

Муниципальный этап Всероссийской олимпиады школьников по химии

2020/21 учебный год

Решения и критерии оценивания заданий 11 класса

Максимально 50 баллов

11-1. Неизвестный реактив

1. Большая упаковка указывает, что неизвестное вещество обычно в лабораторной практике (не «экзотика»)
2. Отсутствие газообразования с кислотой и щелочью доказывает, что вещество не содержит катион аммония, сульфид-, сульфит- и карбонат-анионы. Отсутствие осадков со щелочью указывает, что в растворе могут быть катионы K^+ , Na^+ и Ba^{2+} , но их соли при прокаливании не разлагаются полностью. Значит, вещество не является солью.
3. Полное разложение вещества указывает, что вещество, скорее всего органическое и низкомолекулярное. Сильно кислый раствор является подсказкой, что вещество может быть органической кислотой, проявляющей свойства восстановителя.
4. Веществом, обладающим таким набором свойств, является щавелевая кислота, она разлагается при сильном нагревании с образованием муравьиной кислоты:

При внесении в пламя горелки:

$H_2C_2O_4 = CO_2\uparrow + HCOOH$ – муравьиная кислота, характерный едкий запах, ее пары сильно раздражают слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. (1)

При длительном прокаливании :

$H_2C_2O_4 = CO_2\uparrow + CO\uparrow + H_2O\uparrow$ - «нет следов» (2)

Щавелевая кислота является кислотой средней силы, pH раствора ≤ 3

$H_2C_2O_4 + CaCl_2 = 2HCl + CaC_2O_4 \downarrow$ (3)

Оксалат кальция растворяется в минеральных кислотах, не растворяется в уксусной кислоте. Обесцвечивает раствор перманганата калия в присутствии серной кислоты.

5. Внешний вид вещества (кристаллы), указывает, что вещество может быть кристаллогидратом. Устанавливаем формулу кристаллогидрата.

При титровании происходит реакция:

$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$ (4)

$M(H_2C_2O_4) = 90$ г/моль; $M(H_2O) = 18$ г/моль

Молярная концентрация раствора щавелевой кислоты:

$$C(H_2C_2O_4) = \frac{5C(KMnO_4) \cdot V(KMnO_4)}{2V(H_2C_2O_4)} = \frac{5 \cdot 0,01976 \cdot 20,26}{2 \cdot 20,00} = 0,050 \text{ моль/л;}$$

Масса $H_2C_2O_4$, содержащаяся в 200 мл = 0,20 л раствора:

$m(H_2C_2O_4) = C(H_2C_2O_4) \cdot M(H_2C_2O_4) \cdot V(H_2C_2O_4) = 0,050 \cdot 90 \cdot 0,20 = 0,90$ г;

$n(H_2C_2O_4) = 0,90 : 90 = 0,01$ моль.

Масса H_2O , содержащаяся в навеске: $1,2607 - 0,90 = 0,3607 \sim 0,36$ г;

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0,36:18 = 0,02 \text{ моль.}$$

Соотношение:

$$n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) : n(\text{H}_2\text{O}) = 0,01 : 0,02 = 1 : 2, \text{ соответствует формуле вещества } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}.$$

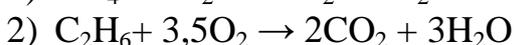
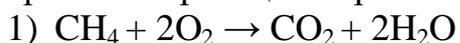
Критерии оценивания

1. За уравнения реакций 1-4 по 1 баллу - 4 балла
2. За качественное определение $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - 4 балла
3. За расчет массы кристаллизационной воды - 3 балла
4. За определение формулы кристаллогидрата - 1 балл

Итого: 12 баллов

11-2. Теплота сгорания газовой смеси

Уравнения реакций горения:



Обозначим $x = n(\text{CH}_4)$, $y = n(\text{C}_2\text{H}_6)$

Теплота сгорания метана по следствию из закона Гесса:

$$\Delta H_1 = [\Delta H_{\text{обр}}(\text{CO}_2) + 2 \Delta H_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O})] - \Delta H_{\text{обр}}(\text{CH}_4) = \\ = [2 \cdot (-241,83) - 393,50] - (-74,85) = -802,31 \text{ кДж/моль}$$

Теплота сгорания этана:

$$\Delta H_2 = [2\Delta H_{\text{обр}}(\text{CO}_2) + 3\Delta H_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O})] - \Delta H_{\text{обр}}(\text{C}_2\text{H}_6) = \\ = [2 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-241,83)] - (-84,67) = -1427,82 \text{ кДж/моль}$$

Теплота, выделившаяся при сгорании смеси:

$$\Delta H_{\text{общ}} = x \Delta H_1 + y \Delta H_2 = x \cdot 802,31 + y \cdot 1427,82 = 669,05 \text{ кДж}$$

Масса хлоркальциевой трубки увеличилась за счет сорбции воды.

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 2,7 : 18 = 1,5 \text{ моль}$$

$$2x + 3y = 1,5.$$

Решая систему уравнений:

$$x \cdot 802,31 + y \cdot 1427,82 = 669,05 \text{ кДж}$$

$$2x + 3y = 1,5,$$

получим $x = 0,3$ моль; $y = 0,3$ моль.

Объем смеси рассчитаем по уравнению Менделеева - Клапейрона

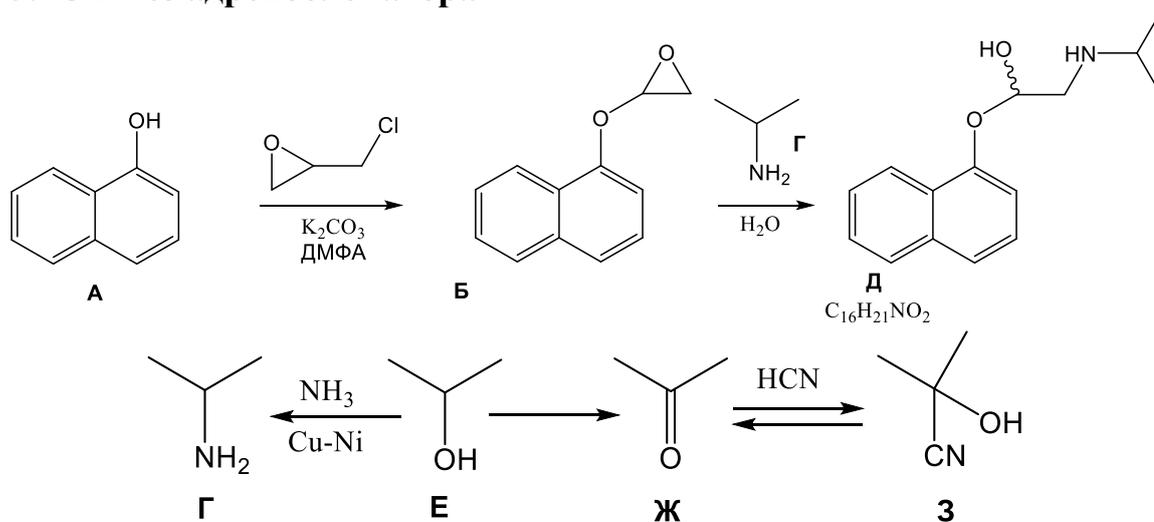
$$P \cdot V = nRT \quad V = nRT / P = (0,6 \cdot 8,314 \cdot 298) : 101,3 = 14,67 \text{ л}$$

Критерии оценивания

1. За уравнения сгорания алканов по 0,5 балла - 1 балл
2. За выражение тепловых эффектов реакций сгорания по 2 балла за каждый - 4 балла
3. За составление и решение системы уравнений - 4 балла
4. За расчет объема газовой смеси - 1 балл.

Итого: 10 баллов

11-3. Синтез адреноблокатора



Алкилирование 1-нафола приводит к замещенному эфиру **Б**.

По тексту задачи достаточно легко определить, что спирт это изопропанол **Е**. Окисление этого спирта дает ацетон **Ж**, который легко вступает в обратимую реакцию с синильной кислотой с образованием ацетонциангидрина **З**.

Амин **Г**, получают из изопропанола **Е**.

Нуклеофильное замещение амином **Г** приводит к продукту **Д**.

Замещение протекает по крайнему атому CH_2 оксиранового цикла, так как это реакция нуклеофильного замещения $\text{S}_{\text{N}}2$, для которой свойственно замещение по наименее стерически затрудненному атому углерода.

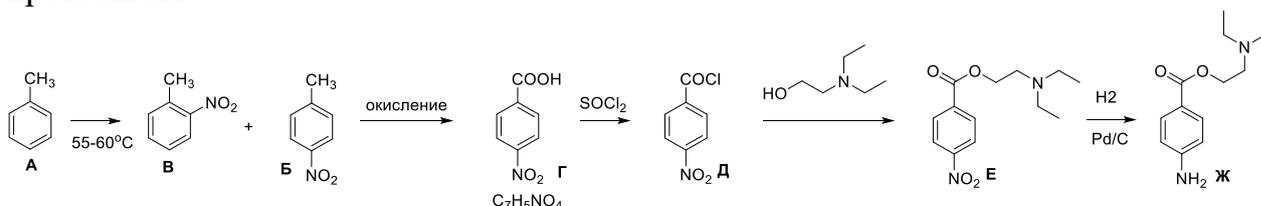
Например, в кислой среде, можно было бы ожидать, что основным продуктом будет региоизомерное соединение, т.к. реакция проходила бы через промежуточный оксониевый катион, для которого наиболее характерны реакции по $\text{S}_{\text{N}}1$ механизму замещения.

Критерии оценивания

1. За каждую верную структурную формулу веществ А, Б, Г, Е, Ж, З по 1 баллу - 6 баллов
 2. За структурную формулу вещества Д - 1,5 балла
 3. За объяснение конфигурации - 2,5 балла.
- Итого: 10 баллов

11-4. Популярный анестетик

На первом этапе проводится нитрование толуола, о чем можно догадаться исходя из брутто-формулы Г. Следовательно - X – азотная кислота. При этом образуется 2 продукта – основной *para*-нитротолуол и *орто*-нитротолуол. Окисление метильной группы приводит к образованию *para*-нитробензойной кислоты Г. Образование хлорангида проводят с помощью хлористого тионила и образуется сложный эфир Е. И восстановление нитрогруппы дает прокаин Ж.



Критерии оценивания

1. За формулы веществ Б - Ж по 1 баллу - 5 баллов

2. За определение X - 1 балл

Итого: 6 баллов

11-5. Электролизная медь

Растворение сульфида меди (II) идет согласно уравнению:



По условию: $n(\text{CuS}) = m : M = 7,2 \text{ г} : 96 \text{ г/моль} = 0,075 \text{ моль}$.

$$n(\text{HNO}_3) = \frac{V_{\text{р-ра}} \cdot \rho \cdot \omega}{M(\text{HNO}_3)} = \frac{61,6 \cdot 1,38 \cdot 0,63}{63} = 0,85 \text{ моль}$$

По уравнению $n(\text{HNO}_3) = 10n(\text{CuS}) = 0,75 \text{ моль}$.

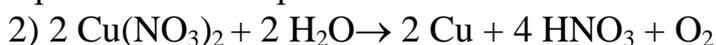
В избытке осталось 0,1 моль азотной кислоты.

В результате образовалось $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,075 \text{ моль}$, $n(\text{NO}_2) = 8 \cdot 0,075 = 0,6 \text{ моль}$.

Масса раствора перед электролизом :

$$m_{\text{р-ра}} = m_{\text{р-ра}}(\text{HNO}_3) + m(\text{CuS}) - m(\text{NO}_2) + m(\text{H}_2\text{O}) = 1,38 \cdot 61,6 + 7,2 - 0,6 \cdot 46 + 250 = 369,8 \text{ г}$$

Уравнение электролиза :

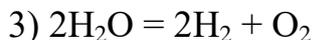


По уравнению $n(\text{Cu}) = n(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = n(\text{CuS}) = 0,075 \text{ моль}$;

$n(\text{O}_2) = 0,0375 \text{ моль}$; $n(\text{HNO}_3) = 0,15 \text{ моль}$.

$m(\text{Cu}) = 0,075 \cdot 64 = 4,8 \text{ г}$.

По условию задачи газ выделяется не только на аноде, но и на катоде. Это значит, что идет электролиз воды с выделением водорода:



Пусть на катоде выделилось $x \text{ моль}$ водорода, тогда составим уравнение:

$$n(\text{H}_2) = n(\text{O}_2); x = 0,0375 + 0,5x$$

Отсюда $x = 0,075 \text{ моль}$. Следовательно, разложилось, $n(\text{H}_2\text{O}) = 0,075 \text{ моль}$.

Масса раствора после электролиза m^1 :

$$m_{\text{р-ра}}^1 = m_{\text{р-ра}} - m(\text{Cu}) - m(\text{O}_2) - m(\text{H}_2\text{O}) = 369,8 - 4,8 - 0,0375 \cdot 32 - 0,075 \cdot 18 = 362,45 \text{ г}$$

$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = (0,075 \text{ моль} \cdot 98 \text{ г/моль}) : 362,45 = 0,02 \text{ или } 2\%$$

Общее количество вещества азотной кислоты:

$$n(\text{HNO}_3) = 0,15 + 0,1 = 0,25 \text{ моль}$$

$$\omega(\text{HNO}_3) = (0,25 \text{ моль} \cdot 63 \text{ г/моль}) : 362,45 = 0,043 \text{ или } 4,3 \%$$

Критерии оценивания

1. За уравнения реакций 1 - 2 по 1 баллу
за уравнение 3 0,5 балла - 2,5 балла
2. За расчет массы меди - 2 балла
3. За расчет массы раствора до и после электролиза - 4,5 балла
4. За расчет массовой доли серной кислоты - 1 балл
5. За расчет массовой доли азотной кислоты - 2 балла

Итого: 12 баллов