кто предсказал и открыл металл **А** и каково происхождение его названия? **21 балл**

Решение.

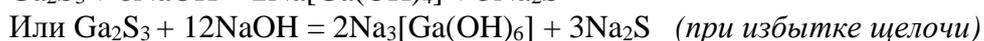
При взаимодействии металла **А** с серой образуется сульфид этого металла (**В**). При растворении в щелочи образуется гидроксокомплекс данного металла. При действии сероводорода выпадает гидроксид металла **С**. При его прокаливании получается оксид **Д**. Тот факт, что он растворим в кислотах и щелочах, указывает на его амфотерность.

Перебирая степень окисления металла в оксиде, установим его формулу. В амфотерных оксидах степень окисления металлов обычно +2 или +3, поэтому рассмотрим эти варианты в первую очередь.

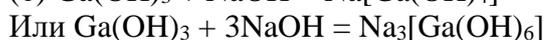
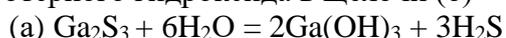
Пусть с.о. = +2. Тогда формула оксида AO . Пусть масса $AO = 100$ г, тогда $m(A) = 74,39$ г, $m(O) = 25,61$ г; $n(O) = 25,61/16 = 1,6$ моль = $n(A)$. $M(A) = 74,39/1,6 = 46,5$ г/моль. Двухвалентного металла с такой молярной массой не существует.

Пусть с.о. = +3. Тогда формула оксида A_2O_3 . Пусть масса $A_2O_3 = 100$ г, тогда $m(A) = 74,39$ г, $m(O) = 25,61$ г; $n(O) = 25,61/16 = 1,6$ моль; $n(A) = \frac{2}{3} n(O) = 1,067$ моль. $M(A) = 74,39/1,067 = 69,7$ г/моль. Это *галлий*.

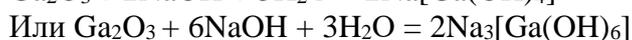
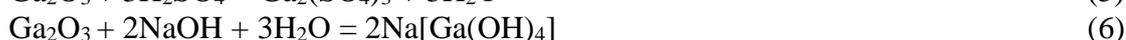
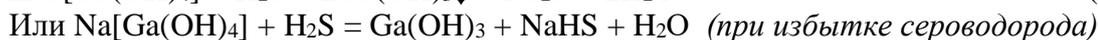
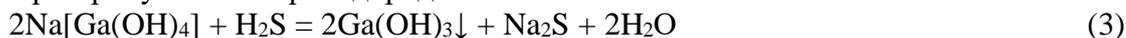
Уравнения реакций:



Реакцию (2) допускается написать в две стадии: разложение водой (а) и растворение амфотерного гидроксида в щелочи (б)



При пропускании сероводорода



А – Ga, В – Ga₂S₃, С – Ga(OH)₃, Д – Ga₂O₃, Е – Ga₂(SO₄)₃, Ф – Na[Ga(OH)₄] (или Na₃[Ga(OH)₆]).

Галлий предсказал Д.И. Менделеев и открыл Лекок де Буабодран. Назван галлий в честь Родины де Буабодрана Франции (Галлия – древнее название Франции).

Критерии оценивания.

За установление формул веществ **А – Ф** (используя расчет) – по 1 баллу, всего **6 баллов**; без использования расчета – по 0,5 баллов, всего 3 балла.

За уравнения (1) – (6) – по 2 балла, всего **12 баллов**.

За имена предсказателя, первооткрывателя и происхождение названия – по 1 баллу, всего **3 балла**. **Итого 21 балл**

Задача 3. При взаимодействии 0,3 моль неизвестного органического соединения с избытком натрия выделилось 6,72 л (н.у.) газа. Установите молекулярную и структурную формулы исходного соединения, дайте пояснения, назовите его, если известно, что при взаимодействии 18,24 г этого соединения с равным количеством хлороводорода образуется 22,68 г органического соединения, молекула которого содержит один атом кислорода и один атом хлора; молекула исходного вещества имеет несимметричное строение. Укажите возможные области применения исходного соединения. **18 баллов**

Решение.

Газ, выделяемый при взаимодействии органического вещества с натрием – водород. Количество водорода, которое выделяется при взаимодействии 0,3 моль неизвестного соединения с избытком натрия: $n(\text{H}_2) = V/V_M = 6,72/22,4 = 0,3$ моль. Количество вещества соединения равно количеству водорода — это возможно для органического вещества с двумя гидроксильными группами:



$\text{R}(\text{OH})_2$ может быть дикарбоновой кислотой, диолом, дигироксибензолом. Из перечисленных классов веществ с хлороводородом могут реагировать только диолы. Взаимодействие дикарбоновых кислот и дигироксибензолов с HCl невозможно, т.к. они, как и хлороводород, обладают кислотными свойствами.

Уравнение реакции взаимодействия диола с равным количеством хлороводорода (замещается только одна гидроксогруппа) в общем виде следующее:
 $\text{R}(\text{OH})_2 + \text{HCl}(\text{r}) = \text{R}(\text{OH})\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \quad (2)$

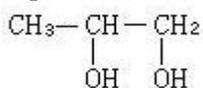
Обозначим $M(\text{R}) = x$, тогда молярная масса $\text{R}(\text{OH})_2 = 34 + x$, молярная масса $\text{R}(\text{OH})\text{Cl} = 52,5 + x$.

Так как, согласно уравнению (2), $n(\text{R}(\text{OH})_2) = n(\text{R}(\text{OH})\text{Cl})$, то

$$18,24/(34 + x) = 22,68/(52,5 + x) \quad (3)$$

Решая уравнение (3), находим: $x = 42 = M(\text{R})$, следовательно R имеет формулу C_3H_6 .

Молекулярная формула вещества $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_2$. Это пропиленгликоль или пропандиол-1,2. Пропандиол-1,3 не подходит, т.к. не выполняется условие о несимметричном строении.



Используется в роли антифриза в системах отопления, вентилирования и кондиционирования, как растворитель, в лакокрасочной промышленности.

Критерии оценивания.

За вывод, что газ – водород – **1 балл**.

За расчет количества водорода – **1 балл**.

За вывод, что вещество содержит две гидроксогруппы (или схему 1) – **2 балла**.

За вывод, что это двухатомный спирт – **2 балла**.

За уравнение (2) – **2 балла**.

За расчет по уравнению (2) и определение молярной массы вещества – **6 баллов**.

За установление структурной формулы вещества – **2 балла** (с обоснованием) или 1 балл без обоснования.

За указание хотя бы одной области применения – **2 балла**.

Итого 18 баллов

Задача 4. В результате взаимодействия 4,48 г смеси изомерных алкенов состава C_4H_8 с раствором перманганата калия в присутствии серной кислоты образовалось 1,16 г ацетона и 4,8 г уксусной кислоты.

Какие еще углеродсодержащие соединения и в каком количестве были получены, если окисление прошло с количественным выходом? Приведите их названия, молекулярные и структурные формулы.

Каков качественный и количественный (в мольных долях) состав исходной смеси? Назовите все изомерные алкены, присутствующие в смеси, и приведите их структурные формулы. Приведите уравнения реакций окисления изомерных алкенов. **30 баллов**

Решение.

Общее количество изомерных алкенов: $n(\text{C}_4\text{H}_8) = 4,48/56 = m/M = 0,08$ моль

Количество ацетона: $n(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = 1,16/58 = m/M = 0,02$ моль

Количество уксусной кислоты: $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = m/M = 4,8/60 = 0,08$ моль

Ацетон получается при окислении 2-метилпропена:



Уксусная кислота получается при окислении бутена-2:



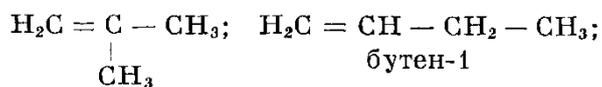
Из реакции (1) $\nu(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = \nu((\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2) = \nu(\text{CO}_2) = 0,02$ моль.

Из реакции (2) $\nu(\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3) = \frac{1}{2} \cdot \nu(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,04$ моль.

$\nu(\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3) + \nu((\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2) = 0,04 + 0,02 = 0,06$ моль.

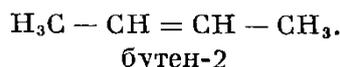
Т.к. количество изомерных алкенов 0,08 моль, следовательно, в их смеси присутствовало 0,02 моль какого-либо еще алкена.

Изомерные алкены состава C_4H_8 :



2-метилпропен

бутен-1



бутен-2

Отсюда вытекает, что третий алкен, присутствующий в смеси, – бутен-1.

Реакция его окисления:



ν (бутена-1) = 0,02 моль, тогда ν ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) = 0,02 моль

ν (CO_2) из реакции (3) = 0,02 моль, из реакции (1) = 0,02 моль. Всего $\nu(\text{CO}_2) = 0,04$ моль.

Итак, углеродсодержащие продукты (помимо указанных в задаче): $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ – пропионовая кислота - 0,02 моль, углекислый газ ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) - 0,04 моль.

Состав исходной смеси: бутен-1 – 0,02 моль

бутен-2 – 0,04 моль

2-метилпропен – 0,02 моль

Мольные доли алкенов в смеси: $N(\text{бутен-1}) = 0,02/0,08 = 0,25$ (25%); $N(\text{бутен-2}) = 0,04/0,08 = 0,5$ (50%); $N(2\text{-метилпропен}) = 0,02/0,08 = 0,25$ (25%).

Ответ: Состав исходной смеси: бутен-1 – 25% моль; бутен- 2 – 50% моль; 2-метилпропен – 25% моль. Продукты: CO_2 - 0,04 моль; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ – 0,02 моль.

Критерии оценивания.

За расчет общего количества изомерных алкенов, ацетона и уксусной кислоты – по 1 баллу, всего **3 балла**.

За уравнения (1) – (3) по 3 балла, всего **9 баллов**. Если написаны только схемы окисления – по 1 баллу за схему.

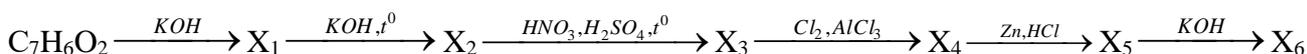
За структурные формулы исходных алкенов – по 2 балла, всего **6 баллов**, за структурную формулу пропионовой кислоты – **2 балла**, углекислого газа – **1 балл**.

За названия алкенов – по 1 баллу, всего **3 балла**, за название дополнительных продуктов окисления (пропионовая кислота, углекислый газ) и их количество – по 1 баллу, всего **2 балла**.

За расчет количества исходных алкенов – по 1 баллу, всего **3 балла**, за расчет их мольных долей в смеси – **1 балл**.

Итого 30 баллов

Задача 5. Составьте уравнения реакций, соответствующих данной цепочке превращений. В уравнениях укажите структурные формулы веществ. Приведите названия веществ X_1 - X_4 , X_6



17 баллов

Решение.

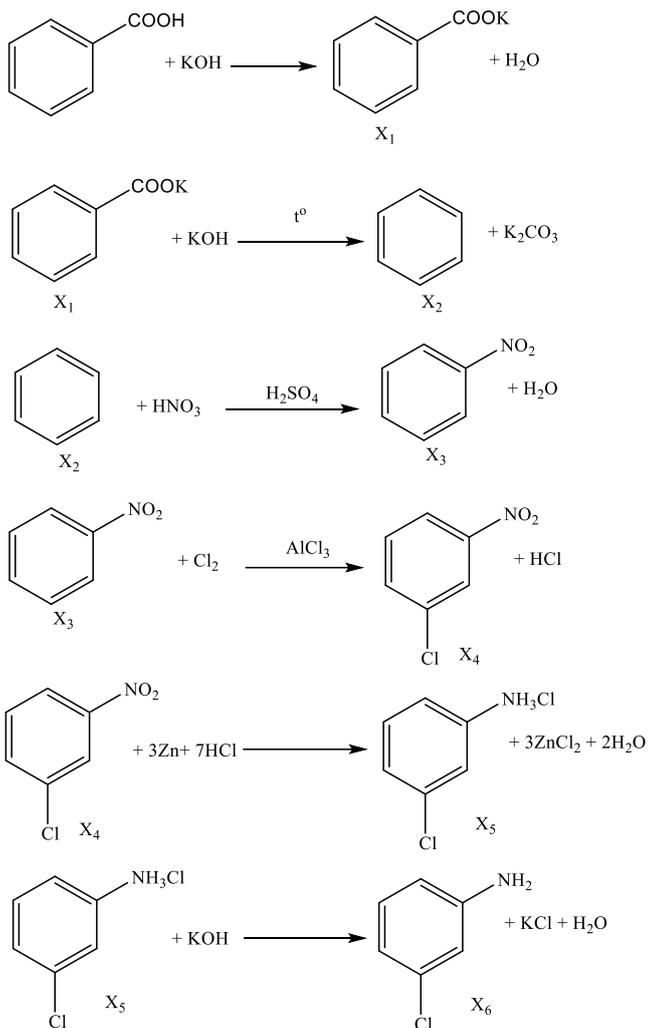
X_1 – бензоат калия

X_2 – бензол

X_3 – нитробензол

X_4 – 3-хлорнитробензол (метахлорнитробензол)

X_6 – 3-хлоранилин (метахлоранилин)



Критерии оценивания.

За уравнения (1) – (6) по 2 балла, всего **12 баллов**. Если написаны только структурные формулы веществ – по 1 баллу, всего 6 баллов. Если в реакции хлорирования нитробензола хлор поставлен в орто или пара положение, за эту реакцию ставится 0 баллов. За остальные реакции баллы (за положение заместителя) не снижаются. За названия веществ – по 1 баллу, всего **5 баллов**. Если в веществах X₄ и X₆ неверно указано положение заместителя, то за их названия – 0 баллов.

Итого 17 баллов.