ОЛИМПИАДА ПО ХИМИИ

районный/муниципальный тур, 12 февраля 2022 года, XI-ый класс

Решения и схема оценивания

Решение	**баллы**
Test.	**20 баллов**
1- c; 2- d; 3 – c; 4 – c; 5 – b; 6 – c; 7 – b; 8 – a; 9 – d; 10 – c	По 2 балла за каждый правильный ответ
Задача 1	**19 баллов**
Определяем количество вещества воды: $\nu(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{5.4г}{18\frac{г}{моль}} = 0,3моль$	1 б.
Определяем количество вещества оксида **A**: $\nu(A) = \frac{V(A)}{V_m} = \frac{3,36л}{22,4\frac{л}{моль}} = 0,15моль$	1 б.
Определяем массу оксида **A**: $m(A) + m(H_2O) = m(X)$ Тогда масса оксида: $m(A) = m(X) - m(H_2O) = 12г - 5,4г = 6,6г$	1 б.
Определяем молярную массу газа A: $M(A) = \frac{m(A)}{\nu(A)} = \frac{6,6г}{0,15моль} = 44\frac{г}{моль}$	2 б.
Определяем формулу оксида **A.** По молярной массе вещества **A** можно сказать, что максимальное количество атомов кислорода в данном оксиде равно 2. Рассматриваем варианты 1) Два атома кислорода $Э_nO_2$ $M(A) = n \cdot M(Э) + 2 \cdot M(O)$ $n \cdot M(Э) = M(A) - 2 \cdot M(O) = 44 - 2 \cdot 16 = 12$ n=1 => $M(Э) = 12\frac{г}{моль}$ => Э – C => CO_2. H_2CO_3 – не подходит n=2 => $M(Э) = 6\frac{г}{моль}$ - нет такого элемента 2) Один атом кислорода $Э_nO$ $M(A) = n \cdot M(Э) + M(O)$ $n \cdot M(Э) = M(A) - M(O) = 44 - 16 = 28$	5 б.

n=1 => $M(Э) = 28 \frac{г}{моль}$ => **Э** – Si – не подходит n=2 => $M(Э) = 14 \frac{г}{моль}$ => **Э** – N => **A** – N_2O n=4 => $M(Э) = 7 \frac{г}{моль}$ => Э – Li – не подходит => **A** – N_2O	
Определяем состав вещества **X.** Первый вариант. Находим отношение количества вещества воды и оксида азота(I) в продуктах разложения: $\nu(H_2O) : \nu(N_2O) = 0.3 : 0.15 = 2 : 1$ Тогда состав вещества **X** можно найти следующим способом: $(H_2O)_2(N_2O)$ => $H_4O_2N_2O$ => $H_4N_2O_3$ => (подключая воображение, знания по химии и прочие суперспособности) NH_4NO_3 - нитрат аммония Второй вариант. Сразу подключаем суперспособности и вспоминаем, что на оксид азота(I) и воду разлагается нитрат аммония $NH_4NO_3 \xrightarrow{t} 2H_2O + N_2O$ Вода и оксид азота(I) образуются в молярном отношении 2:1, что соответствует ранее найденному соотношению между количествами вещества воды и оксида азота(I)	2 б.
X – NH_4NO_3	3 б.
Уравнение реакции разложения при 170^0C $NH_4NO_3 \xrightarrow{t} 2H_2O + N_2O$	2 б.
Уравнение реакции разложения при более высокой температуре $2NH_4NO_3 \xrightarrow{t} N_2 + 2NO + 4H_2O$ или $2NH_4NO_3 \xrightarrow{t} 2N_2 + O_2 + 4H_2O$	2 б.
Задача 2	**26 баллов**
Молярная масса SO_3 равна 80 г/моль. Так как относительная плотность паров вещества **B** по SO_3 меньше 1, то молярная масса вещества **B** меньше 80 г/моль. Рассмотрим схемы. Органическое вещество **A** взаимодействует со спиртовым раствором щелочи и содержит в себе атом хлора. В данных условиях происходит дегидрогалогенирование галогеналканов => можно предположить, что **A** – хлоралкан. Тогда **B** – алкен. Алкены взаимодействуют с водой в кислой среде с образованием спиртов => **C** – это спирт. Так как **C** не окисляется оксидом меди(II), то **C** является третичным спиртом. Разложение спирта **C** на **D** и воду – это реакция дегидратации. Тогда **D** – снова алкен. Так как в результате дегидратации получается не **B**, то это означает, что **D** является изомером положения двойной связи для вещества **B**. Это возможно из-за того, что гидратация алкенов протекает по правилу Марковникова, а отщепление по правилу Зайцева, что приводит к смещению двойной связи от края в центр молекулы. Далее идет реакция озонирования **D** с образованием вещества **E**, которое затем гидролизуется с образованием двух органических продуктов **F** и **G**. Образование двух продуктов говорит о несимметричном строении вещества **E**.	

Общая формула алкенов C_nH_{2n}. Определим максимальное число углеродов в алкене **B**:

$M_r(B) = 14n < 80$

$n < \frac{80}{14} = 5.71$

Максимальное значение равно 5.

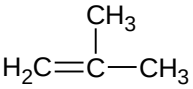
Рассматриваем варианты вещества **B**:

$H_2C{=}CH_2$ - не подходит, так как в результате последовательных процессов гидратации/дегидратации снова получим **B**, а не **D**.

$H_2C{=}CH{-}CH_3$ - не подходит, так как в результате последовательных процессов гидратации/дегидратации снова получим **B**, а не **D**.

$H_3C{-}CH{=}CH{-}CH_3$ - не подходит, так как в результате последовательных процессов гидратации/дегидратации снова получим **B**, а не **D**.

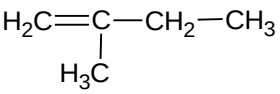
$H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$ - в данном случае в результате последовательных процессов гидратации/дегидратации получается изомер исходного алкена, но он обладает симметричным строением, что не подходит по условию



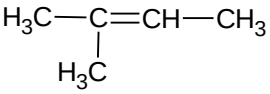
не подходит, так как в результате последовательных процессов гидратации/дегидратации снова получим **B**, а не **D**.

$H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$ - не подходит, так как образующийся спирт не является третичным

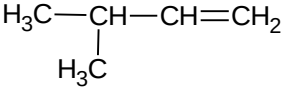
$H_3C{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$ - не подходит, так как в результате последовательных процессов гидратации/дегидратации снова получим **B**, а не **D**.



- подходит

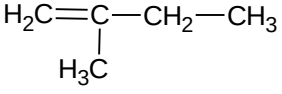


- не подходит, так как в результате последовательных процессов гидратации/дегидратации снова получим **B**, а не **D**.



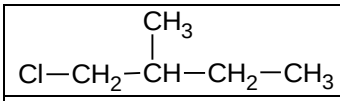
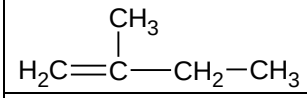
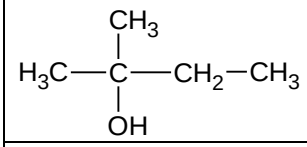
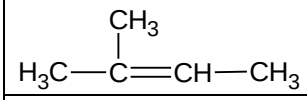
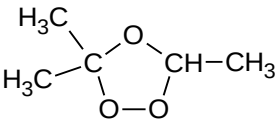
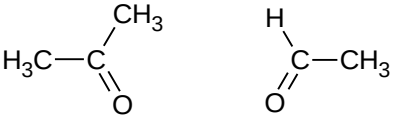
- не подходит, так как образующийся спирт не является третичным

Тогда единственным вариантом строения вещества **B** является 2-метилбут-1-ен:



I) Схема оценивания при правильном решении:

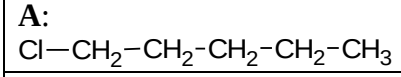
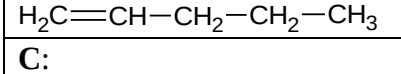
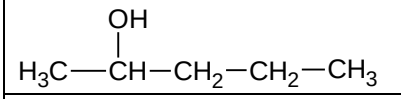
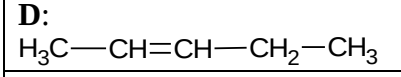
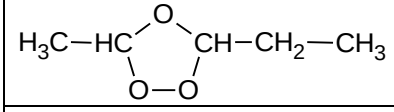
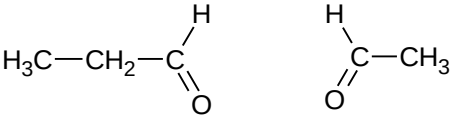
Реакция b) протекает по правилу Марковникова, а реакция c) по правилу Зайцева		**1 б.**
A:	1-хлор-2-метилбутан	3 б. + 0,5 б. = **3,5 б.**

		
B: 	2-метилбут-1-ен	3 б. + 0,5 б. = **3,5 б.**
C: 	2-метилбутан-2-ол	3 б. + 0,5 б. = **3,5 б.**
D: 	2-метилбут-2-ен	3 б. + 0,5 б. = **3,5 б.**
E: 	3,3,5-триметил-1,2,4-триоксолан	3 б. + 1 б. = **4 б**.
F и **G**: 	Ацетон (пропанон, пропан-2-он) и ацетальдегид (этаналь)	(3 б. + 0,5 б.) х 2 = **7 б.**

Примечание: за каждую верную структурную формулу – 3 б.; за каждое верное название веществ **A**-**D** и **F**-**G** по 0,5 б.; за верное название вещества **E** 1б.

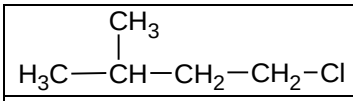
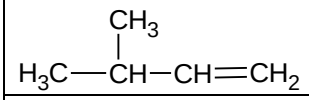
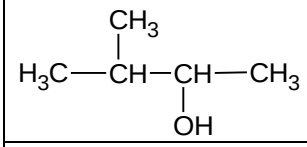
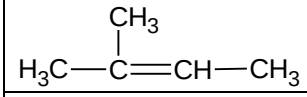
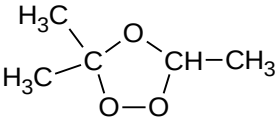
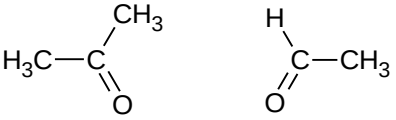
II) Если в качестве вещества **B** выбраны пент-1-ен или 3-метилбут-1-ен, т.е. не учтено, что образующийся спирт должен быть третичным, то применяются следующие схемы оценивания.

II.A) Вариант оценивания для пент-1-ен в качестве вещества **B**

Реакция b) протекает по правилу Марковникова, а реакция c) по правилу Зайцева		**1 б.**
A: 	1-хлорпентан	3 б. + 0,5 б. = **3,5 б.**
B: 	пент-1-ен	0 **б.**
C: 	пентан-2-ол	1,5 б. + 0,5 б. = **2 б.**
D: 	пент-2-ен	3 б. + 0,5 б. = **3,5 б.**
E: 	3-этил-5-метил-1,2,4-триоксолан	3 б. + 1 б. = **4 б**.
F и **G**: 	Пропаналь и ацетальдегид (этаналь)	(3 б. + 0,5 б.) х 2 = **7 б.**

II.Б) Вариант оценивания для 3-метилбут-1-ен в качестве вещества **B**

Реакция b) протекает по правилу Марковникова, а реакция c) по правилу Зайцева		**1 б.**
A:		3 б. + 0,5 б. = **3,5 б.**

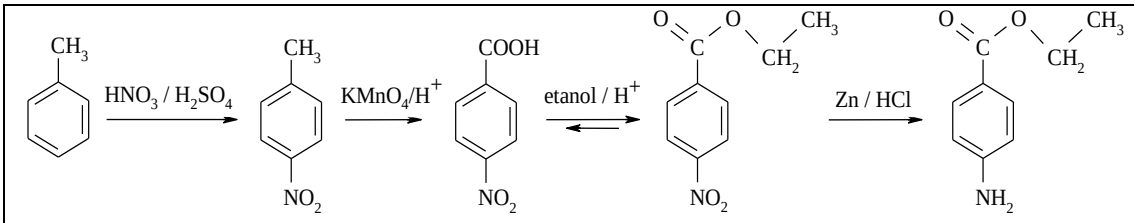
	1-хлор-3-метилбутан	
B: 	3-метилбут-1-ен	**0 б.**
C: 	3-метилбутан-2-ол	1,5 б. + 0,5 б. = **2 б.**
D: 	2-метилбут-2-ен	3 б. + 0,5 б. = **3,5 б.**
E: 	3,3,5-триметил-1,2,4-триоксолан	3 б. + 1 б. = **4 б**.
F и **G**: 	Ацетон (пропанон, пропан-2-он) и ацетальдегид (этаналь)	(3 б. + 0,5 б.) х 2 = **7 б.**

III) Остальные случаи.

Правильное указания правил протекания реакции b) и c)	**1 б**
Структурная формула хлоралкана **A** в результате дегидрогалогенирования превращается в выбранную учеником структуру вещества **B**	**1,5 б** за структуру **A** и **0,5 б** за верное название вещества **A**
Из предложенной учеником структуры вещества **B** в результате гидратации получается предложенная учеником структура вещества **C**	**1,5 б** за структуру **C** и **0,5 б** за верное название вещества **C**
Из предложенной учеником структуры вещества **C** в результате дегидратации получается предложенная учеником структура вещества **D**	**1,5 б** за структуру **D** и **0,5 б** за верное название вещества **D**
Из предложенной учеником структуры вещества **D** в результате озонирования получается предложенная учеником структура вещества **E**	**2 б** за структуру **E** и **1 б** за верное название вещества **E**
Из предложенной учеником структуры вещества **E** в результате гидролиза получаются предложенные учеником структуры веществ **F** и **G**	по **1 б** за структуры **F** и **G** и по **0,5 б** за верные названия веществ **F** и **G** Если в результате гидролиза образуется одно органическое вещество, то **0 б**

Если ученик предложил несколько вариантов решения и не сделал свой выбор (оставил на усмотрение проверяющего), то оценивается по схеме наименее верного решения.

Задача 3	**35 б.**
1) Согласно предложенной схеме, реализуются следующие 4 этапа:	

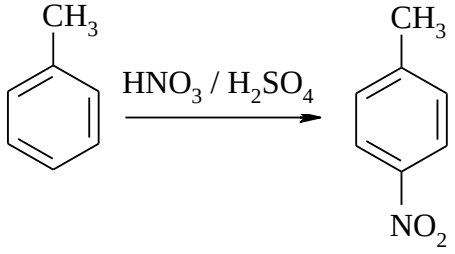
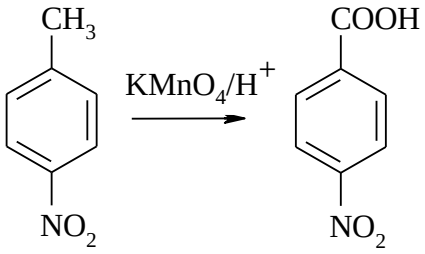
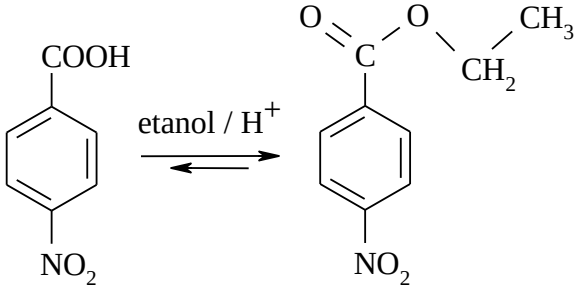


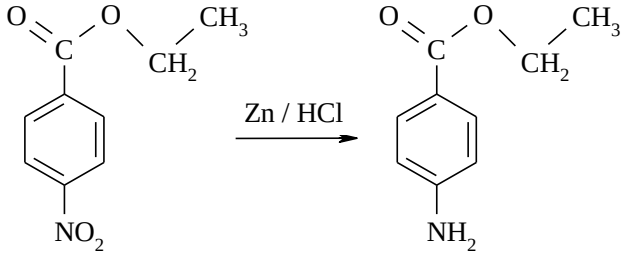
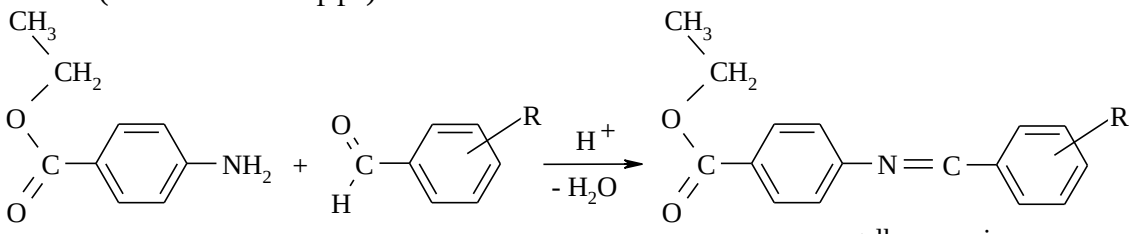
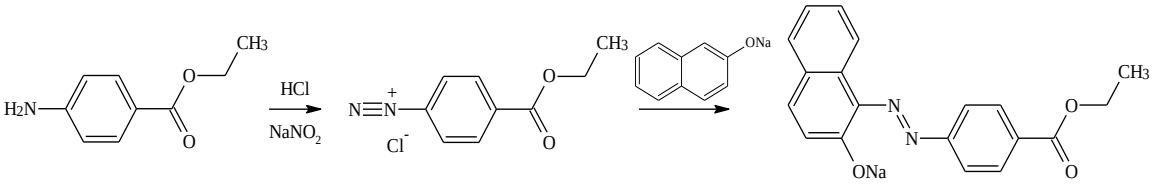
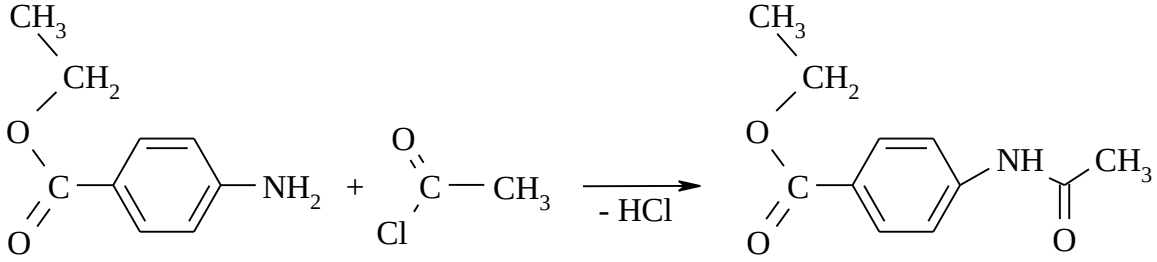
Toluen **X** **Y** **Z** **W** (Benzocaina)

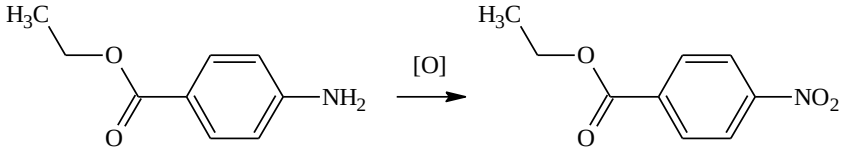
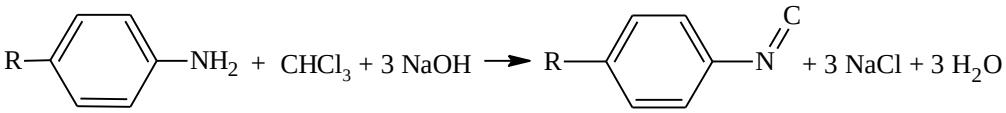
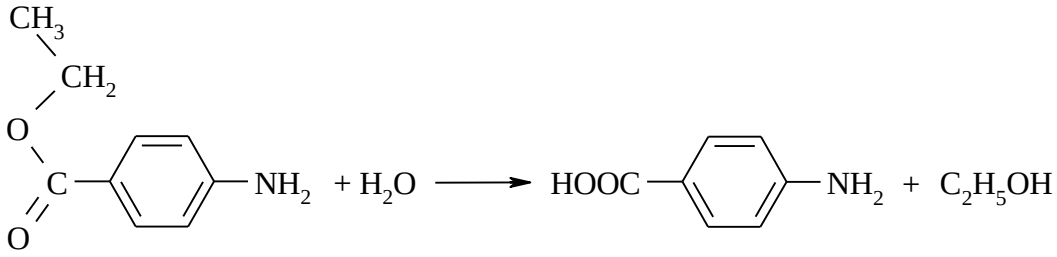
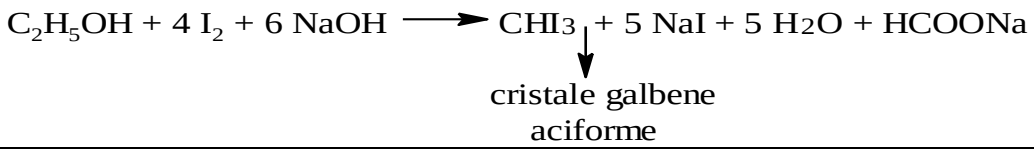
4-nitrotoluen acid 4-nitrobenzoic esterul etilic al acidului 4-nitrobenzoic esterul etilic al acidului 4-aminobenzoic

Толуол--------→ **X** --------→ **Y** -----→ **Z** ----------→ **W** Бензокаин

a) в) c) d)

a) При нитровании толуола (электрофильное замещение) образуется смесь орто- и пара-нитротолуола (**X**). Последний образуется с более высоким выходом (для орто - низкий из-за стерических препятствий).  Toluen **X** 4-nitrotoluen	5 б
b) Метильная группа окисляется перманганатом калия в кислой среде. Образуется пара-нитробензойная кислота **Y**.  **X** **Y** 4-nitrotoluen acid 4-nitrobenzoic	5 б
c) Этерификация пара-нитробензойной кислоты **Y** с этанолом в кислой среде ведет к образованию этилового эфира пара-нитробензойной кислоты (**Z**). Эта реакция является обратимой, поэтому сложный эфир получается с низким выходом:  **Y** **Z** acid 4-nitrobenzoic esterul etilic al acidului 4-nitrobenzoic	5 б

d) Водород, полученный в реакции: $Zn_{порошок}$+2 HCl → $ZnCl_2$ + H_2↑, участвует в восстановлении группы –NO_2 (нитро) до группы – NH_2 (амино); то есть этиловый эфир пара-нитробензойной кислоты восстанавливается в данных условиях до этилового эфира пара-аминобензойной кислоты (**W** - бензокаин):  **Z** esterul etilic al acidului 4-nitrobenzoic **W** (Benzocaina) esterul etilic al acidului 4-aminobenzoic	5 б
Примечание **–** для каждой правильно написанной структурной формулы присуждается 4 балла; для каждого правильного названия веществ **X – W** - по 0,5 баллов	
2) Выделяем функциональные группы в структуре бензокаина и указываем классы соединений, к которым можно относить бензокаин: a) группа -NH_2 (амино) первичная ароматическая и b) сложноэфирная группировка –$COOCH_2CH_3$. Для каждой указывается характерная реакция.	1,5б.+ 1,5б.= **3 б**
a) Для первичной ароматической группировки -NH_2: • Реакция образования оснований Шиффа: вещества, которые содержат в своей структуре первичную ароматическую группировку -NH_2, реагируют с альдегидами в кислой среде с образованием окрашенных продуктов (оснований Шиффа).  galben-oranj • Реакция получения азо-красителей – характерная реакция для первичных аминов.  • Реакция с кислотами, или реакция ацетилирования:  • Реакция окисления. Первичные амины окисляются в кислой среде, например, в присутствии хлорамина B (группа –NH_2 окисляется до группы -	3,5 б. x 1 = **3,5 б.**

NO_2, а нитропроизводное имеет желтый цвет):  • Под воздействием хлороформа и гидроксида натрия, ароматические амины образуют изонитрилы – вещества с характерным запахом: 	
• **b)**. Для группировки $–COOCH_2CH_3$ характерна реакция гидролиза:  • Полученный спирт может быть опознан с помощью реакции, в результате которой получается иодоформ со специфическим запахом:  cristale galbene aciforme	3,5 б.· 1 = **3,5 б.**
Примечание: при правильном определении классов веществ согласно функциональным группам присваивается по 1,5 б.; для каждой характерной реакции для каждой из функциональных групп (всего 2 реакции из всех возможных), написанных правильно, присваивается по 3,5 б. (3,5 б. ·2 = 7б)	
3) Вычисляем выход продукта **W**, если для начальной реакции было взято 18,4 г толуола, а масса полученного бензокаина равна 19,8 г. а) Так как v (толуола) = v (X) = v (Y) = v (Z) = v (W), рассчитывается теоретическая масса бензокаина, которая может быть получена из из 18,4 г толуола => $m(\text{бензокаина}) = \frac{\text{m (толуола)} \cdot \text{M (бензокаина)}}{\text{M (толуола)}} = \frac{18{,}4\ \text{г} \cdot 165\ \text{г/mol}}{92\ \text{г/mol}} = 33\ \text{г}$	2,5 б
b) Определяем практический выход бензокаина: η = m(практ.) · 100% / m(теор.) = 19,8г · 100% / 33г = 60% Практический выход бензокаина - 60%.	2,5 б