**Муниципальный этап Всероссийской олимпиады школьников**

**по химии**

**2019/2020учебного года**

**Комплект заданий для учащихся 11 класса**

**КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ**

**Задача 1.** Вещество **А** – токсичная бесцветная жидкость с резким неприятным запахом. При окислении **А** выделяется большое количество тепла, поэтому это вещество используется в качестве ракетного топлива. При контакте с тетраоксидом диазота вещество **А** самовоспламеняется, что обеспечивает лёгкий запуск [ракетных двигателей](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%B0%D0%BA%D0%B5%D1%82%D0%BD%D1%8B%D0%B9_%D0%B4%D0%B2%D0%B8%D0%B3%D0%B0%D1%82%D0%B5%D0%BB%D1%8C).

Установите молекулярную формулу вещества **А**, если известно, что оно содержит 46,67% азота, 40% углерода и 13,33% водорода; плотность **А** по водороду составляет 30. Приведите возможную структурную формулу вещества **А,** если известно, что оно содержит только первичные атомы углерода. К какому классу веществ можно отнести вещество **А**? Напишите реакцию взаимодействия вещества **А** с тетраоксидом диазота, если известно, что все продукты реакции являются компонентами воздуха. Определите, сколько тонн вещества **А** потребуется для запуска ракеты-носителя «Протон», если при взаимодействии 1 моль вещества **А** с тетраоксидом диазота выделяется 1794 кДж тепла, а для запуска «Протона» необходима энергия 1,2∙1010 кДж. ***14 баллов***

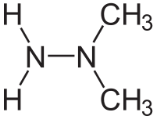
**Решение:**

Установим молекулярную формулу вещества **А**.

Пусть масса **A** = 100 г, тогда m(N) = 46,67 г, m(C) = 40 г, m(H) = 13,33 г; n(N) = 46,67/14 = 3,33 моль, n(C) = 40/12 = 3,33 моль, n(H) = 13,33/1 = 13,33 моль.

n(N) : n(C) : n(H) = 3,33 : 3,33 : 13,33 = 1 : 1 : 4. Простейшая формула NCH4. M(NCH4) = 30 г/моль. Т.к. DH2 = 30, то M(**A**) = 60 г/моль, что в 2 раза больше молекулярной массы простейшего состава. Следовательно, молекулярная формула вещества **А** – N2C2H8.

Структурная формула вещества **А**:



(принимается также формула с метилами при разных атомах азота)

Его можно отнести к классу аминов (или органических производных гидразина, или просто азотсодержащих органических веществ).

Реакция взаимодействия с тетраоксидом диазота:

N2C2H8 + 2N2О4 = 3N2 +2CO2 + 4H2O.

Расчет массы N2C2H8, необходимой для запуска ракеты:

1моль N2C2H8 - 1794 кДж, или

60 г N2C2H8 – 1794 кДж

*x* г N2C2H8 – 1,2∙1010 кДж.

Решая пропорцию, находим: *x* = 4 ∙108 г = 400 т.

**Критерии оценивания.**

За установление молекулярной формулы – **3 балла** (если установлена только простейшая – 2 балла);

за установление структурной формулы – **3 балла**;

за уравнение реакции – **3 балла**;

за расчет массы, необходимой для взлета ракеты – **3 балла**;

за класс вещества (в любой приведенной в ключах формулировке) – **2 балла**. **Итого** **14 баллов**.

**Задача 2.** Мягкий серебристо-белый легкоплавкий металл **A** нагрели с серой. Полученное твердое вещество **B** полностью растворили в избытке раствора гидроксида натрия. Через полученный раствор пропустили сероводород. В результате выпал белый осадок **С**. Его отфильтровали, промыли и прокалили до постоянной массы. Полученное белое вещество **D** проанализировали и установили, что оно содержит 74,39% **А**. **D** растворяется как в растворе серной кислоты, так и в растворе гидроксида натрия с образованием веществ **E** и **F** соответственно.

Установите формулы веществ **А** – **F** (используйте расчет), напишите уравнения превращений вещества **А** и его соединений, описанные в задаче. Кто предсказал и открыл металл **А** и каково происхождение его названия? ***21 балл***

**Решение.**

При взаимодействии металла **A** с серой образуется сульфид этого металла (**B**). При растворении в щелочи образуется гидроксокомплекс данного металла. При действии сероводорода выпадает гидроксид металла **С**. При его прокаливании получается оксид **D**. Тот факт, что он растворим в кислотах и щелочах, указывает на его амфотерность.

Перебирая степень окисления металла в оксиде, установим его формулу. В амфотерных оксидах степень окисления металлов обычно +2 или +3, поэтому рассмотрим эти варианты в первую очередь.

Пусть с.о. = +2. Тогда формула оксида AO. Пусть масса АО = 100 г, тогда m(A) = 74,39 г, m(О) = 25,61 г; n(O) = 25,61/16 = 1,6 моль = n(A). M(A) = 74,39/1,6 = 46,5 г/моль. Двухвалентного металла с такой молярной массой не существует.

Пусть с.о. = +3. Тогда формула оксида A2O3. Пусть масса A2O3 = 100 г, тогда m(A) = 74,39 г, m(О) = 25,61 г; n(O) = 25,61/16 = 1,6 моль; n(A) = ⅔ n(O) = 1,067 моль. M(A) = 74,39/1,067 = 69,7 г/моль. Это ***галлий***.

Уравнения реакций:

2Ga + 3S = Ga2S3 (1)

Ga2S3 + 8NaOH = 2Na[Ga(OH)4] + 3Na2S (2)

Или Ga2S3 + 12NaOH = 2Na3[Ga(OH)6] + 3Na2S *(при избытке щелочи)*

Реакцию (2) допускается написать в две стадии: разложение водой (а) и растворение амфотерного гидроксида в щелочи (б)

(а) Ga2S3 + 6H2О = 2Ga(OH)3 + 3H2S

(б) Ga(OH)3 + NaOH = Na[Ga(OH)4]

Или Ga(OH)3 + 3NaOH = Na3[Ga(OH)6]

При пропускании сероводорода

2Na[Ga(OH)4] + H2S = 2Ga(OH)3↓ + Na2S + 2H2О (3)

Или Na[Ga(OH)4] + H2S = Ga(OH)3 + NaHS + H2О  *(при избытке сероводорода)*

2Ga(OH)3  Ga2O3 + 3H2О (4)

Ga2O3 + 3H2SO4 = Ga2(SO4)3 + 3H2О (5)

Ga2O3 + 2NaOH + 3H2О = 2Na[Ga(OH)4] (6)

Или Ga2O3 + 6NaOH + 3H2О = 2Na3[Ga(OH)6]

**А** – Ga, **B** – Ga2S3, **C** – Ga(OH)3, **D** – Ga2O3, **E** – Ga2(SO4)3, **F** – Na[Ga(OH)4] (или Na3[Ga(OH)6]).

Галлий предсказал Д.И. Менделеев и открыл Лекок де Буабодран. Назван галлий в честь Родины де Буабодрана Франции (Галлия – древнее название Франции).

**Критерии оценивания.**

За установление формул веществ **А** – **F** (используя расчет) – по 1 баллу, всего **6 баллов**; без использования расчета – по 0,5 баллов, всего 3 балла.

За уравнения (1) – (6) – по 2 балла, всего **12 баллов**.

За имена предсказателя, первооткрывателя и происхождение названия – по 1 баллу, всего **3 балла**. **Итого 21 балл**

**Задача 3.** При взаимодействии 0,3 моль неизвестного органического соединения с избытком натрия выделилось 6,72 л (н.у.) газа. Установите молекулярную и структурную формулы исходного соединения, дайте пояснения, назовите его, если известно, что при взаимодействии 18,24 г этого соединения с равным количеством хлороводорода образуется 22,68 г органического соединения, молекула которого содержит один атом кислорода и один атом хлора; молекула исходного вещества имеет несимметричное строение. Укажите возможные области применения исходного соединения. ***18 баллов***

**Решение.**

Газ, выделяемый при взаимодействии органического вещества с натрием – водород. Количество водорода, которое выделяется при взаимодействии 0,3 моль неизвестного соединения с избытком натрия: n(H2) = V/Vм = 6,72/22,4 = 0,3 моль. Количество вещества соединения равно количеству водорода — это возможно для органического вещества с двумя гидроксильными группами:

R(ОН)2 + 2Na → R(ОNa)2 + H2 (1)

R(ОН)2 может быть дикарбоновой кислотой, диолом, дигироксибензолом. Из перечисленных классов веществ с хлороводородом могут реагировать только диолы. Взаимодействие дикарбоновых кислот и дигироксибензолов с НСl невозможно, т.к. они, как и хлороводород, обладают кислотными свойствами.

Уравнение реакции взаимодействия диола с равным количеством хлороводорода (замещается только одна гидроксогруппа) в общем виде следующее:  
R(ОН)2 + НСl(г) = R(ОН)Сl + Н2О (2)

Обозначим M(R) = x, тогда молярная масса R(ОН)2 = 34 + x, молярная масса R(ОН)Сl = 52,5 + x.

Так как, согласно уравнению (2), n(R(ОН)2) = n(R(ОН)Сl), то

18,24/(34 + x) = 22,68/(52,5 + x) (3)

Решая уравнение (3), находим: x = 42 = M(R), следовательно R имеет формулу С3H6.

Молекулярная формула вещества С3H6(ОН)2. Это пропиленгликоль или пропандиол-1,2. Пропандиол-1,3 не подходит, т.к. не выполняется условие о несимметричном строении.   
http://kindunchem.com/upfile/images/PG.jpg

Используется в роли антифриза в системах отопления, вентилирования и кондиционирования, как растворитель, в лакокрасочной промышленности.

**Критерии оценивания.**

За вывод, что газ – водород – **1 балл**.

За расчет количества водорода – **1 балл**.

За вывод, что вещество содержит две гидроксогруппы (или схему 1) – **2 балла**.

За вывод, что это двухатомный спирт – **2 балла**.

За уравнение (2) - **2 балла**.

За расчет по уравнению (2) и определение молярной массы вещества – **6 баллов**.

За установление структурной формулы вещества – **2 балла** (с обоснованием) или 1 балл без обосновния.

За указание хотя бы одной области применения – **2 балла**. **Итого 18 баллов**

**Задача 4.** В результате взаимодействия 4,48 г смеси изомерных алкенов состава C4H8 с раствором перманганата калия в присутствии серной кислоты образовалось 1,16 г ацетона и 4,8 г уксусной кислоты.

Какие еще углеродсодержащие соединения и в каком количестве были получены, если окисление прошло с количественным выходом? Приведите их названия, молекулярные и структурные формулы.

Каков качественный и количественный (в мольных долях) состав исходной смеси? Назовите все изомерные алкены, присутствующие в смеси, и приведите их структурные формулы. Приведите уравнения реакций окисления изомерных алкенов. ***30 баллов***

**Решение.**

Общее количество изомерных алкенов: n(C4H8) = 4,48/56 = m/M = 0,08 моль

Количество ацетона: n(СН3СOCH3) = 1,16/58г = m/M = 0,02 моль

Количество уксусной кислоты: n(CH3COOH) = m/M = 4,8/60 = 0,08 моль

Ацетон получается при окислении 2-метилпропена:

5(CH3)2C=CH2 + 8KMnO4 + 12H2SO4 → 5СН3СOCH3 + 5CO2 + 8MnSO4 + 4K2SO4 + 17H2O(1)

Уксусная кислота получается при окислении бутена-2:

5CH3-CH=CH-CH3 + 8KMnO4 + 12H2SO4 → 10CH3COOH + 8MnSO4 + 4K2SO4 + 12H2O (2)

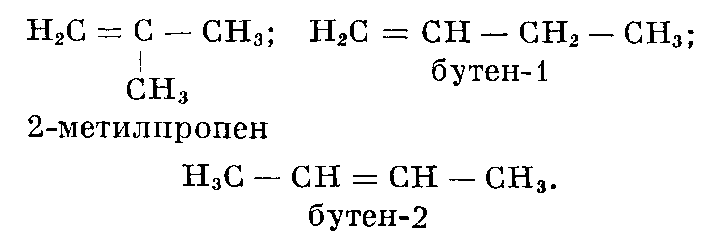
Из реакции (1) ν(СН3СOCH3) = ν((CH3)2C=CH2) = ν(CO2) = 0,02 моль.

Из реакции (2) ν(CH3-CH=CH-CH3) = ½∙ν(CH3COOH) = 0,04 моль.

ν(CH3-CH=CH-CH3) + ν((CH3)2C=CH2) = 0,04 + 0,02 = 0,06 моль.

Т.к. количество изомерных алкенов 0,08 моль, следовательно, в их смеси присутствовало 0,02 моль какого-либо еще алкена.

Изомерные алкены состава C4H8:



Отсюда вытекает, что третий алкен, присутствующий в смеси, – бутен-1.

Реакция его окисления:

CH3-CH2-CH=CH2 + 2KMnO4 + 3H2SO4 → CH3-CH2-COOH + CO2 + 2MnSO4 + K2SO4 + 4H2O (3)

ν (бутена-1) = 0,02 моль, тогда ν (CH3CH2COOH) = 0,02 моль

ν (CO2) из реакции (3) = 0,02 моль, из реакции (1) = 0,02 моль. Всего ν(CO2) = 0,04 моль.

Итак, углеродсодержащие продукты (помимо указанных в задаче): CH3CH2COOH – пропионовая кислота - 0,02 моль, углекислый газ (О=С=О) - 0,04 моль.

Состав исходной смеси: бутен-1 – 0,02 моль

бутен-2 – 0,04 моль

2-метилпропен – 0,02 моль

Мольные доли алкенов в смеси:N**(**бутен-1**) =** 0,02/0,08 = 0,25 (25%); N**(**бутен-2**) =** 0,04/0,08 = 0,5 (50%); N**(**2-метилпропен**) =** 0,02/0,08 = 0,25 (25%).

***Ответ:*** Состав исходной смеси: бутен-1 – 25% моль; бутен- 2 – 50% моль; 2-метилпропен – 25% моль. Продукты: CO2 - 0,04 моль; CH3CH2COOH – 0,02 моль.

**Критерии оценивания.**

За расчет общего количества изомерных алкенов, ацетона и уксусной кислоты – по 1 баллу, всего **3 балла**.

За уравнения (1) – (3) по 3 балла, всего **9 баллов**. Если написаны только схемы окисления – по 1 баллу за схему.

За структурные формулы исходных алкенов – по 2 балла, всего **6 баллов**, за структурную формулу пропионовой кислоты – **2 балла**, углекислого газа – **1 балл**.

За названия алкенов – по 1 баллу, всего **3 балла**, за название дополнительных продуктов окисления (пропионовая кислота, углекислый газ) и их количество – по 1 баллу, всего **2 балла**.

За расчет количества исходных алкенов – по 1 баллу, всего **3 балла**, за расчет их мольных долей в смеси – **1 балл**. **Итого 30 баллов**

**Задача 5.** Составьте уравнения реакций, соответствующих данной цепочке превращений. В уравнениях укажите структурные формулы веществ. Приведите названия веществ X1-X4, X6

С7H6O2X1X2X3X4X5X6

***17 баллов***

**Решение.**

X1 – бензоат калия

X2 – бензол

X3 – нитробензол

X4 – 3-хлорнитробензол (метахлорнитробензол)

X6 – 3-хлоранилин (метахлоранилин)



**Критерии оценивания.**

За уравнения (1) – (6) по 2 балла, всего **12 баллов**. Если написаны только структурные формулы веществ – по 1 баллу, всего 6 баллов. Если в реакции хлорирования нитробензола хлор поставлен в орто или пара положение, за эту реакцию ставится 0 баллов. За остальные реакции баллы (за положение заместителя) не снижаются. За названия веществ – по 1 баллу, всего **5 баллов.** Если в веществах X4 и X6 неверно указано положение заместителя, то за их названия – 0 баллов. **Итого 17 баллов.**