

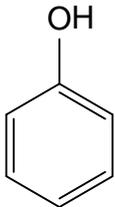
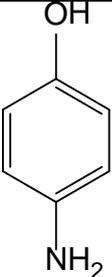
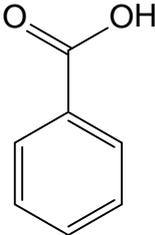
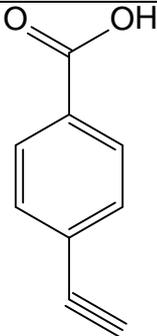
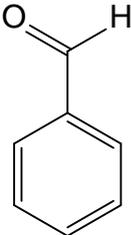
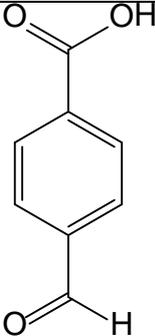
**Решение олимпиадных задач**  
**Муниципального этапа Всероссийской олимпиады школьников**  
**2023/24 уч.гг**  
**Иркутская область**  
**11 класс**

**Задача 11-1.**

В шести пробирках без надписей находятся водные растворы следующих веществ: фенол, пара-аминофенол, бензойная кислота, пара-этинил-бензойная кислота, бензальдегид, пара-формил-бензойная кислота. Запишите структурные формулы всех указанных веществ. Предложите оптимальную схему определения каждого вещества. Напишите все реакции и дайте необходимые пояснения. Можно использовать следующие реагенты и индикаторы:  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , лакмус. **(20 баллов)**

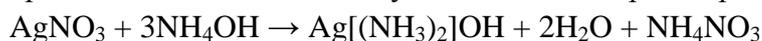
**РЕШЕНИЕ**

Структурные формулы веществ:

		
Фенол	Пара-аминофенол	Бензойная кислота
		
Пара-этинилбензойная кислота	Бензальдегид	Пара-формилбензойная кислота

**По 0,5 баллов за каждую верную структурную формулу**

Из имеющихся реактивов может быть получен аммиачный раствор оксида серебра:



**1 балл**

1. Применим индикатор лакмус. Красное окрашивание дадут только вещества **3,4,6** (являются кислотами и имеют карбоксильную группу).

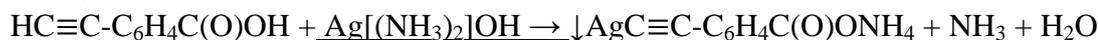
**1,5 балла (по 0,5 за каждую кислоту)**

2. Соединения **3, 4 и 6** можно различить по реакции с аммиачным раствором оксида серебра:

а) Соединение **3** не даст никаких изменений – это бензойная кислота.

1 балл

б) Соединение **4** – образуется коричневый осадок фенил-этинилида серебра (при нагревании):

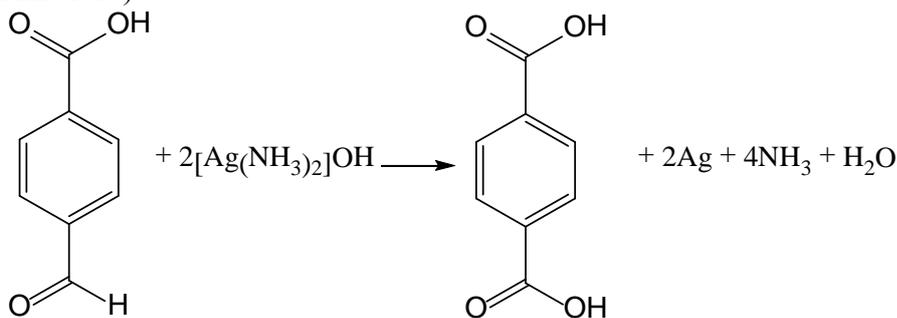


2 балла

Соединение **4** - пара-этинил-бензойная кислота

1 балл

в) Соединение **6** при нагревании дает реакцию “серебряного зеркала” (образуется терефталевая кислота):



2 балла

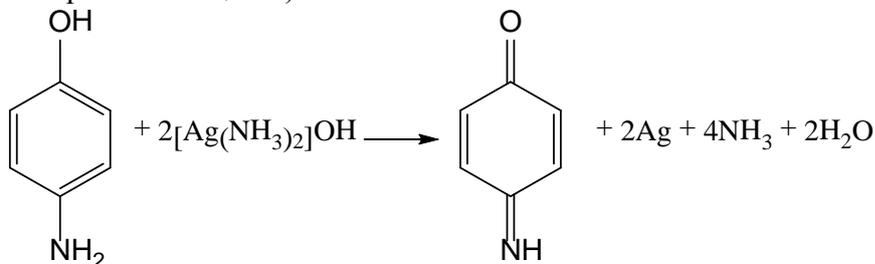
Соединение **6** - пара-формил-бензойная кислота

1 балл

3. Соединения, которые не дали красной окраски с лакмусом (**1, 2, 5**), можно отличить по реакции с аммиачным раствором оксида серебра:

1 балл

а) Соединение **2** (при несильном нагревании) окисляется до соединения хиноидной структуры (раствор темного цвета):



2,5 балла

Соединение **2** - пара-амино-фенол

1 балл

б) Соединение **5** при нагревании дает реакцию “серебряного зеркала” (образуется бензойная кислота):



1.0 б

Соединение **5** – бензальдегид

1 балл

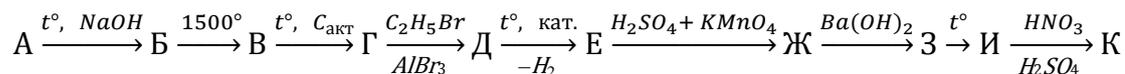
в) Соединение **1** – фенол (методом исключения)

2 балла

20 баллов

### Задача 11-2.

Дана следующая последовательность превращений:



Приведите структурные формулы веществ **А – К**, назовите их. Напишите уравнения всех реакций и дайте необходимые пояснения об образовании тех или иных изомеров. Известно, что вещество **А** – это натриевая соль карбоновой кислоты, содержащая 28,05 % Na. **(20 баллов)**

### РЕШЕНИЕ

Брутто-формула вещества **А** –  $C_nH_{2n-1}O_2Na$ .

1 балл

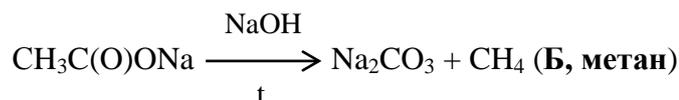
Тогда:

$$\begin{aligned} 23 - 28,05\% \\ 12 + 2(n - 1) + 32 - 71,95\% \\ 12 + 2(n - 1) + 32 = 59 \\ n = 2 \end{aligned}$$

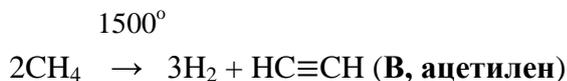
2 балла

**А** – натриевая соль уксусной кислоты, ацетат натрия  $CH_3C(O)ONa$

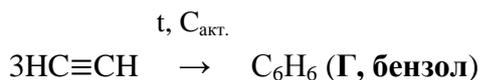
1 балл



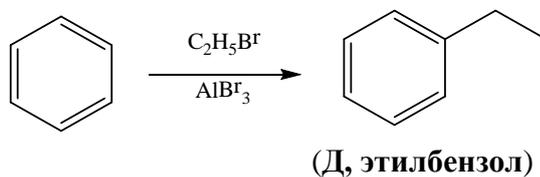
1 балл



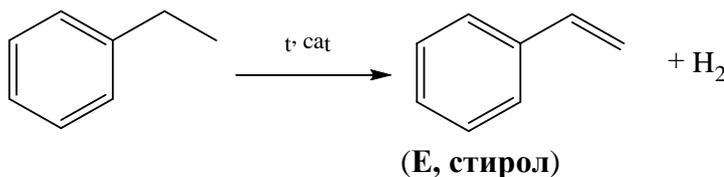
1 балл



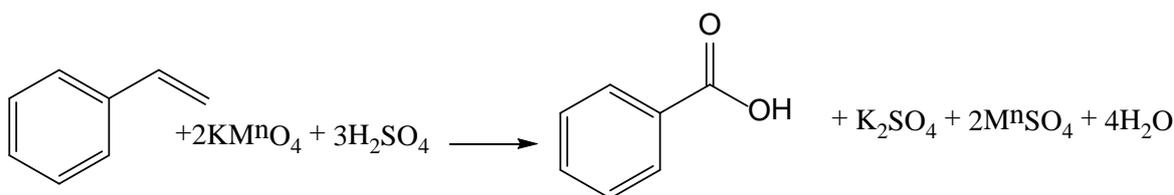
1 балл



1 балл

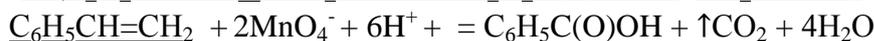
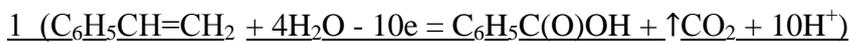
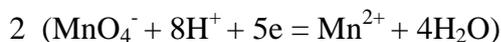


1 балл

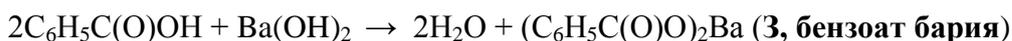


(Ж, бензойная кислота)

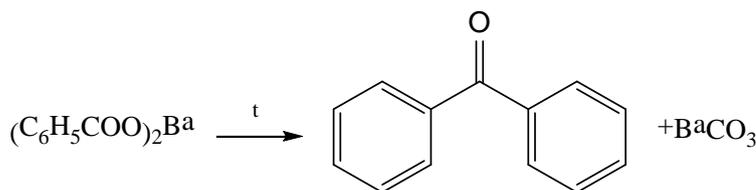
1 балл



3 балла

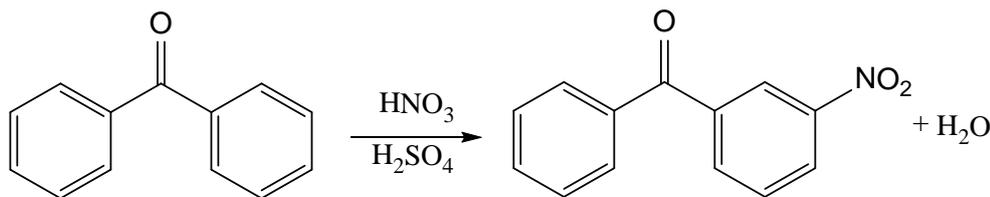


1 балл



(И, бензофенон)

3 балла



(К, мета-нитро-бензофенон)

2 балла

Карбонильная группа - электроноакцепторный заместитель (заместитель 2-го рода), ориентирующий электрофильные заместители в мета-положение.

1 балл

**Итого**

**20 баллов**

### Задача 11-3.

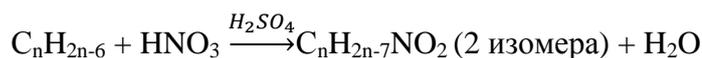
При действии смеси азотной и серной кислот на 48 г ароматического углеводорода образуется два производных, которые после восстановления железом в соляной кислоте, дают вещества с выходом 60%, способные поглотить газ, выделяющийся при нагревании избытка серной кислоты с 14.04 г хлорида натрия. Определите строение исходного углеводорода, если известно, что исходный углеводород при каталитическом окислении дает фенол. Проведите необходимые расчеты. Приведите все реакции и дайте необходимые пояснения. (20 баллов)

### РЕШЕНИЕ

Ароматический углеводород имеет состав  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ .

1 балл

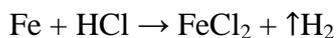
В соответствии с условиями задачи:



1 балл



1 балл

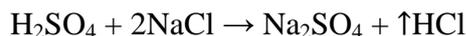


1 балл



1 балл

В реакции:



1 балл

$$117 \text{ г NaCl} - 2M$$

$$14,04 \text{ г} - x$$

$$x = 0,24 \text{ моля}$$

2 балла

В соответствии с приведенными выше уравнениями и учитывая, что выход на стадии восстановления составляет 60%:

48 г ароматического углеводорода соответствует  $0,24/0,6 = 0,4$  моля.

1 балл

Тогда молекулярная масса ароматического углеводорода будет  $48/0,4 = 120$ .

1 балл

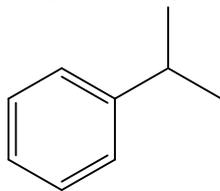
Поэтому  $12n + 2n - 6 = 120$ .  $n = 9$ . Брутто формула  $C_9H_{12}$ .

1 балл

Это может соответствовать различным моно-, ди- и три-замещенным бензола.

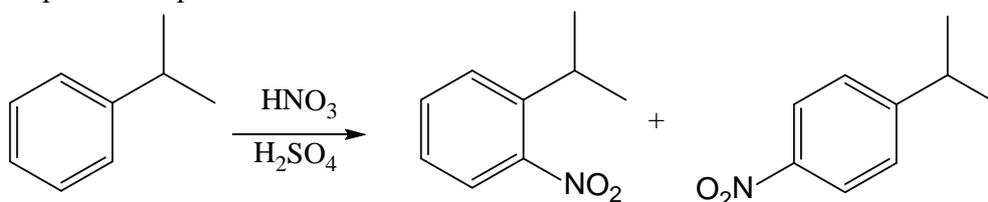
Исходя из условий задания, исходный углеводород при каталитическом окислении приводит к образованию фенола. Фенол образуется при каталитическом окислении алкилбензолов, имеющих разветвление при  $\alpha$ -атоме углерода алкильного заместителя.

Поэтому исходный ароматический углеводород – изопропилбензол (кумол):



3 балла

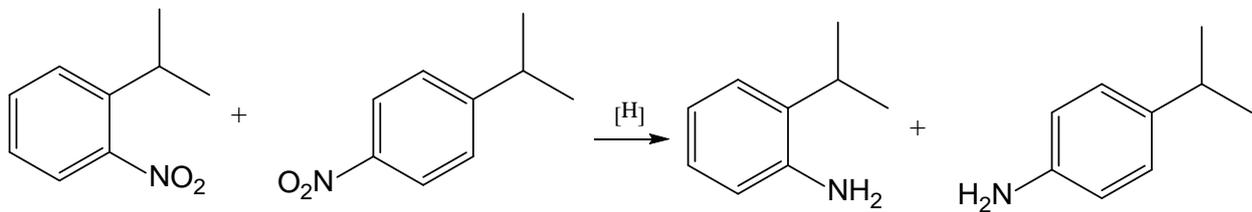
Уравнения реакций:



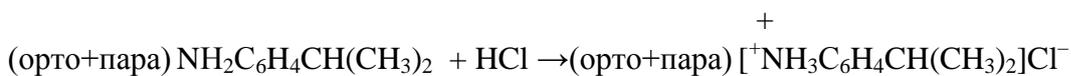
1.5 балла

Алкильные группы являются электронодонорными заместителями, ориентируют электрофильные реагенты (нитро-группа) в орто- и пара- положения.

2 балла



1,5 балла

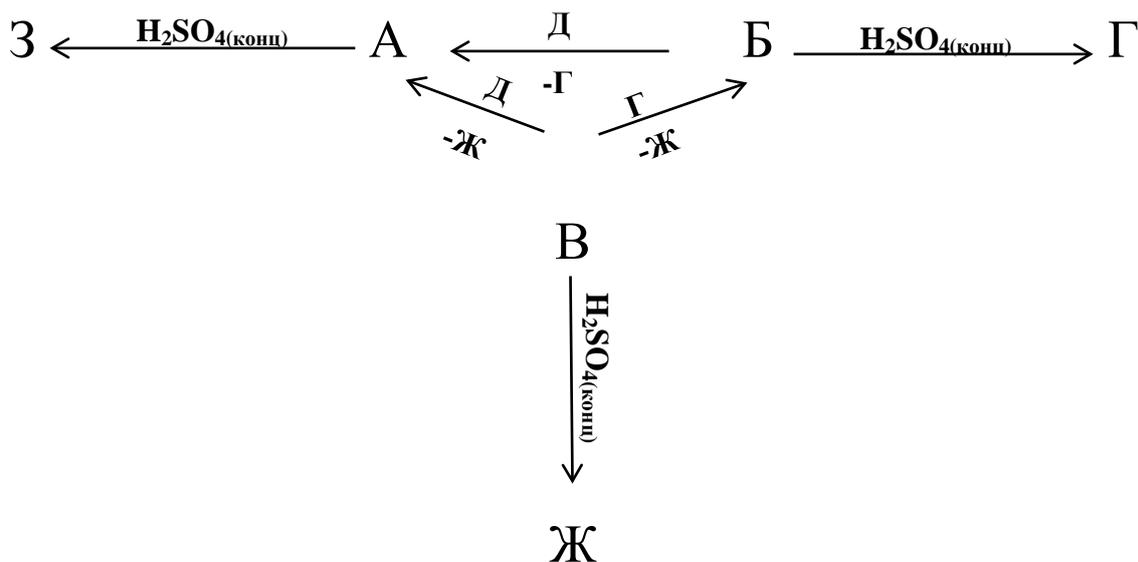


1 балл

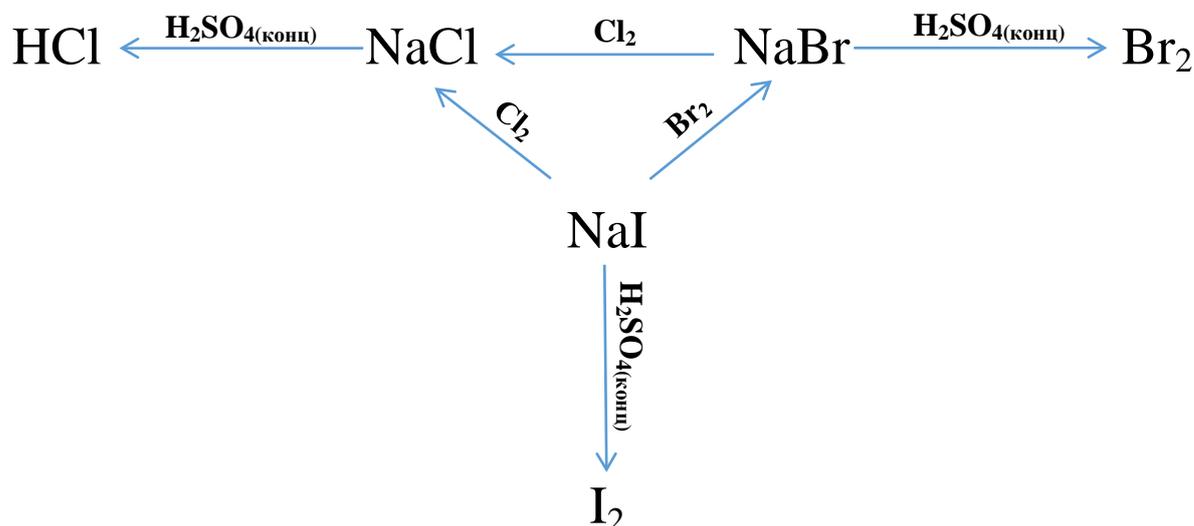
Итого

20 баллов

**Задача 11-4**



В морской воде в разном количестве содержатся бескислородные бинарные средние соли **А**, **Б** и **В** одного и того же металла. В сухом состоянии это белые, кристаллические соединения. Соль **А** - минерал галит, содержащий 39% (масс.) металла. Если на все три сухих соли подействовать концентрированной серной кислотой, то, помимо других продуктов, будет образовываться кислая соль **Е**. Простое вещество **Г** входит в состав краски – пурпура - и накапливается только в брюхоногих моллюсках семейства Muricidae (багрянки). Отбеливающие свойства простого вещества **Д** в присутствии воды известны с давних времен. **Ж** - простое вещество, впервые полученное при обработке морских водорослей - ламинарии. **З** - бесцветный ядовитый газ с резким запахом. Идентифицируйте вещества **А**, **Б**, **В**, **Г**, **Д**, **Е**, **Ж**, **З**, напишите все реакции с указанием окислителя и восстановителя и ионным балансом для окислительно-восстановительных процессов и ионные уравнения для ионообменных процессов. (20 баллов)

**РЕШЕНИЕ**

А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	З
NaCl	NaBr	NaI	Br <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	NaHSO <sub>4</sub>	I <sub>2</sub>	HCl

8 баллов (по 1 баллу за каждое вещество)

- Простое вещество Д легко узнать по его отбеливающему действию, т.е. это Cl<sub>2</sub>.
- Минерал А - галит, он получается при действии на соль Б хлора, значит, можно составить формулу минерала в виде ЭCl<sub>х</sub>. Молярную массу минерала записать как

$$M(A) = M(\text{Э}) + 35,5 \cdot x$$

Зная массовую долю металла

$$W = \frac{M(\text{Э})}{M(A)} \cdot 100\%$$

выразить из формулы молярную массу металла

$$M(\text{Э}) = W \cdot M(A) \cdot 0,01,$$

тогда

$$M(A) = W \cdot M(A) \cdot 0,01 + 35,5 \cdot x$$

подставив численное значение массовой доли и упростив полученное равенство, получим

$$0,61 \cdot M(A) = 35,5 \cdot x$$

или

$$M(A) = 58,2 \cdot x.$$

Методом подбора найти металл и написать соль А- NaCl

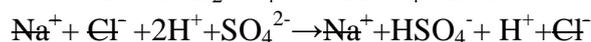
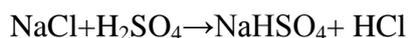
х	M(A), г/моль	M(Э) = M(A) - 35,5 * x г/моль	Э
1	58,2	22,7	Натрий
2	116,4	45,4	-
3	174,6	68,1	-

Другой вариант нахождения молярной массы металла – выразить из массовой доли молярную массу соли и составить уравнение  $M(\text{Э}) + 35,5 \cdot x = M(\text{Э}) \cdot 0,01 / W$ , упростив выражение, получить  $M(\text{Э}) = 22,7 \cdot x$ , далее, перебирая х, найти металл.

**2 балла за любой верный расчет атомной массы и указание на натрий**

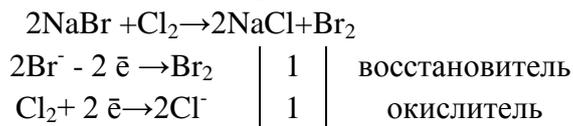
**(в случае, если натрий указан без расчета, по названию соли, ставится 1 балл)**

- При действии на NaCl концентрированной серной кислоты выделяется бесцветный ядовитый газ З – хлороводород.



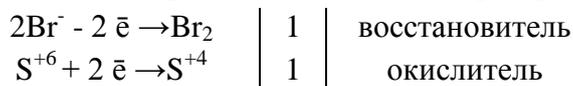
1 балл

4. Если из соли Б можно получить NaCl действием Cl<sub>2</sub>, при этом уходит простое вещество Г, то можно предположить, что Г - Br<sub>2</sub>, тогда соль Б - NaBr



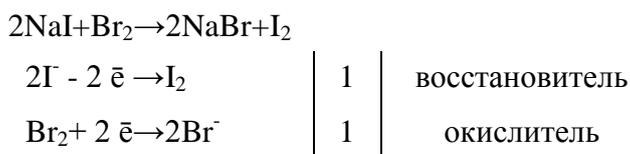
**1 балл**

5.  $2\text{NaBr} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{NaHSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$



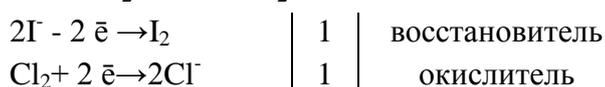
**3 балла**

6. Простое вещество Ж также узнаваемо – это I<sub>2</sub>, так как металл уже определен, значит, можно составить соль В – NaI.



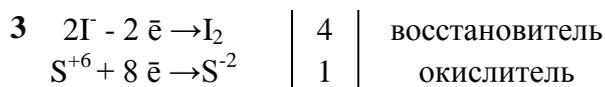
**1 балл**

7.  $2\text{NaI} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{I}_2$



**1 балл**

8.  $8\text{NaI} + 9\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 8\text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$



**б**

**3 балла**

---

**Итого**

**20 баллов**

### **Задача 11-5**

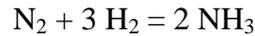
Аммиак является одним из наиболее востребованных продуктов химической промышленности, поскольку используется для производства азотных удобрений, полимерных материалов, взрывчатых и веществ и большого количества других продуктов. Вследствие этого аммиак – один из лидеров по объему производства, ежегодный объем мирового производства которого превышает 180 млн. тонн.

На заводе по производству аммиака в реактор объемом 1000 л при температуре 450°C и давлении 60 МПа поместили эквимольную смесь азота и водорода. После того, как реакция остановилась, выход аммиака составил 70%.

Составьте уравнение реакции. Считая газы идеальными, рассчитайте, какое давление установилось в реакторе по окончании реакции. Объясните, почему давление в результате реакции изменилось именно в этом направлении. Как Вы считаете, для того, чтобы выход аммиака увеличивался, необходимо повышать или понижать давление? Ответ обоснуйте.

## Решение

Уравнение реакции



**1 балл**

Необходимо найти значения количеств веществ азота и водорода в начальный момент.

Используем уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$pV = nRT, \text{ откуда } n = \frac{pV}{RT}$$

Переводим давление из МПа в Па, объем из литров в м<sup>3</sup> и температуру в К и рассчитываем суммарное количество молей азота и водорода:

$$n_{\Sigma(\text{исх})}(\text{N}_2 + \text{H}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{60 * 10^6 * 1000 * 10^{-3}}{8.314 * (450 + 273)} = 9981.7 \text{ (моль)}$$

**2 балла**

Поскольку смесь эквимольная:

$$n_{\text{исх}}(\text{N}_2) = n_{\text{исх}}(\text{H}_2) = \frac{n_{\Sigma}(\text{N}_2 + \text{H}_2)}{2} = \frac{9981.7}{2} = 4990.85 \text{ (моль)}$$

**1 балл**

Поскольку по уравнению реакции на 1 моль азота тратится 3 моля водорода, и при этом образуется 2 моля аммиака, максимальное количество аммиака, которое могло образоваться (при протекании реакции полностью), составляет

$$n_{\text{макс}}(\text{NH}_3) = \left( \frac{n(\text{H}_2)}{3} \right) * 2 = \frac{4990.85 * 2}{3} = 3327,2 \text{ (моль)}$$

Однако, поскольку выход составил 70%, фактическое количество образовавшегося аммиака

$$n_{\text{конеч}}(\text{NH}_3) = n_{\text{макс}}(\text{NH}_3) * 0,7 = 3327,2 * 0,7 = 2329,1 \text{ (моль)}$$

**3 балла**

Зная количество образовавшегося аммиака, по уравнению реакции определим оставшиеся количества непрореагировавших азота и водорода:

$$\begin{aligned} n_{\text{конеч}}(\text{N}_2) &= n_{\text{исх}}(\text{N}_2) - n_{\text{прореагировавшего}}(\text{N}_2) = n_{\text{исх}}(\text{N}_2) - \frac{n(\text{NH}_3)}{2} \\ &= 4990.85 - \frac{2329,1}{2} = 3826.3 \text{ (моль)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_{\text{конеч}}(\text{H}_2) &= n_{\text{исх}}(\text{H}_2) - n_{\text{прореагировавшего}}(\text{H}_2) = n_{\text{исх}}(\text{H}_2) - \frac{3n(\text{NH}_3)}{2} \\ &= 4990.85 - \frac{(3 * 2329,1)}{2} = 1497.25 \text{ (моль)} \end{aligned}$$

**3 балла**

Найдем суммарное количество молей веществ в конце, чтобы рассчитать давление:

$$\begin{aligned} n_{\Sigma(\text{конеч})}(\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{NH}_3) &= n_{\text{конеч}}(\text{N}_2) + n_{\text{конеч}}(\text{H}_2) + n_{\text{конеч}}(\text{NH}_3) \\ &= 2329,1 + 3826.3 + 1497.25 = 7652,65 \text{ (моль)} \end{aligned}$$

**3 балла**

Найдем давление в системе по окончании реакции

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{7652,65 * 8.314 * (450 + 273)}{1000 * 10^{-3}} = 46 * 10^6 = 46 \text{ (МПа)}$$

**2 балла**

Итоговое давление в системе (46 мПа) оказалось меньше исходного (60 МПа), поскольку в ходе реакции происходит уменьшение количества молей газообразных веществ.

**3 балла**

Для увеличения выхода аммиака необходимо повышать давление. Согласно принципу Ле Шателье-Брауна, в реакции с уменьшением количеств газообразных веществ увеличение давление сместит равновесие вправо (в системе должны произойти изменения, снижающие внешние воздействия, следовательно, при повышении давления реакционная система будет пытаться его понизить, что происходит при снижении количеств молей газов).

**2 балла**

---

**Итого**

**20 баллов**