

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ

Муниципальный этап

Иркутск, 2022-23 уч. г.

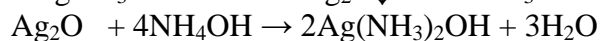
11 класс

ЗАДАЧА 11-1

В пробирках без этикеток находятся растворы следующих органических веществ: бензальдегид, метановая кислота, этановая кислота, фенол, этинилбензол (фенилацетилен), гидрохинон (пара-гидрокси-фенол), этинилбензол (стирол, винилбензол). Предложите наиболее оптимальный способ определения этих веществ. Напишите уравнения соответствующих реакций, укажите характерные изменения. В качестве реактивов можно использовать раствор хлорида железа (III), нитрат серебра, гидроксид натрия, водный раствор аммиака, лакмус.

РЕШЕНИЕ

Получим необходимый реагент:

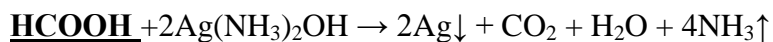


аммиачный раствор

оксида серебра

1 балл

Из предложенных соединений метановую (муравьиную) и этановую (уксусную) кислоты легко отличить от остальных соединений с помощью лакмуса (красное окрашивание). Добавляем в эти две пробирки аммиачный раствор оксида серебра. Реакцию “серебряного зеркала” дает только муравьиная кислота: **1 б**



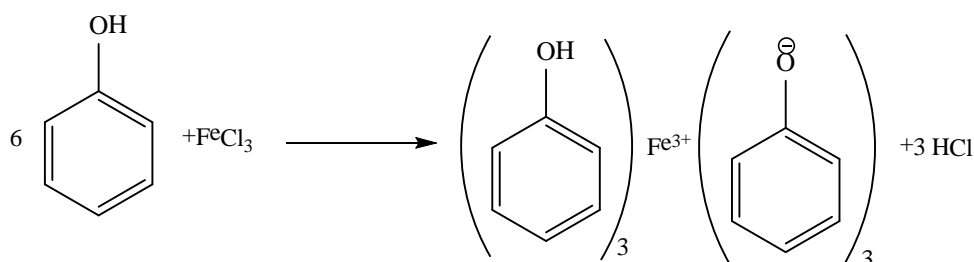
Определили HCOOH и CH₃COOH

1 балл

По 1 баллу

При действии FeCl₃ окрашенные комплексные соединения дадут только фенол (C₆H₅OH) и гидрохинон (пара-дигидроксибензол C₆H₄(OH)₂)

1 балл



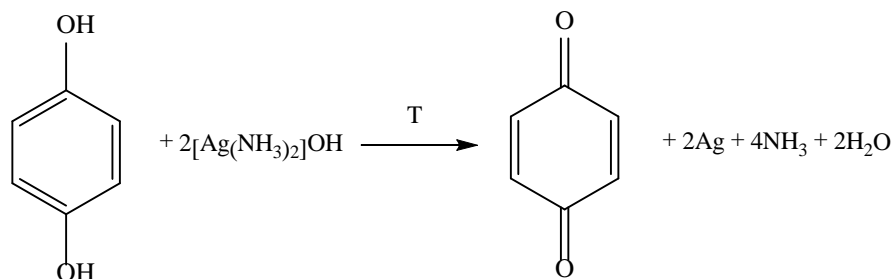
Аналогичную реакцию можно записать для п-дигидроксибензола.

1 балл

Их можно различить с помощью аммиачного раствора оксида серебра.

Реакцию “серебряного зеркала” дает только гидрохинон:

2 балла



2 балла

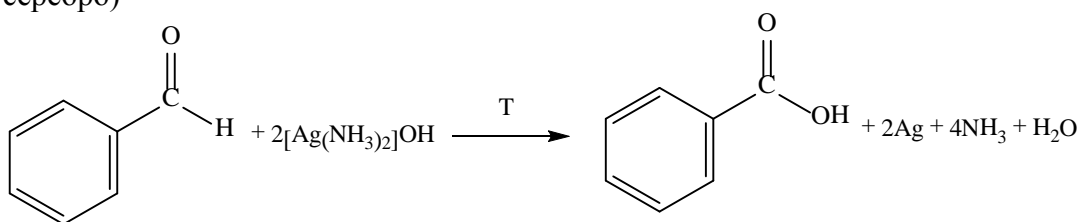
Определили фенол (C₆H₅OH) и гидрохинон (пара-дигидроксибензол C₆H₄(OH)₂).

По 1 баллу

В три оставшиеся пробирки добавляем аммиачный раствор оксида серебра (при нагревании).

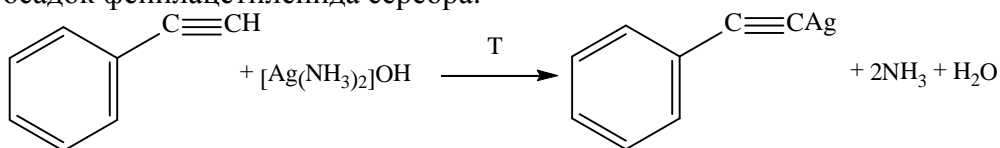
1 балл

В пробирке с бензальдегидом происходит реакция “серебряного зеркала” (выделяется серебро)



1 балл

В пробирке, где находится этинилбензол (фенилацетилен) образуется “бурый (серый)” осадок фенилацетиленида серебра:



1 балл

В пробирке с этинилбензол (стирол, винилбензол) никаких изменений нет.

C₆H₅CH=CH₂.

1 балл

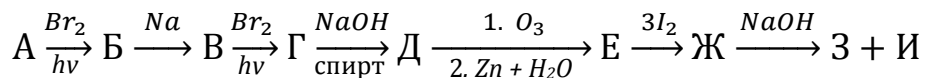
Правильная схема проведения анализа -

3 балла

20 баллов

ЗАДАЧА 11-2

Расшифруйте следующую схему превращений:



Установите структурные формулы всех соединений, если известно:

а) **A** – насыщенный углеводород (алкан);

б) масса вещества **Г** на 91.86 % больше массы вещества **B**;

Напишите уравнения соответствующих реакций и дайте необходимые пояснения.

РЕШЕНИЕ

Исходя из условий реакций и приведенной схемы превращения, очевидно, что **B** – бром-алкан, **B** – алкан (реакция Вюрца), **Г** – бром-алкан. Соответственно, необходимо установить брутто формулу соединения **Г**. 1 балл

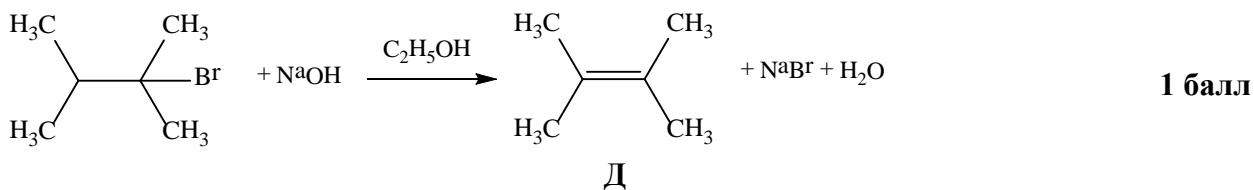
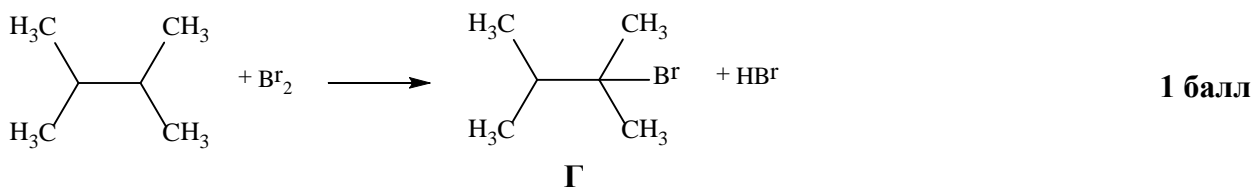
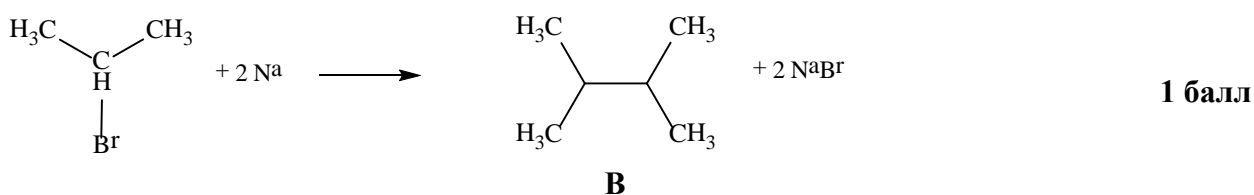
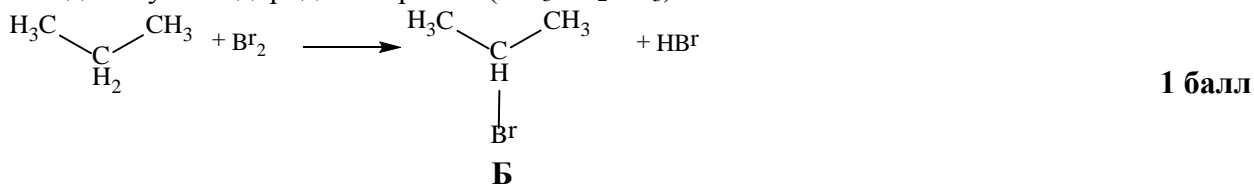
Молекулярная масса соединения **Г** равна $12n + 2n + 1 + 80$, т.е. она увеличилась на 79 (по сравнению с молекулярной массой вещества **B**). 1 балл

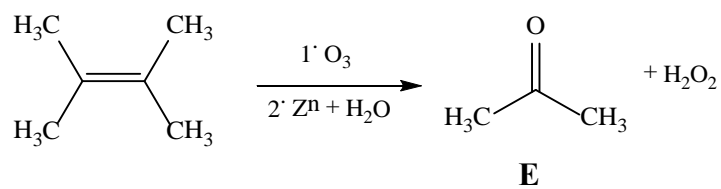
Тогда:

91.86%	-	79
100%	-	$12n + 2$

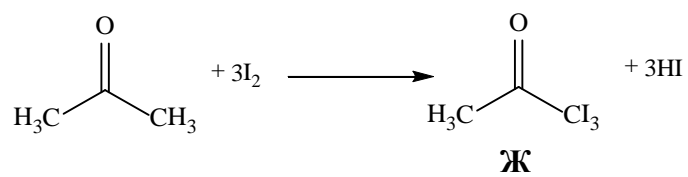
Получаем, что $n = 6$. 1 балл

Поскольку на стадии $B \rightarrow B$ длина углеродной цепи удваивается (реакция Вюрца), то исходный углеводород **A** – пропан ($CH_3CH_2CH_3$) 1 балл

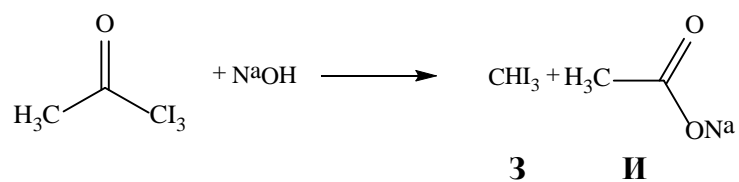




3 балла



3 балла

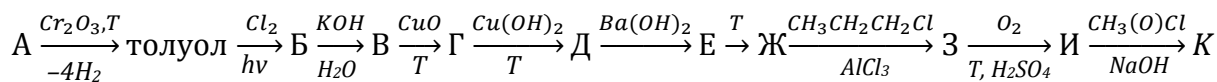


По 3 балла

20 баллов

ЗАДАЧА 11-3

Расшифруйте следующую схему реакций

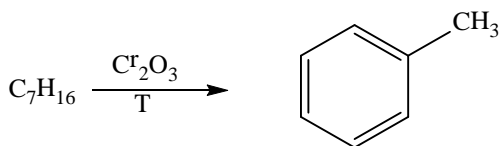


Напишите уравнения соответствующих реакций и дайте необходимые пояснения.

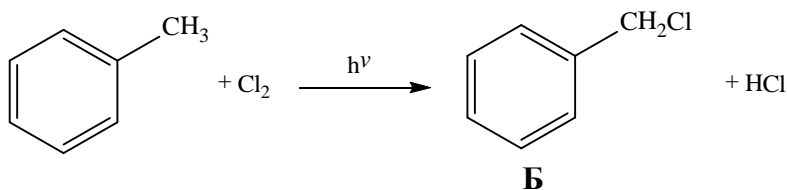
РЕШЕНИЕ

В данных условиях ароматические соединения (толуол) могут образовываться из алканов (отщепление 4 молекул водорода). А - алкан. Это может быть н-гептан ($CH_3(CH_2)_4CH_3$) или 2-метил-гексан ($(CH_3)_2CH(CH_2)_3CH_3$) (C_7H_{16}). Оба образуют в этих условиях толуол

2 балла



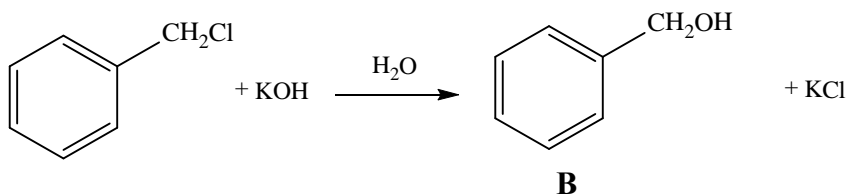
1 балл



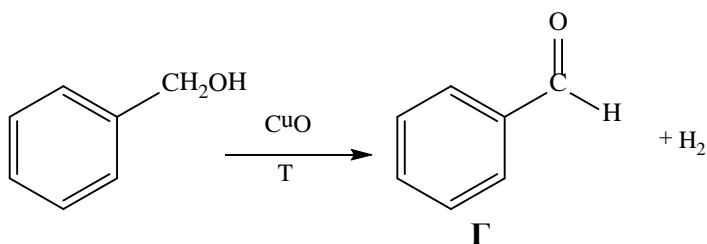
1 балл

(Условия соответствуют реакции галогенирования алкильных фрагментов)

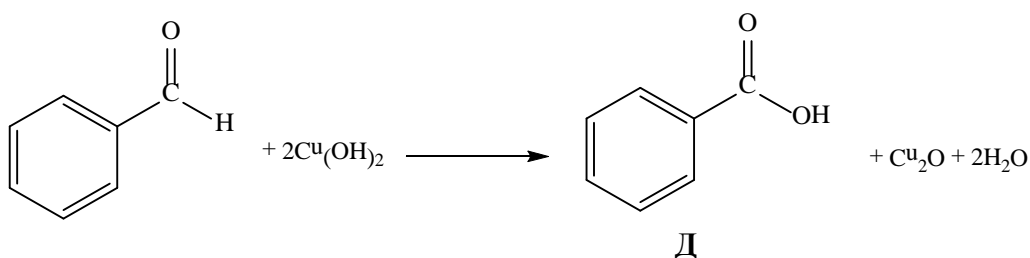
1 балл



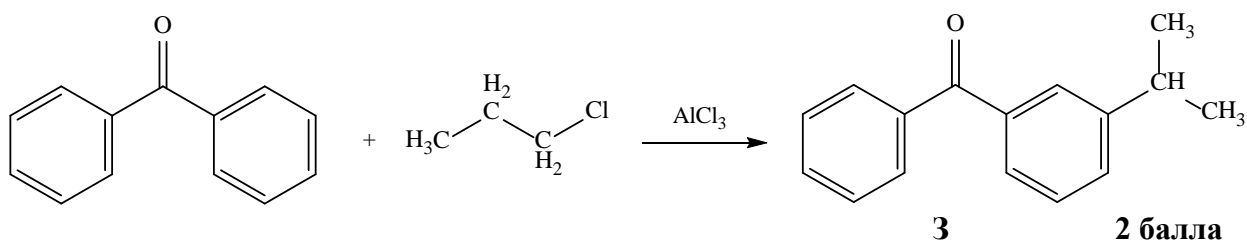
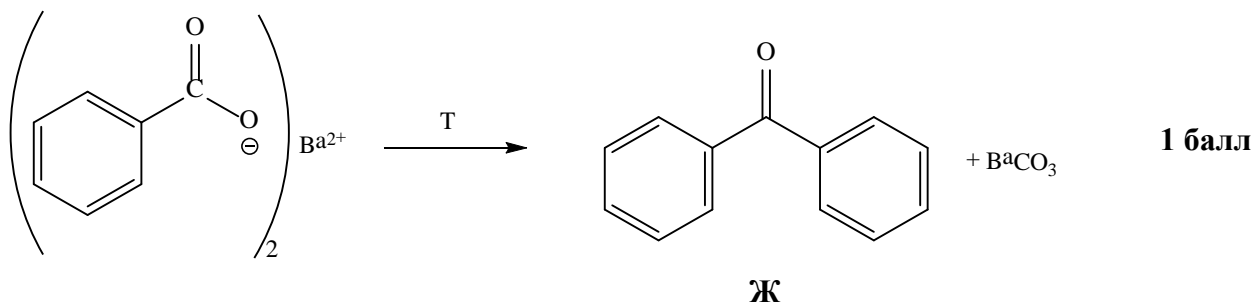
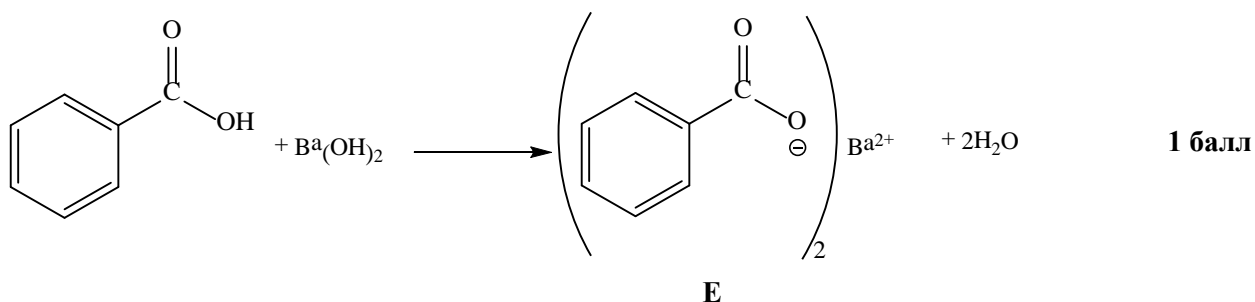
1 балл



1 балл

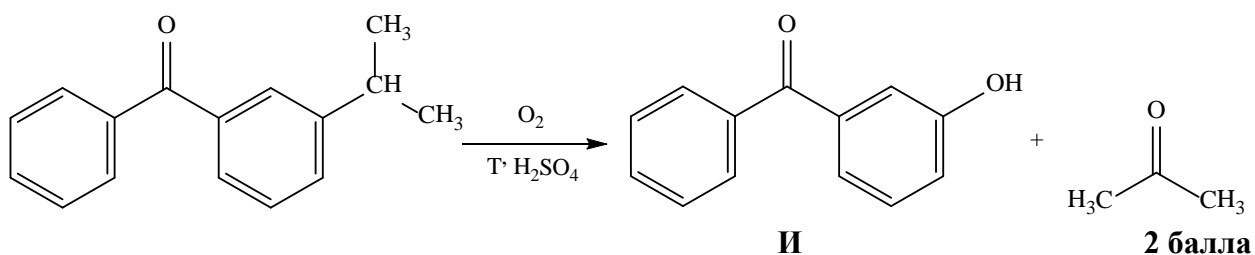


1 балл

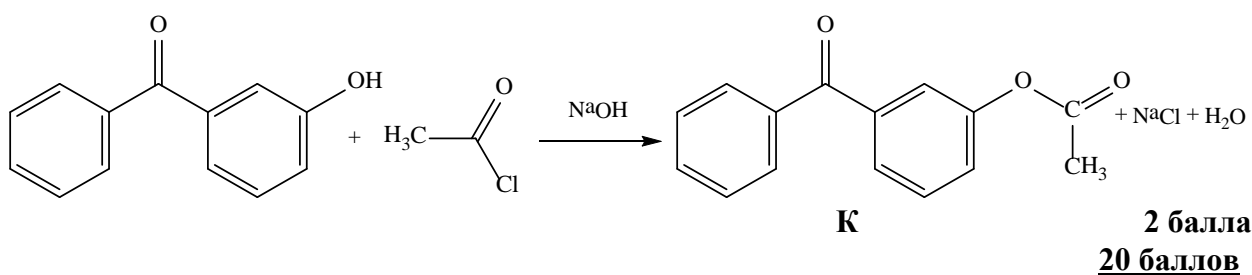


(В реакциях алкилирования ароматических соединений линейными галоген--алканами, образуются изоалкилпроизводные, поскольку на стадии образования электрофильного реагента происходит изомеризация линейных карбокатионов в более стабильные, имеющих изо-строение). 2 балла

(Реакции электрофильного замещения ароматических соединений (в том числе и реакции алкилирования), содержащих электроноакцепторные заместители (заместители II рода) Происходят по мета-положению относительно замещающей группы (в данном случае относительно карбонильной) 1 балл



(кумольный способ получения фенолов)



ЗАДАЧА 11-4

Во время раскопок в пещере Ласко были обнаружены наскальные изображения, нарисованные с использованием красящего вещества, которым оказался минерал пиролюзит-**X**. Это соединение **X** легко получается в лаборатории либо при разложении вещества **A** с выделением кислорода и вещества **B**, либо при взаимодействии вещества **A** с сульфитом натрия в нейтральной среде с образованием сульфата натрия и гидроксида калия. При взаимодействии вещества **A** с сульфитом натрия в присутствии серной кислоты образуется вещество **B**, сульфат натрия и сульфат калия. При взаимодействии вещества **A** с сульфитом натрия в присутствии гидроксида калия образуется вещество **B**, сульфат натрия и вода. Кроме того, при взаимодействии 4,35г вещества **X** с серной кислотой образуется 7,55г вещества **B**, вода и выделяется 0,56л кислорода (н.у.), стехиометрическое соотношение веществ $X:B:O_2 = 2:2:1$. Определите формулы веществ **A**-**B**, **X**, если известно, что при разложении вещества **A**, массой 7,9 г выделяется 0,56 л кислорода (н.у.), причем при разложении 2 моль вещества **A** образуется 1 моль кислорода. Напишите реакции и уравняйте методом электронного или электроно-ионного баланса.

РЕШЕНИЕ

1. При разложении 2 моль вещества **A** образуется 1 моль кислорода с известным объемом при н.у., значит, можно найти количество вещества кислорода и, далее, вещества **A**.
 $n = V/V_m$, $n = 0.56/22.4 = 0,025$ моль, так как $n(A):n(O_2) = 2:1$, то $n(A) = 0,05$ моль, тогда $M(A) = m(A)/n(A) = 158$ г/моль. Раз вещество **A** разлагается с выделением кислорода, то вещество **A** содержит кислород.
2. При взаимодействии вещества **A** с сульфитом натрия в нейтральной среде образуется сульфат натрия и гидроксид калия, значит, вещество **A** содержит калий, а само вещество **A** является окислителем, так как сульфит окисляется до сульфата.
3. При взаимодействии вещества **X** с серной кислотой образуется вещество **B**, которое также образуется при взаимодействии вещества **A** с сульфитом натрия в присутствии серной кислоты, значит, вещество **B**-сульфат.
4. Зная объем выделившегося кислорода и стехиометрические соотношения веществ найдем молярные массы веществ **B** и **X**: $n = 0.56/22.4 = 0,025$ моль, так как $n(B):n(X):n(O_2) = 2:2:1$, то $n(B) = n(X) = 0,05$ моль, тогда $M(B) = m(B)/n(B) = 151$ г/моль, а $M(X) = m(X)/n(X) = 87$ г/моль.
5. Зная, что **B**-сульфат с молярной массой 151г/моль, можно предположить, какой металл входит в его состав: сульфат-анион может быть только 1, т.к. иначе при двух анионах $M(B)$ уже была бы больше 192 г/моль, тогда $M(\text{металла}) = 151 - 96 = 55$ г/моль. Если бы металл был одновалентен, то $M(\text{металла}) = 55/2 = 27,5$, такого одновалентного металла нет, среди двухвалентных металлов тоже нет металла с молярной массой 55 г/моль – подходит марганец.
6. Тогда вещество **A**, состоит из калия, марганца и кислорода, предположительно-перманганат калия ($KMnO_4$) с молярной массой = 158 г/моль и являющийся окислителем, а вещество **B**-сульфат марганца ($MnSO_4$).
7. При взаимодействии перманганата калия с сульфитом натрия в нейтральной среде образуется оксид марганца MnO_2 - вещество **X** - пиролюзит.
8. При взаимодействии вещества **A** с сульфитом натрия в щелочной среде образуется манганат калия (K_2MnO_4) - вещество **B**, это же соединение образуется и при разложении перманганата калия.

9. Вещества:

А	KMnO ₄
Б	K ₂ MnO ₄
В	MnSO ₄
Пиролюзит	MnO ₂

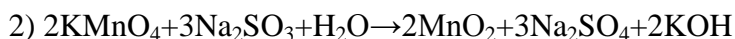
10. Уравнения реакций:



Окислитель: $\text{Mn}^{+7} + 1\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{+6}$ восстановление

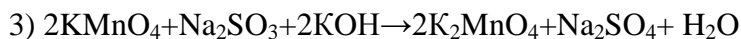
Окислитель: $\text{Mn}^{+7} + 3\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{+4}$ восстановление

Восстановитель: $2\text{O}^{2-} - 4\text{e} \rightarrow \text{O}_2^0$ окисление



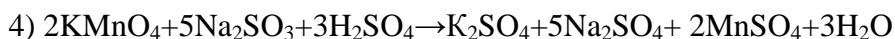
Окислитель: $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \rightarrow \text{MnO}_2^0 + 4\text{OH}^-$ окисление
 Восстановитель: $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- - 2\text{e} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ восстановление
 $2\text{MnO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{SO}_3^{2-} + 6\text{OH}^- \rightarrow 2\text{MnO}_2^0 + 8\text{OH}^- + 3\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$

$\text{Mn}^{+7} + 3\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{+4}$
 $\text{S}^{+4} - 2\text{e} \rightarrow \text{S}^{+6}$



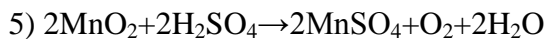
Окислитель: $\text{MnO}_4^- + 1\text{e} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ окисление
 Восстановитель: $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- - 2\text{e} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ восстановление
 $2\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{MnO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

$\text{Mn}^{+7} + 1\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{+6}$
 $\text{S}^{+4} - 2\text{e} \rightarrow \text{S}^{+6}$



Окислитель: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ окисление
 Восстановитель: $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ восстановление
 $2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ + 5\text{SO}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+$

$\text{Mn}^{+7} + 5\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$
 $\text{S}^{+4} - 2\text{e} \rightarrow \text{S}^{+6}$



Окислитель: $\text{MnO}_2^0 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ окисление
 Восстановитель: $2\text{O}^{2-} - 4\text{e} \rightarrow \text{O}_2^0$ восстановление
 $2\text{MnO}_2^0 + 8\text{H}^+ + 2\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2^0$

$\text{Mn}^{+4} + 2\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$
 $2\text{O}^{2-} - 4\text{e} \rightarrow \text{O}_2^0$

Система оценивания

Расчет молярной массы вещества А	1,5
Расчет молярной массы вещества В	1,5
Расчет молярной массы вещества Х	1,5
Обоснованное определение аниона вещества В	3
Определение катиона вещества В	1,5
Обоснованное определение калия в веществе А	2,5
Определение вещества А	1,5
Определение веществ Б, Х (по 1 баллу за каждое вещество)	2
Уравнения реакций (по 1 баллу за метод электроно-ионного баланса или по 0,5 балла при уравнивании методом электронного баланса)	5
Итого	20 баллов

ЗАДАЧА 11-5

В конце 19го – начале 20го веков свое применение нашел *коксовый газ*. Первоначально, этот газ был побочным продуктом при коксовании углей, т.е. при нагревании их до температур 900-1100°C без доступа воздуха. Со временем получаемый газ все больше и больше стал использоваться для освещения, обогрева и приготовления пищи. Состав газа зависит от вида использованного угля и от температуры процесса.

При коксовании каменного угля был получен газ ($\rho = 0,460 \text{ кг/м}^3$), состоящий из водорода ($\rho = 0,0898 \text{ кг/м}^3$), азота ($\rho = 1,250 \text{ кг/м}^3$), метана ($\rho = 0,714 \text{ кг/м}^3$), угарного газа ($\rho = 1,25 \text{ кг/м}^3$), этилена ($\rho = 1,178 \text{ кг/м}^3$) и углекислого газа ($\rho = 1,980 \text{ кг/м}^3$). Определите процентный состав (по объему при н.у.), если известно, что:

- массовая доля водорода в коксовом газе составляет 11,2%,
- массовая доля диоксида углерода в коксовом газе составляет 23,7%,
- в 200 л коксового газа содержится 2,375 моль метана,
- в 400 г коксового газа содержится такое количество этилена, которое способно присоединить 74,1065 г брома,
- мольная доля угарного газа в коксовом газе при н.у. составляет 7,11 %.

Определите количество теплоты, которое выделится при сгорании $2,5 \text{ м}^3$ этого коксового газа, если известно, что:

- при сгорании 2 г водорода выделяется 280 кДж теплоты,
- при сгорании 2 моль метана выделяется 1780 кДж теплоты,
- при сгорании 50,4 г монооксида углерода выделяется 522 кДж теплоты,
- при сгорании 2,383 л этилена выделяется 150 кДж теплоты.

РЕШЕНИЕ

1) Определим состав коксового газа:

а) Найдем объемную доля водорода:

$$\omega(H_2) = \frac{m(H_2)}{m(\text{кокс. газ})} \cdot 100\% = 11,2\%$$

Возьмем 1 м^3 коксового газа, тогда

$$m(\text{кокс. газ}) = V(\text{кокс. газ}) \cdot \rho(\text{кокс. газ}) = 1 \text{ м}^3 \cdot 0,46 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = 0,46 \text{ кг} = 460 \text{ г}$$

$$m(H_2) = m(\text{кокс. газ}) \cdot \frac{\omega(H_2)}{100\%} = 460 \cdot \frac{11,2}{100} = 51,5 \text{ г}$$

$$V(H_2) = n(H_2) \cdot V_m = \frac{m(H_2)}{M(H_2)} \cdot V_m = \frac{51,5 \text{ г}}{2 \text{ г/моль}} \cdot 22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}} = 576,6 \text{ л} = 0,5766 \text{ м}^3$$

$$\varphi(H_2) = \frac{V(H_2)}{V(\text{кокс. газ})} \cdot 100\% = \frac{0,5766 \text{ м}^3}{1 \text{ м}^3} \cdot 100\% = 57,7\%$$

(2 балла)

б) Аналогично найдем объемную доля диоксида углерода:

$$\omega(CO_2) = \frac{m(CO_2)}{m(\text{кокс. газ})} \cdot 100\% = 23,7\%$$

$$m(CO_2) = m(\text{кокс. газ}) \cdot \frac{\omega(CO_2)}{100\%} = 460 \cdot \frac{23,7}{100} = 109 \text{ г}$$

$$V(CO_2) = \frac{m(CO_2)}{M(CO_2)} \cdot V_m = \frac{109 \text{ г}}{44 \text{ г/моль}} \cdot 22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}} = 55,5 \text{ л} = 0,0555 \text{ м}^3$$

$$\varphi(CO_2) = \frac{V(CO_2)}{V(\text{кокс. газ})} \cdot 100\% = \frac{0,0555 \text{ м}^3}{1 \text{ м}^3} \cdot 100\% = 5,55\%$$

(2 балла)

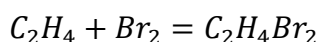
в) Найдем объемную долю метана:

$$V(CH_4) = n(CH_4) \cdot V_m = 2,375 \text{ моль} \cdot 22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}} = 53,2 \text{ л}$$

$$\varphi(CH_4) = \frac{V(CH_4)}{V(\text{кокс. газ})} \cdot 100\% = \frac{53,2 \text{ л}}{200 \text{ л}} \cdot 100\% = 26,6\%$$

(2 балла)

г) Найдем объемную долю этилена:



$$n(C_2H_4) = n(Br_2) = \frac{m(Br_2)}{M(Br_2)} = \frac{74,1065 \text{ г}}{159,8 \text{ г/моль}} = 0,4637 \text{ моль}$$

$$V(C_2H_4) = n(C_2H_4) \cdot V_m = 0,4637 \text{ моль} \cdot 22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}} = 10,386 \text{ л} \approx 10,39 \text{ л}$$

$$V(\text{кокс. газ}) = \frac{m(\text{кокс. газ})}{\rho(\text{кокс. газ})} = \frac{0,4 \text{ кг}}{0,46 \text{ кг/м}^3} = 0,8687 \text{ м}^3$$

$$\varphi(C_2H_4) = \frac{V(C_2H_4)}{V(\text{кокс. газ})} \cdot 100\% = \frac{10,39 \text{ л}}{868,7 \text{ л}} \cdot 100\% = 1,20\%$$

(2 балла)

д) Определим объемную долю угарного газа и азота:

$$\chi(CO) = \frac{n(CO)}{n(\text{кокс. газ})} \cdot 100\% = \frac{V(CO)/V_m}{V(\text{кокс. газ})/V_m} \cdot 100\% = \frac{V(CO)}{V(\text{кокс. газ})} \cdot 100\% = \varphi(CO)$$

$$\varphi(CO) = \chi(CO) = 7,11\%$$

Тогда

$$\varphi(N_2) = 100\% - \varphi(CO) - \varphi(C_2H_4) - \varphi(CH_4) - \varphi(CO_2) - \varphi(H_2)$$

$$\varphi(N_2) = (100 - 7,11 - 1,20 - 26,6 - 5,55 - 57,7)\% = 1,84\%$$

(2 балла)

2) Рассчитаем значения удельные теплоты сгорания газов и определим теплоту, образующуюся при сгорании 2,5 м³ коксового газа:

а) для водорода:

$$n(H_2) = \frac{m(H_2)}{M(H_2)} = \frac{2 \text{ г}}{2 \text{ г/моль}} = 1 \text{ моль}$$

$$Q_{\text{уд}}(H_2) = \frac{280 \text{ кДж}}{1 \text{ моль}} = 280 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

(1 балл)

б) для метана

$$Q_{\text{уд}}(CH_4) = \frac{1780 \text{ кДж}}{2 \text{ моль}} = 890 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

(1 балл)

в) для угарного газа

$$n(CO) = \frac{m(CO)}{M(CO)} = \frac{50,4 \text{ г}}{28 \text{ г/моль}} = 1,8 \text{ моль}$$

$$Q_{\text{уд}}(CO) = \frac{522 \text{ кДж}}{1,8 \text{ моль}} = 290 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

(1 балл)

г) для этилена

$$n(C_2H_4) = \frac{V(C_2H_4)}{V_m} = \frac{2,383 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,106 \text{ моль}$$

$$Q_{\text{уд}}(C_2H_4) = \frac{150 \text{ кДж}}{0,106 \text{ моль}} = 1415 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

(1 балл)

г) Рассчитаем теплоту при сгорания 2,5 м³ коксового газа:

$$Q_{\text{общ}} = n \cdot Q_{\text{уд}}$$

$$Q_{\text{общ}}(\text{кокс. газ}) = n(H_2) \cdot Q_{\text{уд}}(H_2) + n(CH_4) \cdot Q_{\text{уд}}(CH_4) + \\ + n(CO) \cdot Q_{\text{уд}}(CO) + n(C_2H_4) \cdot Q_{\text{уд}}(C_2H_4)$$

$$Q_{\text{общ}}(\text{кокс. газ}) = \frac{V(H_2)}{V_m} \cdot Q_{\text{уд}}(H_2) + \frac{V(CH_4)}{V_m} \cdot Q_{\text{уд}}(CH_4) + \\ + \frac{V(CO)}{V_m} \cdot Q_{\text{уд}}(CO) + \frac{V(C_2H_4)}{V_m} \cdot Q_{\text{уд}}(C_2H_4)$$

$$Q_{\text{общ}}(\text{кокс. газ}) = \frac{\varphi(H_2) \cdot V(\text{кокс. газ})}{V_m} \cdot Q_{\text{уд}}(H_2) + \frac{\varphi(CH_4) \cdot V(\text{кокс. газ})}{V_m} \cdot Q_{\text{уд}}(CH_4) + \\ + \frac{\varphi(CO) \cdot V(\text{кокс. газ})}{V_m} \cdot Q_{\text{уд}}(CO) + \frac{\varphi(C_2H_4) \cdot V(\text{кокс. газ})}{V_m} \cdot Q_{\text{уд}}(C_2H_4)$$

$$Q_{\text{общ}}(\text{кокс. газ}) = \frac{V(\text{кокс. газ})}{V_m} \left(\varphi(H_2) \cdot Q_{\text{уд}}(H_2) + \varphi(CH_4) \cdot Q_{\text{уд}}(CH_4) \right) + \frac{V(\text{кокс. газ})}{V_m} \left(\varphi(CO) \cdot Q_{\text{уд}}(CO) + \varphi(C_2H_4) \cdot Q_{\text{уд}}(C_2H_4) \right)$$

$$Q_{\text{общ}}(\text{кокс. газ}) = \frac{2500 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} \left(0,577 \cdot 280 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} + 0,2666 \cdot 890 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right) + \frac{2500 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} \left(0,0711 \cdot 290 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} + 0,0120 \cdot 1415 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right)$$

$$Q_{\text{общ}}(\text{кокс. газ}) = 111,6 \cdot (161,6 + 237,3 + 20,6 + 17) \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{общ}}(\text{кокс. газ}) = 111,6 \cdot 436,5 \text{ кДж} = 48\,713 \text{ кДж}$$

(6 баллов)

Итого

20 баллов