

**ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ
ПО ХИМИИ 2024–2025 уч. г.
МУНИЦИПАЛЬНЫЙ ЭТАП. 11 КЛАСС.**

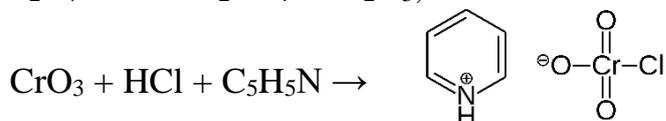
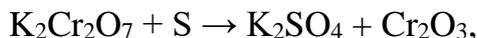
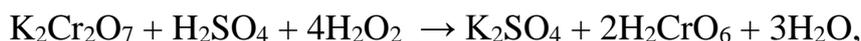
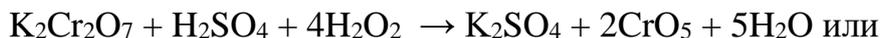
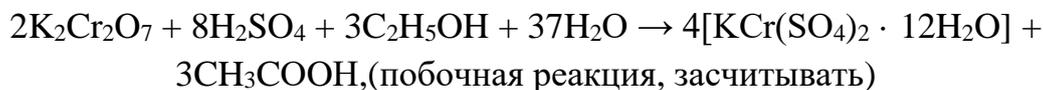
КЛЮЧИ И КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ

Время выполнения 180 минут. Максимальное количество баллов – 100.

РЕШЕНИЕ ЗАДАНИЯ 1.

1.1. Вещества: **А** – дихромат калия $K_2Cr_2O_7$, **Б** – триоксид хрома CrO_3 , **В** – диоксодихлорид хрома, или хлористый хромил, CrO_2Cl_2 , **Г** – хромокалиевые квасцы, додекагидрат дисульфата калия-хрома(III), $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, **Д** – оксид-пероксид хрома(VI) CrO_5 или его гидрат H_2CrO_6 , **Е** – трихлорид хрома $CrCl_3$, **Ж** – дихлорид хрома $CrCl_2$, **З** – оксид хрома(III) Cr_2O_3 , **И** – хлорохромат пиридиния $(C_5H_5NH)CrO_3Cl$.

1.2. Уравнения реакций.



Рекомендации по оценке задания

Задание 1.	
За определение веществ А-З и написание их формул – по 1 баллу, вещества И – 2 балла	10 баллов
За написание уравнений реакции 1 - 1 балл, реакций 2-8 – по 2 балла	15 баллов
Всего	25 баллов

РЕШЕНИЕ ЗАДАНИЯ 2.

2.1. Уравнение переэтерификации:



2.2. Запишем выражение для константы равновесия через равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции:

$$K = \frac{[\text{БМА}] \cdot [\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{ММА}] \cdot [\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}]} = \frac{n(\text{БМА}) \cdot n(\text{CH}_3\text{OH})}{n(\text{ММА}) \cdot n(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH})}$$

При взаимодействии 1 моль ММА и 1 моль бутилового спирта образуется по x моль БМА и метанола:

$$K = \frac{x^2}{(1-x) \cdot (1-x)}$$

При взаимодействии 1 моль ММА и 2 моль бутилового спирта образуется по $1.25x$ моль БМА и метанола:

$$K = \frac{(1.25x)^2}{(1-1.25x) \cdot (2-1.25x)}$$

Константа равновесия в том и в другом случае одна и та же, приравняем эти уравнения и найдем выход x .

$$\frac{x^2}{(1-x) \cdot (1-x)} = \frac{(1.25x)^2}{(1-1.25x) \cdot (2-1.25x)}$$

$x = 0.7$

$$K = \frac{0.7^2}{(1-0.7) \cdot (1-0.7)} = 5.44$$

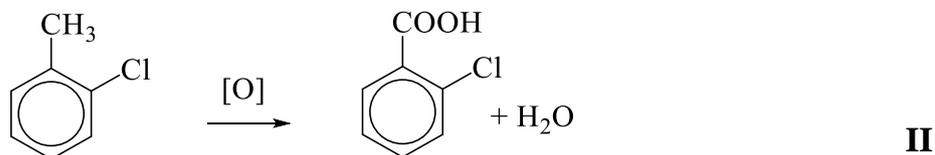
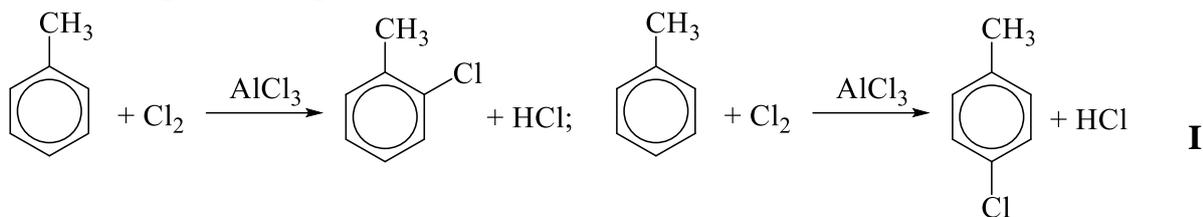
2.3. Выход реакции при мольном соотношении ММА:спирт = 2:1 будет таким же, как и при соотношении 1:2 в силу симметрии реакции по отношению к ММА и бутиловому спирту, т.е. $0.7 \cdot 1.25 = 0.875$ или **87.5 %**.

Рекомендации по оценке задания

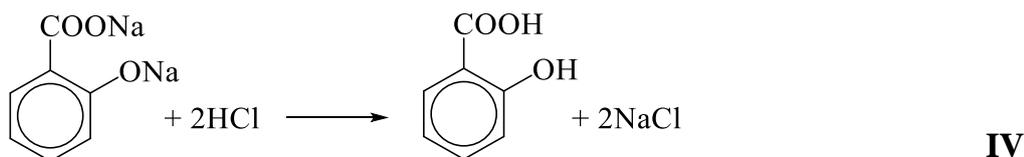
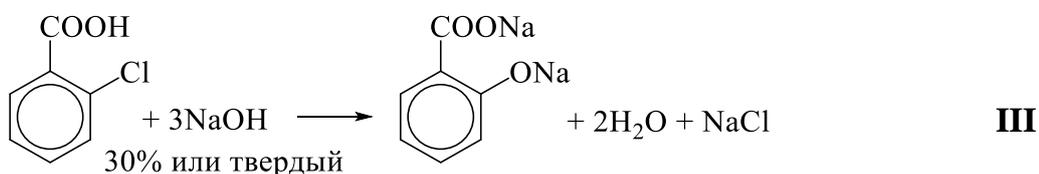
Задание 2.	
За написание уравнения переэтерификации	2 балла
За расчет выхода реакции при мольном соотношении 1:1	10 баллов
За расчет константы реакции	10 баллов
За расчет выхода реакции при мольном соотношении 2:1	3 балла
Всего	25 баллов

РЕШЕНИЕ ЗАДАНИЯ 3.

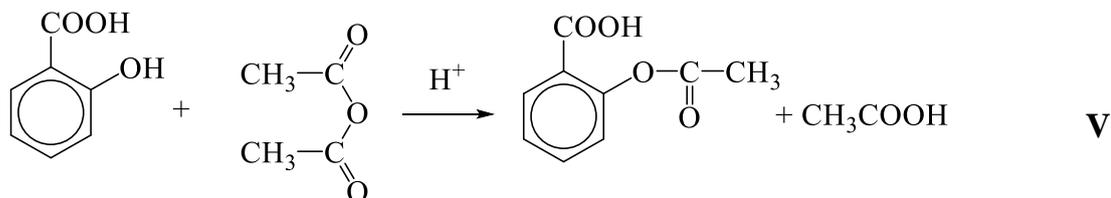
3.1. Уравнения реакций:



[O] = KMnO₄, K₂Cr₂O₇, O₃, HNO₃ и др.



Можно любую другую сильную минеральную кислоту



Фенолы с уксусной кислотой дают незначительные выходы эфиров

3.2. Продукт синтеза – ацетилсалициловая кислота или аспирин.

3.3. Потери при формировании таблеток составляют 2.96 %, то массовая доля таблеток 97.04 %, следовательно, масса аспирина, полученного за 5 суток $23.04 \times 5 = 115.2$, следовательно, общая масса таблеток с учетом потерь будет равна $115.2 \times 0.9704 = 111.79008$ т.

3.4. Масса аспирина, который будет получен за 5 суток составляет 115.2 т, что соответствует количеству вещества $n = 1152 \times 10^5 / 180 = 64 \times 10^4$ моль. Во всех уравнениях количество веществ, необходимых для расчета, равны, значит количество *орто*-хлортолуола, образующегося на стадии I равно 64×10^4 моль. Количество толуола, взятого для синтеза $n = 92 \times 10^6 / 92 = 10^6$ моль, что соответствует общему количеству хлортолуолов, следовательно, побочного

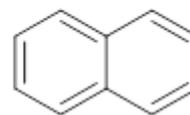
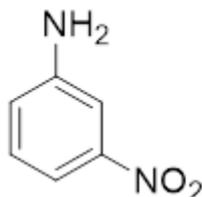
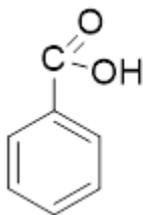
продукта – *para*-хлортолуола $n = 10^6$ моль - $64 \times 10^4 = 36 \times 10^4$. Молярные массы изомеров равны, значит мольные и массовые доли равны и для побочного продукта составляют $36 \times 10^4 \times 100/10^6 = 36 \%$.

Рекомендации по оценке задания

Задание 3.	
За реакции и условия: стадия I – 2 балла (по 1 баллу за каждую реакцию), II – 2 балла (учитывается любой окислитель, который приведет к образованию <i>ortho</i> -хлорбензойной кислоты), III – 3 балла (если указана щелочь с концентрацией от 30% до твердой щелочи), 2 балла (если концентрация щелочи меньше 30 % или не указана совсем), IV – 2 балла, V – 3 балла (если ацилирующий агент уксусный ангидрид), 1 балл (если ацилирующий агент уксусная кислота).	12 баллов
За название препарата	3 баллов
За расчет массы таблеток	3 баллов
За расчет количества аспирина и необходимого	2 баллов
За расчет доли побочного продукта стадии II	5 баллов
Итого	25 баллов

РЕШЕНИЕ ЗАДАНИЯ 4.

4.1. Структурные формулы веществ:

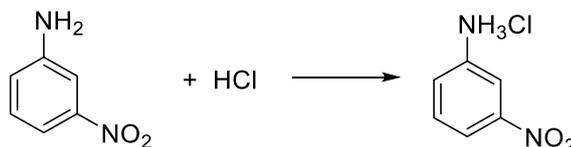


Бензойная кислота

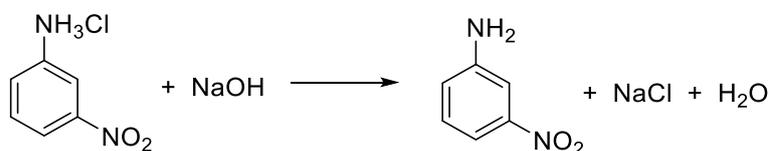
3-нитроанилин

нафталин

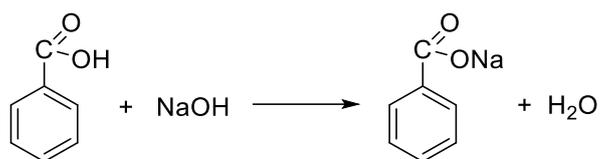
4.2. Все три соединения хорошо растворимы в диэтиловом эфире. С соляной кислотой будет реагировать только 3-нитроанилин. При этом он в виде соли переходит в водный слой.



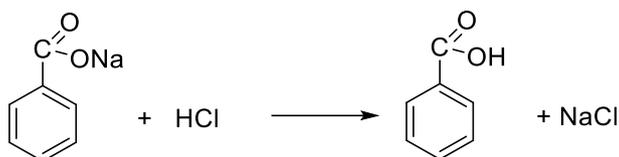
Обработка при охлаждении концентрированным раствором едкого натра позволяет получить нерастворимый в воде 3-нитроанилин в виде желтого осадка.



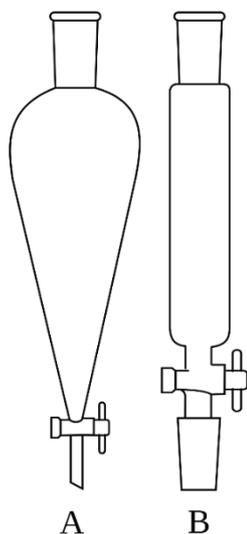
Оставшийся эфирный раствор содержит бензойную кислоту и нафталин. Обработка этого раствора щелочью приведет к бензоату натрия, который перейдет в водную фракцию.



Добавление к водному раствору концентрированной соляной кислоты вызовет выпадение в осадок нерастворимой в холодной воде бензойной кислоты:



Остаток эфира, в котором остался растворенным только нафталин, сушат, выдерживая над безводным Na_2SO_4 . Эфир отгоняют и получают нафталин, который затем перекристаллиовывали.



4.3. Делительная воронка — сосуд конической (А) или цилиндрической (В) формы, компонент лабораторной посуды, применяемой для разделения органической и неорганической жидкостей. Именно с помощью делительной воронки происходило разделение водной и эфирной фракций в нашем опыте.

4.4. Важнейшим методом очистки твердых органических соединений является *перекристаллизация*. Она основана на различной растворимости данного вещества в горячем и холодном растворителе, а также на различии растворимости разных веществ в одном растворителе при одной температуре. В связи с этим из горячего раствора, содержащего несколько растворенных веществ, при охлаждении выпадает в осадок преимущественно одно из них. В итоге выпавшие кристаллы становятся более чистыми, чем исходные.

Рекомендация по оценке решения задачи

Задание 4.	
За написание структурных формул бензойной кислоты, 3-нитроанилина и нафталина - по 1 баллу	3 балла
За написание 4 уравнений реакций – по 2 балла	8 баллов
За комментарий опытов - по 2 балла	6 баллов
За название делительной воронки – 2 балла + за рисунок 2 балла	4 балла
За объяснение сути перекристаллизации	4 балла
Всего	25 баллов