

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ

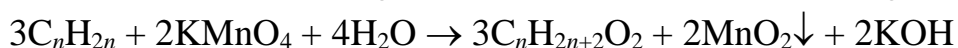
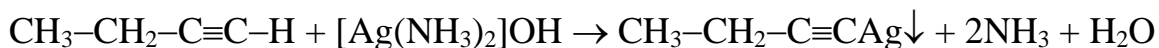
ПО ХИМИИ 2023–2024 уч. г.

МУНИЦИПАЛЬНЫЙ ЭТАП. 11 КЛАСС.

Время выполнения 180 мин. Максимальное кол-во баллов – 100

Задача №11-1

1. Запишем реакции при последовательном пропускании газовой смеси через аммиачный раствор оксида серебра и через нейтральный раствор перманганата калия:



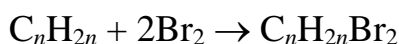
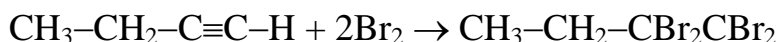
Пусть в смеси имеется x моль бутина-1 и y моль алкена. Тогда в соответствии с уравнениями реакции образуется x моль $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CAg}$ и $2y/3$ моль MnO_2 .

Следовательно, согласно условию задачи:

$$m(\text{MnO}_2) - m(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CAg}) = 0.52 \text{ или}$$

$$87 \cdot (2y/3) - 161x = 0.52 \quad (1)$$

С бромом реагируют оба непредельных углеводорода:



Суммарное количество вещества брома равно:

$$n(\text{Br}_2) = (1067 \cdot 0.03) / 160 = 0.2 \text{ моль или}$$

$$2x + y = 0.2 \quad (2)$$

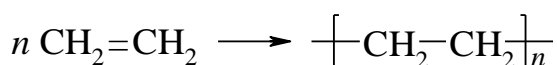
Решая систему уравнений (1) и (2), получаем $x = 0.04$ моль, $y = 0.12$ моль.

Обозначим молярную массу неизвестного алкена M . Тогда:

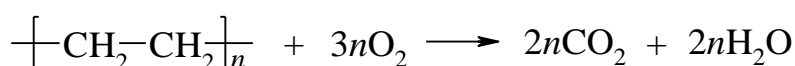
$$5.52 = 0.04 \cdot 54 + 0.12 \cdot M, \text{ откуда } M = 28 \text{ г/моль. Это этилен, из которого был}$$

получен **полиэтилен**:

2.



Уравнение сгорания полиэтилена:



где n отражает среднюю степень полимеризации полимера.

Из 1 моль полиэтилена образуется $2n$ моль CO_2 , соответственно из 0.12 моль полиэтилена – $0.24n$ моль CO_2 . Рассчитаем количество образовавшегося CO_2 : $n(\text{CO}_2) = 2.15 \cdot 10^5 : 22.4 = 9600$ моль. Тогда $0.24n = 9600$, $n = 40000$.

Молекулярная масса полимера и степень полимеризации связаны следующим отношением:

■ $M = n \cdot M_0$, где M_0 – молекулярная масса мономерного звена. Для полиэтилена $M_0 = 28$ г/моль. Следовательно, молекулярная масса полиэтилена равна: $40000 \cdot 28 = 1120000$ г/моль.

Задача №11-2

1. Процессы, проходящие на электродах при электролизе раствора соли нитрата серебра (AgNO_3):

На катоде: (-) $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$; катионы металла (Ag^+), имеющие большое значение электродного потенциала полностью восстанавливаются.

На аноде: (+) $2 \text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$; анион NO_3^- не окисляем.

Суммарное уравнение электролиза раствора соли нитрата серебра (AgNO_3):



2. Масса раствора уменьшилась за счет выделившегося серебра (на катоде) и кислорода (на аноде).

Считаем, что электролизу подверглись x моль AgNO_3 и на катоде тогда выделилось x моль металлического серебра, т.е. $108x$ г, на аноде – $x/4$ моль кислорода ($16x$ г), в растворе образовалось x моль азотной кислоты ($63x$ г) и осталось еще:

$$(340 \cdot 1.05 \cdot 0.1 / 170) - x = 0.21 - x \text{ моль } \text{AgNO}_3.$$

$$\text{По условию задачи } 108x + 8x = 10 \text{ г, отсюда: } x = 0.0806 \text{ моль.}$$

Таким образом, на катоде выделилось 0.086 моль, т.е. **9.29 г серебра**, на аноде 0.0215 моль O_2 . Объем выделившегося кислорода: $V(\text{O}_2) = 0.0215 \text{ моль} \cdot 22.4 \text{ л/моль} = \mathbf{0.482 \text{ л}}$.

В конечном растворе содержится: $(0.21 - 0.086) \cdot 170 = 21.08$ г AgNO_3 и $0.086 \cdot 63 = 5.42$ г HNO_3 , поэтому

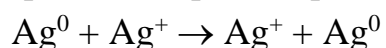
$$\omega(\text{AgNO}_3) = 21.08 / (357 - 10) \cdot 100 = \mathbf{6.07\%}$$

$$\omega(\text{HNO}_3) = 5.42 / (357 - 10) \cdot 100 = \mathbf{1.56\%}$$

3. При замене инертного анода на серебряный на аноде возможно протекание еще одного окислительного процесса – растворение серебра, из которого сделан анод: $\text{Ag}^0 - \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^+$

Этот процесс характеризуется более низким значением потенциала, чем остальные возможные анодные процессы. Поэтому при электролизе раствора нитрата серебра с серебряным анодом на аноде происходит реакция окисления серебра, а в анодном пространстве будет накапливаться AgNO_3 .

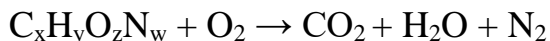
Суммарная электродная реакция выразится уравнением в ионном виде:



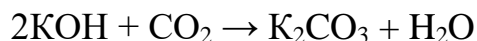
Так как ионы сокращаются, то составить молекулярное уравнение электролиза раствора нитрата серебра невозможно. Это означает, что электролиз раствора соли нитрата серебра (AgNO_3) с анодом из серебра (Ag) сводится к переносу серебра с анода на катод.

Задача №11-3

Аминокислота имеет общую формулу: $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_w$



После этого в газовой смеси: избыток O_2 , CO_2 , N_2



гидроксид калия в избытке - CO_2 реагирует полностью, осталась смесь $\text{N}_2 + \text{O}_2$



Рассчитываем количество гидроксида калия:

$$(80 \text{ г} / 1.29 \text{ г/мл}) \approx 62 \text{ мл} = 0.062 \text{ л}; 0.0621 \text{ л} \cdot 6.9 \text{ моль/л} \approx 0.4285 \text{ моль}$$

$$m(\text{KOH}) = 0.4285 \text{ моль} \cdot 56 \text{ г/моль} = 24 \text{ г гидроксида калия в растворе}$$

При поглощении x моль CO_2 , масса раствора KOH увеличилась на $44x$ г, а KOH израсходовалось $2x \text{ г} \cdot 56 \text{ г/моль} = 112x \text{ г}$.

$$(24 - 112x) / (80 + 44x) = 0.018, \text{ откуда}$$

$$x \approx 0.2 \text{ моль} - n(\text{CO}_2)$$

Далее газовую смесь (кислород + азот) пропустили над избытком раскаленной меди, соответственно, оставшийся кислород реагирует с ней полностью. Найдем массу исходного кислорода:

$$m(\text{O}_2) = (6.44 \text{ л} / 22.4 \text{ л/моль}) \cdot 32 \text{ г/моль} = 9.2 \text{ г}.$$

По закону сохранения массы для реакции горения, масса смеси газов равна:

$$m(\text{аминокислоты}) + m(\text{кислорода}) - m(\text{воды}) = 6.65 \text{ г} + 9.2 \text{ г} - 3.15 \text{ г} = 12.7 \text{ г},$$

ее средняя молярная масса определяется через плотность по воздуху:

$$29 \cdot 1.348 = 39.092 \text{ г/моль},$$

Количество вещества газов в ней $12.7 \text{ г} / 39.092 \text{ г/моль} \approx 0.325 \text{ моль}$

Пусть азота в ней содержится x моль. Объем газа уменьшился в 5 раз, следовательно, кислорода $4x$ моль. Тогда общее число моль газов:

$$n(\text{CO}_2) + n(\text{N}_2) + n(\text{O}_2) = 0.325 \text{ моль}$$

$$0.2 + x + 4x = 0.325$$

$$x = 0.025 \text{ моль} - n(\text{N}_2)$$

Другой способ - по молярной массе смеси газов после горения $M = m/n$:

$$M_{\text{см.}} = [n \cdot M(\text{CO}_2) + n \cdot M(\text{N}_2) + n \cdot M(\text{O}_2)] / [n(\text{CO}_2) + n(\text{N}_2) + n(\text{O}_2)]$$

$$39.092 = (44 \cdot 0.2 + 28 \cdot x + 32 \cdot 4 \cdot x) / (0.2 + x + 4x)$$

откуда также получаем $x = 0.025$ моль - $n(\text{N}_2)$

Далее считаем количество моль элементов, составляющих аминокислоту.



$$n(\text{N}) = 2n(\text{N}_2) = 0.025 \text{ моль} \cdot 2 = 0.05 \text{ моль}$$

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = 0.2 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 3.15 \text{ г} / 18 \text{ г/моль} = 0.35 \text{ моль}$$

Теперь определим количество кислорода в аминокислоте:

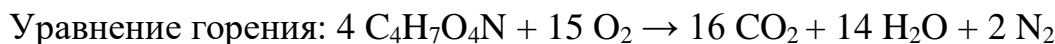
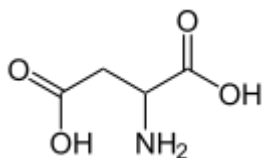
$$n(\text{O}) = [6.65 - (0.2 \cdot 12 + 0.05 \cdot 14 + 0.35 \cdot 1)] / 16 = 0.2 \text{ моль}$$

Рассчитаем формулу

$$nC : nH : nN : nO = 0.2 : 0.35 : 0.05 : 0.2 = 4:7:1:4$$

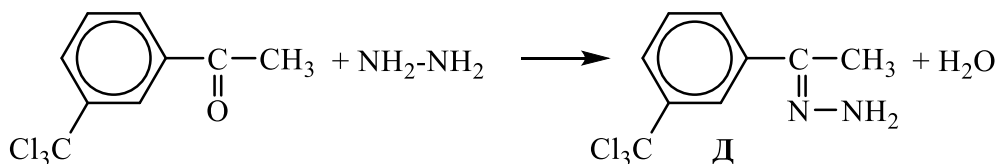
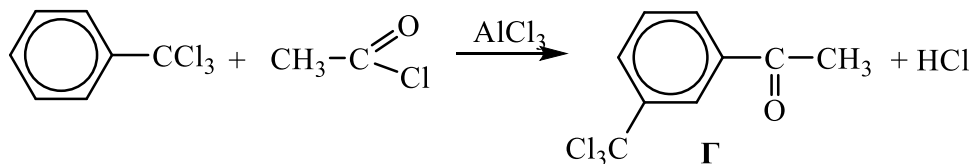
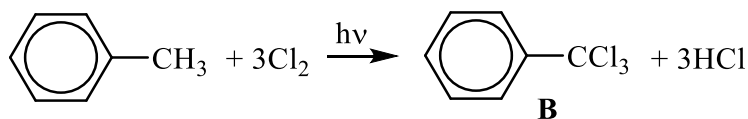
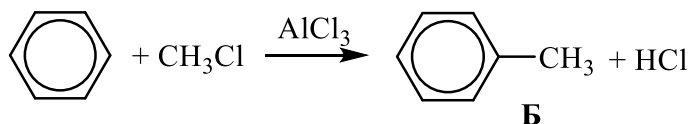
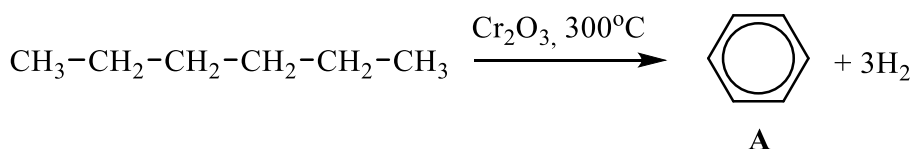
Брутто-формула: $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$.

Искомая аминокислота – **аспарагиновая кислота (2-аминобутандиовая кислота)**



Задача №11-4

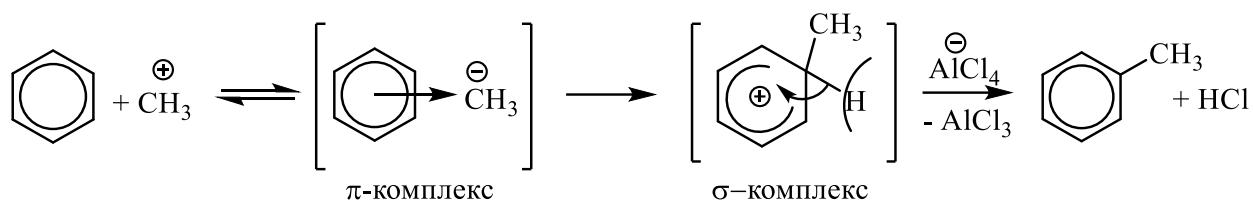
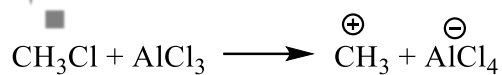
1. Уравнения реакций:



2. Названия веществ: бензол (А), толуол (Б), трихлорметилбензол (В), *мета*-трихлорметилацетофенон (Г), гидразон *мета*-трихлорметилацетофенона (Д).

3. Вещество **Б** образуется по реакции электрофильного замещения.

Механизм:



4. Образуется *мета*-трихлорметилацетофенон, так как трихлорметильная группа является заместителем второго рода и ориентирует последующие заместители в *мета*-положение.

Рекомендации по оценке решения

★ Задание 11-1	
Уравнения реакции – по 2 балла	12 баллов
Вычисление и определение алкена	8 баллов
Определение степени полимеризации и молекулярной массы полимера	5 баллов
Всего	25 баллов
Задание 11-2	
Уравнения реакций на электродах и суммарное уравнение – по 2 балла	6 баллов
Вычисление массы серебра и объема кислорода и определение массовых долей соединений в оставшемся растворе – по 4 балла	16 баллов
Анализ замены электродов	3 балла
Всего	25 баллов
Задание 11-3	
Уравнения реакций – по 2 балла	6 баллов
Расчет и установление молекулярной формулы	15 баллов
Структурная формула и название кислоты	4 балла
Всего	25 баллов
Задание 11-4	
Уравнения реакции - по 3 балла	15 баллов
Названия веществ - по 0.5 балла	2.5 балла
Механизм образования вещества Б	4 балла
Объяснение образования изомера	3.5 балла
Всего	25 баллов
Максимальная оценка	100 баллов