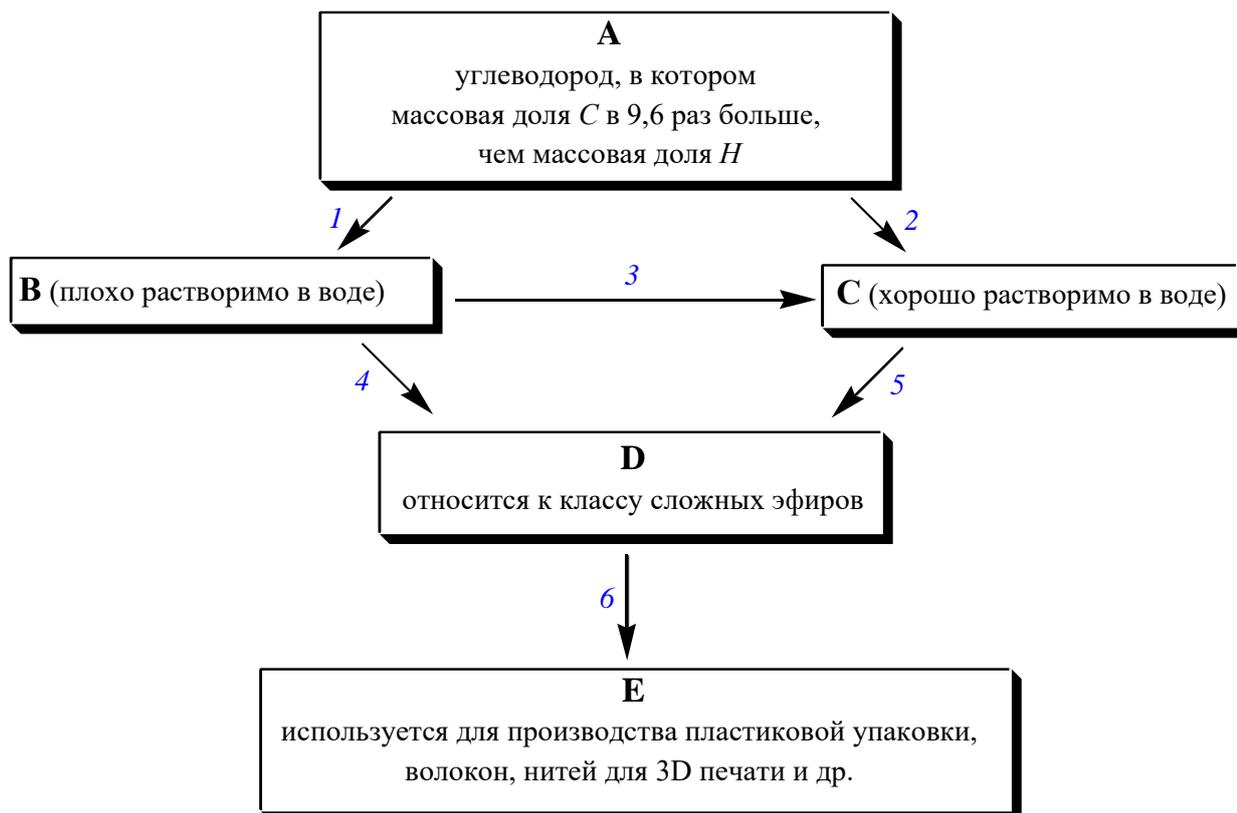


Всероссийская олимпиада школьников по химии.
Муниципальный этап.
2021-2022 уч. год

11 класс

Задача 1 (20 баллов).

Расшифруйте схему. Проведите расчеты и определите структурную формулу соединения **A**. Напишите уравнения реакций **1-6**, используя структурные формулы органических веществ и указывая условия проведения реакций. Назовите соединения **A-E**.



Решение и критерии оценивания

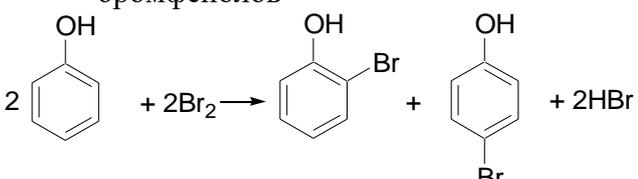
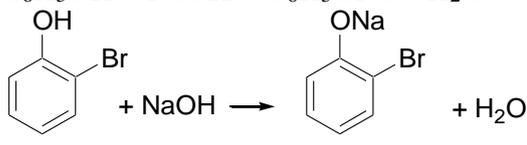
Решение и критерии оценивания	Баллы
Расчет формулы A Пусть $x = \omega(\text{H})$, тогда $\omega(\text{C}) = 9,6x$ $x + 9,6x = 100$; $x = 9,43\% = \omega(\text{H})$, $\omega(\text{C}) = 90,57\%$ Простейшая формула C_4H_5 , молекулярная C_8H_{10}	4
Структурная формула $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	1
Уравнения реакций 1) Окисление в кислой среде, например $5 \text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 + 12\text{KMnO}_4 + 18\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5 \text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + 12\text{MnSO}_4 + 6\text{K}_2\text{SO}_4 + 28\text{H}_2\text{O}$	2
2) Окисление в нейтральной или щелочной среде, например	2

$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 + 4\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{KOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOK} + 4\text{MnO}_2 + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ <p>или</p> $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 + 12\text{KMnO}_4 + 14\text{KOH} \rightarrow \text{KOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOK} + 12\text{K}_2\text{MnO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$	
3)	1
$\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + 2\text{KOH} \rightarrow \text{KOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOK} + 2\text{H}_2\text{O}$	1
4)	
$\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + 2\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{H}_3\text{COOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	
5)	2
$\text{KOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOK} + 2\text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{H}_3\text{COOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_3 + 2\text{KBr}$	2
6)	
$n \text{H}_3\text{COOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_3 + n \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \left[\text{-(H}_2\text{C)}_2\text{-O-C(=O)-C}_6\text{H}_4\text{-C(=O)-O-} \right]_n + 2n \text{CH}_3\text{OH}$	
А – 1,4-диметилбензол или <i>para</i> -ксилол	1
В – бензол-1,4-дикарбоновая кислота или терефталевая кислота	1
С – бензол-1,4-дикарбоксилат калия или терефталат калия	1
Д – диметилвый эфир бензол-1,4-дикарбоновой кислоты или диметилвый эфир терефталевой к-ты или диметилтерефталат	1
Е – полиэтилентерефталат	1
Всего	20

Задача 2 (20 баллов).

Смешали 90 мл (плотность 0,89 г/мл) раствора брома в бензоле с содержанием брома 1% и 81 мл (плотность 0,87 г/мл) раствора фенола в бензоле с содержанием фенола 2%. К образовавшейся смеси прилили 45,7 мл (плотность 1,05 г/мл) 5 % водного раствора гидроксида натрия, тщательно перемешали и отделили водный слой. Во сколько раз уменьшится массовая доля щелочи в полученном водном растворе? (Считать, что реакции протекают со 100% выходом, реакциями гидролиза и растворимостью бензола в воде пренебречь.)

Решение и критерии оценивания

Решение и критерии оценивания	Баллы
<p>Уравнения реакций</p> <p>1) В <u>неводных</u> растворах фенол бромится до смеси <i>орто</i>- и <i>пара</i>-бромфенолов*</p>  <p>2) $\text{HBr} + \text{NaOH} = \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$</p> <p>3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$</p> <p>4)  (пара-изомер аналогично)</p>	<p>3</p> <p>1</p> <p>1</p> <p>2</p>
<p>Расчет количеств исходных веществ</p> $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = \frac{81 \cdot 0,87 \cdot 0,02}{94} = 0,015 \text{ моль} - \text{избыток}$ $n(\text{Br}_2) = \frac{90 \cdot 0,89 \cdot 0,01}{160} = 0,005 \text{ моль} - \text{недостаток}$ $n(\text{NaOH}) = \frac{45,7 \cdot 1,05 \cdot 0,05}{40} = 0,06 \text{ моль}$	<p>1</p> <p>1</p> <p>1</p>
<p>Расчеты по уравнениям реакций</p> $n_1(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = n(\text{Br}_2) = n(\text{бромфенолов}) = n(\text{HBr}) = 0,005 \text{ моль} - \text{по ур. 1}$ $n_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 0,015 - 0,005 = 0,01 \text{ моль} - \text{остаток}$ $n_1(\text{NaOH}) = n(\text{HBr}) = 0,005 \text{ моль} - \text{по ур. 2}$ $n_2(\text{NaOH}) = n_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 0,01 \text{ моль} - \text{по ур. 3}$ $n_3(\text{NaOH}) = n(\text{бромфенолов}) = 0,005 \text{ моль} \text{ по ур. 4}$ $n_{\text{общ}}(\text{NaOH}) = 0,005 + 0,01 + 0,005 = 0,02 \text{ моль}$ $n_{\text{ост}}(\text{NaOH}) = 0,06 - 0,02 = 0,04 \text{ моль}; m(\text{NaOH}) = 1,6 \text{ г}$	<p>4</p>
<p>Расчет массы раствора</p> $m(\text{р-ра}) = m(\text{р-ра NaOH}) + m(\text{HBr}) + m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) + m(\text{бромфенолов})$ $m(\text{р-ра NaOH}) = 45,7 \cdot 1,05 = 48 \text{ г}; m(\text{HBr}) = 0,005 \cdot 81 = 0,405 \text{ г}$ $m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 0,01 \cdot 94 = 0,94 \text{ г}; m(\text{бромфенолов}) = 0,005 \cdot 173 = 0,865 \text{ г}$ $m(\text{р-ра}) = 50,21 \text{ г}$	<p>5</p>
<p>Расчет массовой доли NaOH</p> $\omega_1(\text{NaOH}) = \frac{1,6}{50,21} = 0,0319 \text{ или } 3,19 \text{ (3,2) \%}$ $\frac{5}{3,19} = 1,567 \approx 1,6; \omega(\text{NaOH}) \text{ уменьшится } \approx \text{ в } 1,6 \text{ раза.}^*$	<p>1</p>
<p>Всего</p>	<p>20</p>

* если вместо монобромфенолов будет написано образование 2,4,6-трибромфенола, то ответ не изменится (в 1,6 раза)! В случае правильно выполненных расчетов рекомендуется снять 5 баллов за уравнения 1 и 4 и оценить задачу в 15 баллов.

Задача 3 (20 баллов).

Известно, что при галогенировании алканов наиболее легко подвергается замещению атом водорода при третичном углеродном атоме, однако третичные галогеналканы не всегда являются основными продуктами реакции из-за статистического фактора – как правило, атомов *H* при первичных и вторичных *C* гораздо больше, чем при третичных *C*.

- 1) Рассчитайте относительные скорости замещения атомов *H* при первичном, вторичном и третичном атомах *C*, если известно, что при хлорировании 2-метилбутана на свету при 20°C образовалась смесь: 35,6% 3-метил-2-хлорбутана, 27,4% 2-метил-1-хлорбутана, 23,3% 2-метил-2-хлорбутана и 13,7% 3-метил-1-хлорбутана. (Ответ дайте в виде «*x* : *y* : *z*»; скорость замещения при первичном атоме *C* примите равной 1).
- 2) Рассчитайте содержание (в %) монохлорпроизводных, образующихся при взаимодействии 2,2,4-триметилпентана с хлором на свету при 100 °С, если относительные скорости замещения атомов *H* при первичном, вторичном и третичном атомах *C* в этих условиях 1 : 3,3 : 4,4.
- 3) Приведите структурные формулы изомеров 2-метилбутана и 2,2,4-триметилпентана, которые при хлорировании на свету будут образовывать только одно монохлорпроизводное. Напишите уравнения реакций хлорирования этих соединений.

Решение и критерии оценивания

Решение и критерии оценивания					Баллы
1) Схема (уравнение) реакции или формулы исходного соединения и монохлорпроизводных					2
Тип <i>C</i>	Число <i>H</i>	%	% в расчете на один <i>H</i>	Относит. скорость	
перв	9	27,4+13,7=41,1	$\frac{41,1}{9}=4,57$	$\frac{4,57}{4,57}=1$	
втор	2	35,6	$\frac{35,6}{2}=17,8$	$\frac{17,8}{4,57}=3,9$	
трет	1	23,3	23,3	$\frac{23,3}{4,57}=5,1$	
Относительные скорости замещения атомов <i>H</i> при первичном, вторичном и третичном атомах <i>C</i> при 20 °С равны 1 : 3,9 : 5,1					4
2) Схема (уравнение) реакции или формулы исходного соединения и монохлорпроизводных					4
$\omega = \frac{\text{число атомов} \cdot \text{отн. скор}}{\Sigma \text{число атомов} \cdot \text{отн. скорость}} \cdot 100\%$					

Тип С	Число H	Относит. скорость	$\omega(\text{№ монохлорпроизв.}), \%$	6
перв	9	1	$\omega(1) = \frac{9 \cdot 1}{9 \cdot 1 + 6 \cdot 1 + 2 \cdot 3,3 + 1 \cdot 4,4} \cdot 100\% = 34,6\%$	
перв	6	1	$\omega(4) = \frac{6 \cdot 1}{9 \cdot 1 + 6 \cdot 1 + 2 \cdot 3,3 + 1 \cdot 4,4} \cdot 100\% = 23,1\%$	
втор	2	3,3	$\omega(2) = \frac{2 \cdot 3,3}{9 \cdot 1 + 6 \cdot 1 + 2 \cdot 3,3 + 1 \cdot 4,4} \cdot 100\% = 25,4\%$	
трет	1	4,4	$\omega(3) = \frac{1 \cdot 4,4}{9 \cdot 1 + 6 \cdot 1 + 2 \cdot 3,3 + 1 \cdot 4,4} \cdot 100\% = 16,9\%$	
3) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{HCl}$				2
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array} + \text{HCl}$				2
Всего				20

Задача 4 (20 баллов).

Объемная доля азота в воздухе составляет 78%, однако при этом в химической промышленности существует так называемая проблема «связанного» азота. Потребление «связанного» азота велико: и сельское хозяйство, и производство азотсодержащих органических соединений, и азотной кислоты, и т.д. Главной реакцией химии азота является реакция получения аммиака.

Задания и вопросы:

1. Напишите уравнение реакции получения аммиака, приведите и обоснуйте условия промышленного синтеза этого вещества
2. На основании данных таблицы рассчитайте равновесные концентрации исходных веществ и константу равновесия прямой реакции:

Реагент	азот	водород	аммиак
Исходная концентрация, моль/л	2,8	3,8	0
равновесная концентрация, моль/л	X	У	2,4

3. Какое количество тепла выделится при синтезе 224 литров аммиака (н.у.), если тепловой эффект реакции образования 2 моль аммиака равен 92,4 кДж? Приведите расчеты.
4. Приведите все реакции, лежащие в основе промышленного синтеза азотной кислоты. Рассчитайте массовую долю кислоты, которую можно получить из аммиака.

Решение и критерии оценивания

Решение и критерии оценивания	Баллы
1. $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ Синтез аммиака в промышленности проводится в присутствии катализатора, при повышенной температуре (от 400-600° С) и высоком давлении (40ГПа). – 1 балл Высокое давление используется для смещения равновесия вправо – 1 балл повышенная температура - для увеличения скорости химической реакции – 1 балл	3
2. Для определения вступивших в реакцию азота и водорода используем уравнение реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ и равновесную концентрацию аммиака. $\text{C}(\text{NH}_3) = 2,4$ моль/л; значит в реакцию вступило: $\text{C}(\text{N}_2) = 2,4/2 = 1,2$ моль/л; $\text{C}(\text{H}_2) = 2,4 \cdot 3/2 = 3,6$ моль/л – 1 балл	4

Равновесная концентрация водорода: $3,8-3,6=0,2$ моль/л – 1 балл Равновесная концентрация азота: $2,8-1,2=1,6$ моль/л. – 1 балл Константа равновесия: $K=[\text{NH}_3]^2/([\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2])^3=(2,4)^2/(1,6 \cdot 0,2^3)=450$ – 1 балл	
3. $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3 + 92,4 \text{ кДж}$ По уравнению при получении 2 моль NH_3 выделяется 92,4 кДж Значит при синтезе $n=224/22,4=10$ моль выделится X кДж $X=462$ кДж.	3
4. Синтез азотной кислоты проводится в три стадии: $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ (катализатор!) – 1 балл $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ – 1 балл $4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$ – 1 балл Из анализа уравнения 1 и 3 видно, что $n(\text{HNO}_3)=n(\text{NH}_3) = 4$ моль; – 2 балла количество оставшейся воды $n(\text{H}_2\text{O})=6-2=4$ моль – 2 балла, соответственно масса кислоты и воды: $m(\text{HNO}_3)=4 \text{ моль} \cdot 63 \text{ г/моль}=252 \text{ г}$ – 1 балл $m(\text{H}_2\text{O})=4 \text{ моль} \cdot 18 \text{ г/моль}=72 \text{ г}$ – 1 балл Расчет массовой доли азотной кислоты: $\omega=252/(252+72) \cdot 100\% = 77,8 \%$ – 1 балл	10

Задача 5. (20 баллов)

Насыщенный при температуре 100 °С раствор хлорида меди (II) массой 420 грамм (растворимость 110г на 100 г воды) охладили до температуры 20 °С (растворимость 72,7 г на 100 г воды). Выделившийся кристаллогидрат $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отделили. К фильтрату добавили 200 г раствора едкого натра с массовой долей NaOH 0,1. Определите массовые доли веществ в полученном растворе.

Решение и критерии оценивания

Решение и критерии оценивания	Баллы
$\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) $\text{CuCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NaCl}$ (2)	2
Масса хлорида меди и воды в насыщенном при 100 °С растворе: $m(\text{CuCl}_2) = 110 \cdot 420 / (100 + 110) = 220 \text{ г}$ $m(\text{H}_2\text{O}) = 420 - 220 = 200 \text{ г}$ Количество соли: $n(\text{CuCl}_2) = 220 \text{ г} / 135 \text{ г/моль} = 1,63 \text{ моль}$	3
Количество, масса соли и воды в образованном кристаллогидрате: $72,7 \cdot (420 - 135x - 36x) = (72,7 + 100) \cdot (220 - 135x)$ $X = n(\text{CuCl}_2) = 0,69 \text{ моль}$ $m(\text{CuCl}_2) = 135 \cdot 0,69 = 93,15 \text{ г}$ $m(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 18 \cdot 0,69 = 24,84 \text{ г}$, масса кристаллогидрата $93,15 + 24,84 = 117,99 \text{ г}$ $n(\text{CuCl}_2)_{\text{ост. в р-ре}} = 1,63 - 0,69 \text{ моль} = 0,94 \text{ моль}$ другой вариант пусть $n(\text{CuCl}_2)_{\text{в р-ре}} = x$; $m(\text{CuCl}_2)_{\text{в р-ре}} = 135 \cdot x$ $n(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1,63 - x$ $n(\text{H}_2\text{O})_{\text{в кристаллогидрате}} = 2(1,63 - x)$ $m(\text{H}_2\text{O})_{\text{в кристаллогидрате}} = 18 \cdot 2(1,63 - x)$ $m(\text{H}_2\text{O})_{\text{в растворе}} = 200 - 18 \cdot 2(1,63 - x) = 141,32 + 36x$ составляем уравнение $\frac{72,7}{100} = \frac{135x}{141,32 + 36x}$ $x = 0,94 \text{ моль} = n(\text{CuCl}_2)_{\text{в р-ре}}$	5

$m(\text{CuCl}_2)_{\text{в р-ре}} = 126,9 \text{ г}$ $m(\text{H}_2\text{O})_{\text{в растворе}} = 175,16 \text{ г}; m(\text{р-ра CuCl}_2) = 126,9 + 175,16 = 302,06 \text{ г}$	
<p>Количество гидроксида натрия:</p> $n(\text{NaOH}) = 0,1 \cdot 200/40 = 0,5 \text{ моль}$ по уравнению (2) щелочь в недостатке, значит $n(\text{CuCl}_2)_{\text{вст. в реакцию}} = 0,5 \cdot n(\text{NaOH}) = 0,5 \cdot 0,5 = 0,25 \text{ моль}$ $n(\text{CuCl}_2)_{\text{ост}} = 0,94 - 0,25 = 0,69 \text{ моль}$ $m(\text{CuCl}_2)_{\text{ост}} = 0,69 \cdot 135 = 93,15 \text{ г}$ $n(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 0,25 \text{ моль}; \text{ масса } m(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 0,25 \cdot 98 = 24,5 \text{ г}$ $n(\text{NaOH}) = n(\text{NaCl}) = 0,5 \text{ моль}, m(\text{NaCl}) = 0,5 \cdot 58,5 = 29,25 \text{ г}$	5
<p>Масса конечного раствора и массовые доли хлоридов натрия и меди:</p> $m_{\text{р-ра}} = m_{\text{р-ра}(\text{CuCl}_2), 100\text{С}} - m(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + m_{\text{р-ра NaOH}} - m_{\text{р-ра Cu}(\text{OH})_2} = 420 - 117,99 + 200 - 24,5 = 477,5 \text{ г}$ или $m(\text{р-ра}) = m(\text{р-ра CuCl}_2) + m(\text{р-ра NaOH}) - m(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 302,06 + 200 - 24,5 = 477,56 \text{ г}$ $\omega(\text{CuCl}_2) = 93,15/477,5 \cdot 100\% = 19,5\%$ $\omega(\text{NaCl}) = 29,25/477,5 \cdot 100\% = 6,1\%$	5