|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ  И НАУКИ КРАСНОДАРСКОГО КРАЯ  Государственное бюджетное образовательное учреждение  дополнительного образования детей  «ЦЕНТР ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ ДЛЯ ДЕТЕЙ»  350000 г. Краснодар,  ул. Красная, 76  тел. 259-84-01  E-mail: cdodd@mail.ru |  | **Всероссийская олимпиада школьников**  **по химии**  **2015-2016 учебный год**  **Муниципальный этап**  **11 класс, ответы** Председатель предметно-методической комиссии: Фалина И.В., к.х.н., доцент |

**Задача 1 (10 баллов)**

При действии концентрированной серной кислоты на смесь порошков меди и углерода образовались газообразные продукты объемом 40,32 л (н.у.). Затем эти продукты пропустили через избыток раствора перманганата калия, при этом объем газов составил одну пятую часть от исходного. Определить содержание меди и углерода в исходной смеси, написать уравнения всех реакций и определить массу образовавшихся солей в растворе.

**Решение**

**Автор Колоколов Ф.А.**

Cu + 2H2SO4 = CuSO4 + SO2 + 2 H2O*(1 балл)*

C + 2H2SO4 = CO2 + 2SO2 + 2 H2O *(1 балл)*

2KMnO4 + 5SO2 + 2H2O = K2SO4 + 2MnSO4 + 2H2 SO4*(1 балл)*

Таким образом, после пропускания образовавшейся газовой смеси через раствор перманганата калия остается только оксид углерода (IV).

V (СО2) = 40,32 / 5 = 8,06 л; ν(СО2) = 8,06 / 22,4 = 0,36 моль.

ν(C) = ν(CO2) = 0,36 моль; m(C) =0,36 моль ⋅ 12 = 4,32 г. *(1 балл)*

В реакции с углеродом выделилось оксида серы (IV)

ν1(SO2) = 2 ⋅ ν( CO2) = 0,36 ⋅ 2 = 0,72 моль;

V1(SО2) = 0,72 ⋅ 22,4 = 16,13 л.

Значит в реакции с медью выделилось оксида серы (IV)

V2(SО2) = 40,32 – 8,06 – 16,13 = 16,13 л.

ν2(SO2) = 16,13 / 22,4 = 0,72 моль

ν(Cu) = ν2(SO2) = 0,72 моль; m(Cu) = 0,72 моль ⋅ 64 = 46,08 г. *(2 балла)*

m(смеси) = 4,32 + 46,08 г = 50,40 г.

ω(Сu) = 46,08 ⋅ 100 / 50,40 = 91,43%

ω(Сu) = 4,32 ⋅ 100 / 50,40 = 8,57% *(1 балл)*

Общее количество оксида серы (IV) в смеси

ν(SO2) = 0,72 + 0,72 = 1,44 моль *(1 балл)*

Отсюда найдем массу образовавшегося сульфата

ν(К2SO4) = 1,44 / 5 = 0,29 моль; m(К2SO4) = 174 . 0,29 = 50,46 г.*(1 балл)*

ν(MnSO4) = 1,44 ⋅ 2 / 5 = 0,58 моль; m(MnSO4) = 151. 0,58 = 87,58 г. *(1 балл)*

**Задача 2 (10 баллов)**

Металл X образует два оксида с массовыми долями кислорода 7,17% и 13,39%, а также смешанный оксид с массовой долей кислорода 9,34%. При взаимодействии смешанного оксида с разбавленной азотной кислотой образуются осадок А и соль Б. Осадок А взаимодействует с концентрированной соляной кислотой с выделением газа желто-зеленого цвета с резким запахом. Соль Б при прокаливании образует газы В и Г, а также твердый остаток Д. Газ В при пропускании в воду образует две кислоты, а твердый остаток при растворении в уксусной кислоте образует растворимую в воде соль. Определите о каком металле идет речь, установите формулы оксидов, вещества А, Б, В, Г, Д и напишите уравнения всех реакций.

**Решение**

**Автор Колоколов Ф.А.**

Установить металл можно используя закон эквивалентов, но можно использовать и другие подходы.

В первом оксиде

7,17 / 92,83 = 8 / x; отсюда x = 92,83 ⋅ 8 / 7,17 = 103,5

Во втором оксиде

13,39 / 86,61 = 8 / x; отсюда x = 86,61 ⋅ 8 / 13,39 = 51,7

В первом оксиде валентность ниже, т.е. это может быть родий (валентность I) или свинец (валентность II). Так как родий не образует смешанных оксидов, то металл – свинец. *(1 балл)*

Первый оксид PbO, второй PbO2 (так как валентность 207 / 51,7 = 4). *(2 балла)*

Установим формулу смешанного оксида:

ν(O) = 9,34 / 16 = 0,58 моль; ν(Pb) = 90,66 / 207 = 0,44 моль

ν(Pb) : ν(O) = 0,44 : 0,58 = 3 : 4

Смешанный оксид Pb3O4 *(1 балл)*

При взаимодействии смешанного оксида с разбавленной азотной кислотой образуются

Pb3O4 + 4HNO3 → PbO2↓ + 2Pb(NO3)2 + 2H2O *(1 балл)*

Значит осадок А – PbO2 *(1 балл)*, соль Б - Pb(NO3)2 *(1 балл)*.

PbO2 взаимодействует с концентрированной соляной кислотой с выделением хлора – газа желто-зеленого цвета с резким запахом.

PbO2 + 4HCl = PbCl2↓ + Cl2↑ + 2H2O *(1 балл)*

При прокаливании Pb(NO3)2 протекает реакция

2Pb(NO3)2 → 2PbO + 4NO2↑ + O2↑ *(1 балл)*

Диоксид азота при пропускании в воду образует две кислоты – азотную и азотистую

2NO2 + H2O → HNO3 + HNO2

Значит газ В – NO2 *(1 балл),* газ Г - кислород O2 *(1 балл)*.

Твердый остаток Д – это оксид свинца(II) PbO *(1 балл)*, который при растворении в уксусной кислоте образует растворимую в воде соль свинца – ацетат свинца:

PbO + 2CH3COOH → Pb(CH3COO)2 + H2O *(1 балл)*

**Задача 3 (8 баллов)**

Смесь монооксида углерода с водородом выдержали при температуре 500К и давлении 200 атм. над катализатором из смеси оксидов цинка и меди до состояния равновесия. 22.4 л полученной смеси (при н.у.) пропустили через склянку с дистиллированной водой. При этом поглотилось 15.68л. Остаток смеси окислили кислородом и пропустили через известковую воду. При этом выпало 5г осадка. Определите константу равновесия реакции, которая используется для промышленного получения метанола. Найдите соотношение компонентов в исходной смеси.

**Решение**

**Автор Лоза С.А.**

СО + 2 Н2 = СН3ОН (1 балл)

При пропускании через дистиллированную воду из смеси поглощается метанол, который хорошо растворяется в воде. Количество молей метанола в смеси:

(1 балл)

остаток смеси имеет объём 22.4-15.68 = 6.72 л (при н.у.)

При окислении смеси кислородом протекают реакции: (1 балл)

2CO + O2 = 2CO2

2H2 + O2 = 2H2O

При пропускании через известковую воду протекает реакция:

Ca(OH)2 + CO2 = CaCO3 (1 балл)

При этом выпадает

CaCO3 (0,5 балла)

Таким образом, в исходной смеси содержалось 0.05 моль CO. (0,5 балла)

Количество водорода в исходной смеси:

(1 балл)

Найдём константу равновесия реакции: (2 балла)

**Задача 4 (10 баллов)**

Вещество **Д** представляет собой бесцветную жидкость со своеобразным запахом, горящую коптящим пламенем, которое может быть получено по следующей схеме:



Вещество **Б**- это белое кристаллическое вещество, получаемое термическим разложением вещества **А**, являющегося основным компонентом известняка и мела.

Вещество **И** получают по следующей схеме:



Вещество **Ж** представляет собой бесцветную жидкость с характерным резким запахом и кислым вкусом, водные растворы которого широко используются в пищевой промышленности. Оно может быть получено из вещества **Е** при помощи реакции серебряного зеркала. При взаимодействии веществ **Д** и **И** в присутствии треххлористого алюминия образуется вещество **К**, обладающее слезоточивыми свойствами (лакриматор).

Определите все указанные вещества.

**Решение**

**Автор Беспалов А.В.**

1). Рассмотрим цепочку реакций, приводящих к веществу **Д**.

Вещество **А** является основным компонентом известняка и мела – это карбонат кальция (CaCO3). *1 балл*

При термолизе карбонат кальция разлагается на углекислый газ и оксид кальция:

CaCO3→CaO + CO2

соответственно белое кристаллическое вещество **Б** – оксид кальция (CaO) *1 балл*

В процессе спекания с углем при температуре 2000 ºС, оксид кальция превращается в карбид кальция:

CaO + 3C → CaC2 + CO

соответственно вещество **В** – карбид кальция (CaC2). *1 балл*

При гидролизе карбида кальция образуется ацетилен:

CaC2 + 2H2O → Ca(OH)2 + H-C≡C-H

тогда вещество **Г** – ацетилен (C2H2). *1 балл*

При пропускании ацетилена над угольным катализатором при 400 ºС образуется бензол (тримеризация ацетилена):



3 H-C≡C-H →

поэтому вещество **Д** (бесцветная жидкость) – бензол (С6Н6). *1 балл*

2). Рассмотрим цепочку реакций, приводящих к веществу **И**.

Вещество **Ж** (бесцветная жидкость с характерным резким запахом и кислым вкусом, водные растворы которого широко используются в пищевой промышленности) – это уксусная кислота (CH3COOH). *1 балл*

Уксусная кислота может быть получена реакцией серебряного зеркала из ацетальдегида (уксусного альдегида):

CH3CHO + Ag2O → CH3COOH + 2Ag↓

соответственно вещество **Е** – ацетальдегид (CH3CHO). *1 балл*

При взаимодействии уксусной кислоты с хлористым тионилом образуется хлорангидрид уксусной кислоты:

CH3COOH + SOCl2 → CH3COCl + SO2↑ + HCl

вещество **З** – хлорангидрид уксусной кислоты (CH3COCl). *1 балл*

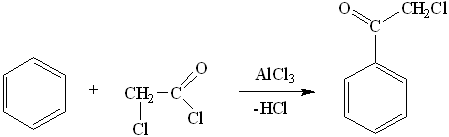
Реакция карбоновых кислот и их производных с хлором в присутствии красного фосфора (реакция Гелля-Фольгарда-Зелинского) приводит к α-галогензамещенным производным:

CH3COCl + Cl2 → ClCH2COCl +HCl

вещество **И** – хлорангидрид монохлоруксусной кислоты (ClCH2COCl). *1 балл*

3). Определим строение конечного продукта **К**.

При взаимодействии бензола с хлорангидридом монохлоруксусной кислоты в присутствии хлорида алюминия (реакция Фриделя-Крафтса), хлор в ацильном положении более реакционноспособен, по сравнению с хлором в α-метиленовом положении, поэтому реакция протекает следующим образом:



таким образом, конечный продукт **К** – это хлорацетофенон (C6H5COCH2Cl), вещество, обладающее слезоточивыми свойствами (лакриматор). *1 балл*

**Задача 5 (7 баллов)**

Соединение **А**, представляющее собой бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворимый в воде, ввели в реакцию с соединением **Б**, являющимся гомологом вещества **А**, в присутствии гидроксида кальция (соединение **А** было взято в трехкратном избытке). В результате данного процесса образовалось соединение **В** с общей формулой С5Н10О4, которое затем вступило в реакцию с еще одним эквивалентом вещества **А** в щелочной среде, с образованием вещества **Г** состава С5Н12О4. Обработка вещества **Г** смесью концентрированных азотной и серной кислот приводит к соединению **Д** (С5Н8N4O12), которое является одним из наиболее мощных и бризантных взрывчатых веществ, а также применяется в медицине в качестве лекарственного средства, понижающего кровяное давление. Определите все указанные вещества.

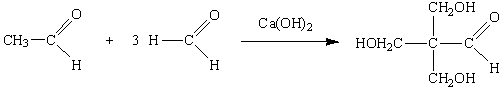
**Решение**

**Автор Беспалов А.В.**

Известно, что вещество **А** – это бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворимый в воде. Поскольку в первой реакции вещество **А** вступает во взаимодействие со своим гомологом **Б**, можно предположить, что вещество **А** – это формальдегид, так как углеводороды в воде практически не растворяются, а низшие члены гомологических рядов спиртов и кислот – жидкости; другим вариантом может быть метиламин, но учитывая общую формулу продукта реакции **В** (отсутствие атомов азота) этот вариант также не подходит. *2 балла*

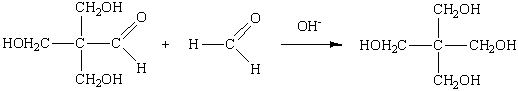
Формальдегид способен взаимодействовать с другими альдегидами и кетонами в присутствии основания (альдольная реакция). При этом в альдольной реакции формальдегид способен выступать только в качестве карбонильной компоненты. Предположим, что вещество **Б** – это ближайший гомолог формальдегида, т.е. ацетальдегид. *1 балл*

Их взаимодействие в присутствии основания (гидроксид кальция) будет протекать следующим образом (учитывая трехкратный избыток формальдегида):



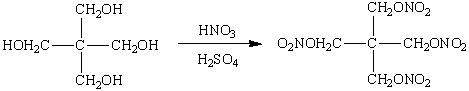
Общая формула продукта этой реакции совпадает с формулой вещества В. *1 балл*

Продукт В представляет собой альдегидоспирт, он не способен вступать в дальнейшую альдольную реакцию с формальдегидом, однако способен взаимодействовать с ним в щелочной среде по реакции диспропорционирования (реакция Канниццаро):



Общая формула продукта данной реакции совпадает с формулой соединения Г. Вещество Г (пентаэритрит) имеет симметричное строение и представляет собой четырехатомный спирт. *2 балл*

Обработка спиртов нитрующей смесью приводит к образованию нитратов:



Общая формула продукта проведенной реакции совпадает с формулой вещества Д. Вещество Д – это тетранитрат пентаэритрита (ТЭН), представляющий собой мощное бризантное взрывчатое вещество, также применяющееся в медицине в качестве лекарственного средства, понижающего кровяное давление (ТЭН по свойствам сходен с нитроглицерином). *1 балл*

**Максимальный балл – 45.**