

**Муниципальный этап Всероссийской олимпиады школьников
по химии
2023 -2024 учебный год
11 класс
Максимальный балл – 100 баллов**

Задание 11-1

Смесь 2-х нитратов металлов массой 89,9 г прокалили и получили смесь оксидов массой 40,7 г, в которых степень окисления металлов, выше, чем в нитратах. Один из этих оксидов реагирует с хлороводородом с образованием 2,24 л желто-зеленого газа (н.у.).

1. Определить формулы нитратов, подтвердить необходимыми расчетами.
2. Написать уравнения реакций, о которых идет речь в задаче.

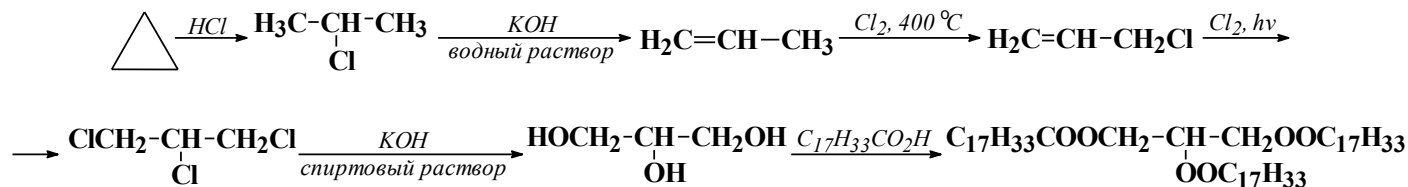
Критерии оценивания

| Содержание правильного ответа | Балл |
|---|------------------|
| <p>1. Очевидно, что оксид, реагирующий с хлороводородом – оксид марганца (IV), желто-зеленый газ - хлор</p> $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ | 3 балла |
| <p>2. Приведено уравнение реакции разложения нитрата марганца (II) и рассчитаны массы нитрата марганца (II) и оксида марганца (IV)</p> $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 = \text{MnO}_2 + 2\text{NO}_2$ $m(\text{MnO}_2) = 0,1 \cdot 87 \text{ г/моль} = 8,7 \text{ г}$ $m(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2) = 0,1 \cdot 179 \text{ г/моль} = 17,9 \text{ г}$ <p>Зная массы оксида и нитрата марганца, находим массы оксида и нитрата неизвестного металла (предполагаем, что степень окисления металла в оксиде и нитрате может быть не одинакова: в нитрате - +б, в оксиде - +а)</p> $m(\text{M}(\text{NO}_3)_б) = 89,9 - 17,9 = 72 \text{ г}$ $m(\text{MO}_{a/2}) = 40,7 - 8,7 = 32 \text{ г}$ | 6 баллов |
| <p>3. Пусть количество моль нитрата и оксида одинаковы и равны x. Составляем систему уравнений и решаем, вычитая из первого уравнения второе</p> $\begin{aligned} (\text{M} + 62б) \cdot x &= 72 \\ (\text{M} + 8а) \cdot x &= 32 \\ \text{Mx} + 62бx &= 72 \\ \text{Mx} + 8ax &= 32 \\ 62бx - 8ax &= 40 \end{aligned}$ <p>Так как вероятно, что степень окисления металла в нитрате не может быть меньше +2, допускаем, что степень окисления в оксиде +3 (б = 2; а = 3)</p> $\begin{aligned} 124x - 24x &= 40 \\ x &= 0,4 \\ \text{M} &= 56 \end{aligned}$ <p>Неизвестный металл - железо</p> | 9 баллов |
| <p>4. Приведено уравнение реакции разложения нитрата железа (II)</p> $4\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{NO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$ | 2 балла |
| ИТОГО | 20 баллов |

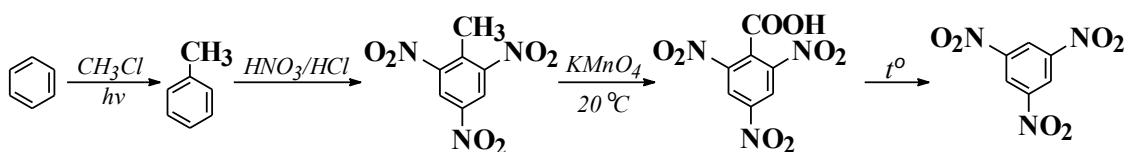
Задание 11-2

Представьте себе, что Вы — редактор научного издательства, ответственный за выпуск нового учебника по химии. Черновик книги, принесённый Вам на корректуру, содержит две схемы синтезов.

Первая схема:



Вторая схема:



1. Найдите в этих схемах ошибки и предложите свои исправления.
2. Напишите уравнения предложенных реакций. Использовать структурные формулы.
3. Написать уравнения щелочного гидролиза и гидрирования триолеата глицерина. Дать название соединению, образуемому при гидрировании.

Критерии оценивания

| Содержание правильного ответа | Балл |
|--|-----------|
| 1. Ошибки в 1-й схеме: 1) При гидрохлорировании циклопропана образуется 1-, а не 2-хлорпропан. 2) Дегидрохлорирование проводится спиртовым, а не водным раствором щелочи. 3) Для гидролиза же берётся наоборот водная, а не спиртовая щелочь. 4) В 4-й реакции для присоединения хлора не требуется свет ($h\nu$) | 4 балла |
| 2. Ошибки во 2 схеме: 1) Алкилирование бензола осуществляется в присутствии AlCl_3 (или FeCl_3) в качестве катализатора, свет не имеет значения. 2) Нитрование по бензольному кольцу ведётся нитрующей смесью (концентрированной азотная и серная кислоты), а вовсе не царской водкой. 3) Для окисления требуются более экстремальные, чем комнатная температура, условия — кипячение и кислая среда. | 3 балла |
| 4. Приведены все уравнения реакций согласно схемам <u>1-я схема</u> $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ (1) $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{KOH}_{(\text{спирт})} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ (2) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3 + \text{Cl}_2 (t^\circ\text{C}) \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$ (3) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Cl} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl} - \text{CHCl} - \text{CH}_2\text{Cl}$ (4) $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CHCl} - \text{CH}_2\text{Cl} + 3\text{KOH}_{(\text{водн})} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} - \text{CHON} - \text{CH}_2\text{OH} + 3\text{KCl}$ (5) | 10 баллов |

| | |
|--|------------------|
| $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH} + 3\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}(\text{CO} - \text{C}_{17}\text{H}_{33}) - \text{CHO}(\text{CO} - \text{C}_{17}\text{H}_{33}) - \text{CH}_2\text{O}(\text{CO} - \text{C}_{17}\text{H}_{33})$ (6) <u>2-я схема</u> $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{HCl}$ (1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + 3\text{HNO}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3(\text{NO}_2)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (2) $5\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{CH}_3 + 6\text{KMnO}_4 + 9\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{COOH} + 6\text{MnSO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 14\text{H}_2\text{O}$ (3) $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{COOH} (\text{t}^0\text{C}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3 + \text{CO}_2$ (4) | |
| 5. Приведены уравнения щелочного гидролиза и гидрирования триолеата глицерина $\text{CH}_2\text{O}(\text{CO} - \text{C}_{17}\text{H}_{33}) - \text{CHO}(\text{CO} - \text{C}_{17}\text{H}_{33}) - \text{CH}_2\text{O}(\text{CO} - \text{C}_{17}\text{H}_{33}) + 3\text{KOH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH} + 3\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOK}$ $\text{CH}_2\text{O}(\text{CO} - \text{C}_{17}\text{H}_{33}) - \text{CHO}(\text{CO} - \text{C}_{17}\text{H}_{33}) - \text{CH}_2\text{O}(\text{CO} - \text{C}_{17}\text{H}_{33}) + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O}(\text{CO} - \text{C}_{17}\text{H}_{35}) - \text{CHO}(\text{CO} - \text{C}_{17}\text{H}_{35}) - \text{CH}_2\text{O}(\text{CO} - \text{C}_{17}\text{H}_{35})$ При гидрировании образуется тристеарат глицерина | 3 балла |
| ИТОГО | 20 баллов |

Задание 11-3

В реактор объемом 1 л поместили 3 моля водорода и 1 моль азота. При достижении равновесия процесса давление в реакторе снизилось на 24,3%.

1. Назовите причины снижения давления в реакторе
2. Определите выход аммиака в %
3. Рассчитайте константу равновесия реакции. И определите в какую сторону смещено равновесие
4. Какие меры необходимо принимать для увеличения выхода аммиака? Учтите, что синтез аммиака экзотермический процесс.
5. Напишите уравнение реакции лабораторного способа получения аммиака.

Критерии оценивания

| Содержание правильного ответа | Балл |
|---|----------|
| 1. Представлена реакция синтеза аммиака $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ Снижение давления в реакторе происходит в связи с уменьшением количества молей газа в результате синтеза | 2 балла |
| 2. Рассчитано количество молей аммиака Пусть прореагировало $n(\text{N}_2) = x$, $n(\text{H}_2) = 3x$, следовательно, образовалось $n(\text{NH}_3) = 2x$. Так как, уменьшение объема газа в реакторе приводит к аналогичному уменьшению давления, а давление стало составлять 75,7% от начального, решаем уравнение $1-x + 3 - 3x + 2x = 0,757 \cdot 4$ $4-2x = 3,028$ $x = 0,486$ | 8 баллов |
| 3. Рассчитываем выход аммиака $n(\text{NH}_3) = 2x = 0,972$ моль, по уравнению реакции его должно было получиться 2 моль, следовательно, выход – $0,972/2 = 0,486$ (48,6%) | 2 балла |
| 4. Рассчитываем константу равновесия Концентрации газов в момент равновесия следующие: $n(\text{N}_2) = 1 - 0,486 = 0,514$ моль $n(\text{NH}_3) = 0,972$ моль $n(\text{H}_2) = 3 - 1,458 = 1,542$ моль | 6 баллов |

| | |
|--|------------------|
| $K_c = (0,972)^2 / (0,514)^1 \cdot (1,542)^3 = 0,5$ <p>Так как константа меньше 1, равновесие смещено в сторону исходных веществ.</p> <p>Для увеличения выхода аммиака необходимо повысить давление и уменьшить температуру.</p> | |
| <p>5. Представлено уравнение реакции лабораторного способа получения аммиака</p> $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{NH}_3\uparrow + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | 2 балла |
| ИТОГО | 20 баллов |

Задание 11-4

В 0,5 литрах дистиллированной воды растворили 5 г раствора муравьиной кислоты с массовой долей кислоты 85%.

1. Вычислить концентрацию ионов водорода в этом растворе и pH раствора, если $K_{\text{дисс}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а плотность раствора 1 г/см³. Изменением объема при смешении растворов пренебречь.

2. Написать реакции взаимодействия муравьиной кислоты с ацетилхлоридом, с подкисленным раствором перманганата калия, с аммиаком при нагревании, реакцию дегидратации

Критерии оценивания

| Содержание правильного ответа | Балл |
|---|------------------|
| <p>1. Рассчитаем молярную концентрацию муравьиной кислоты:</p> $C = n(\text{НСООН})/V \quad (V = 0,5 \text{ л})$ $n(\text{НСООН}) = m(\text{НСООН})/M(\text{НСООН})$ $m(\text{НСООН}) = w(\text{НСООН}) \cdot m(\text{р-ра})$ <p>Следовательно:</p> $m(\text{НСООН}) = 0,85 \cdot 5 \text{ г} = 4,25 \text{ г}$ $n(\text{НСООН}) = 4,25 \text{ г} / 46 \text{ г/моль} = 0,092 \text{ моль}$ $C = 0,092 / 0,5 = 0,184 \text{ моль/л}$ | 4 балла |
| <p>2. Кислота слабая, поэтому концентрацию ионов водорода в растворе находим по уравнению:</p> $C(\text{H}^+) = \sqrt{K_{\text{дисс}} \cdot C_0} = \sqrt{(2 \cdot 10^{-4}) \cdot 0,184} = 0,0061 \text{ моль/л}$ <p>Тогда, $\text{pH} = -\lg(C(\text{H}^+)) = -\lg(0,0061) = 2,21$</p> <p>Среда – кислая.</p> | 8 баллов |
| <p>3. Приведены уравнения реакций</p> $\text{НСООН} + \text{ClCOCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOSOH} + \text{HCl}$ $5\text{НСООН} + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{CO}_2 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{НСООН} + \text{NH}_3(t^0\text{C}) \rightarrow \text{HCONH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{НСООН}(t^0\text{C}) \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ | 8 баллов |
| ИТОГО | 20 баллов |

Задание 11-5 (мысленный эксперимент)

Одно из положений теории А.М. Бутлерова определяет, что с помощью химических свойств можно определить химическое строение. Имея в наличии следующие реактивы: $\text{Na}_{\text{мет}}$, $\text{NaOH}_{(\text{с ф-ф})}$, $\text{KMnO}_4(\text{подкисл})$, предложить способы определения химического строения изомеров на основании различия их химических свойств:

а) 2 изомера C_8H_{10}

б) 3 изомера $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$

в) 3 изомера C_4H_6

1. Составить таблицу с указанием возможных реакций.

2. Написать реакции между предложенными веществами, с помощью которых изомеры можно различить.

3. Дать названия всех изомеров и продуктов представленных Вами реакций.

Критерии оценивания

| | Na _{мет} | NaOH _(с ф-ф) | KMnO _{4(подкисл)} |
|---------------------|-------------------|-------------------------|----------------------------|
| диметилбензол | | | + |
| этилбензол | | | + ↑ |
| метилфенол | + ↑ | + (обесцвечивание) | + |
| метилфениловый эфир | | | |
| бензиловый спирт | + ↑ | | + |
| бутин - 1 | + ↑ | | + ↑ |
| бутин - 2 | | | + |
| бутадиен -1,3 | | | + ↑ |

| Содержание правильного ответа | Балл |
|--|------------------|
| <p>а) С помощью подкисленного раствора перманганата калия можно различить диметилбензол (1) и этилбензол (2)</p> $5C_6H_4(CH_3)_2 + 12KMnO_4 + 18H_2SO_4 \rightarrow 5C_6H_4(COOH)_2 + 12MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 28H_2O \quad (1)$ $5C_6H_5(C_2H_5) + 12KMnO_4 + 18H_2SO_4 \rightarrow 5C_6H_5(COOH) + 5CO_2\uparrow + 12MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 28H_2O \quad (2)$ <p>При окислении диметилбензола образуется фталевая кислота При окислении этилбензола образуется бензойная кислота и выделяется углекислый газ.</p> | 6 баллов |
| <p>б) Изомеры состава C₇H₈O, которые можно различить данными реактивами – это метилфенол (1, 2, 3), бензиловый спирт (3), метилфениловый эфир</p> $2C_6H_4CH_3(OH) + 2Na \rightarrow 2C_6H_4CH_3(ONa) + H_2\uparrow \quad (1)$ $C_6H_4CH_3(OH) + NaOH \rightarrow C_6H_4CH_3(ONa) + H_2O \quad (2)$ $2C_6H_5CH_2OH + 2Na \rightarrow 2C_6H_5CH_2ONa + H_2\uparrow \quad (4)$ <p>C₆H₅CH₂OH + NaOH – реакция не идет C₆H₅OCH₃ не реагирует ни с натрием, ни со щелочью</p> | 6 баллов |
| <p>в) Изомеры состава C₄H₆ – бутин-1, бутин-2, бутадиен-1,3</p> $2CH\equiv C - CH_2 - CH_3 + 2Na \rightarrow 2NaC\equiv C - CH_2 - CH_3 + H_2\uparrow \quad (1)$ $5CH\equiv C - CH_2 - CH_3 + 8KMnO_4 + 12H_2SO_4 \rightarrow 5C_2H_5COOH + 5CO_2\uparrow + 8MnSO_4 + 4K_2SO_4 + 12H_2O \quad (2)$ <p>CH₃ – C≡C – CH₃ + Na – реакция не идет</p> $5CH_3 - C\equiv C - CH_3 + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \rightarrow 10CH_3COOH + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 4H_2O \quad (3)$ $CH_2 = CH - CH = CH_2 + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \rightarrow HOOC - COOH + 2CO_2\uparrow + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 8H_2O \quad (4)$ | 8 баллов |
| ИТОГО | 20 баллов |