

Министерство образования и науки Нижегородской области
Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского

Всероссийская олимпиада школьников по химии

Муниципальный (районный) этап

15 ноября 2016 года

11 класс

Задание 1 (25 баллов).

В 1821 году французский геолог Пьер Бертье совмещал летний отдых с минералогическими изысканиями. Близ деревеньки Ле Бо он обнаружил скалу, сложенную не вполне обычным камнем. Проведя анализы, Бертье выяснил: в составе минерала, в отличие от привычных для юга Франции осадочных пород, большая часть приходится на оксид алюминия, а меньшая – на соединения кремния, железа и титана.

В настоящее время этот минерал используют для производства алюминия. Для этого породу сначала измельчают, увлажняют, обрабатывают 40 % раствором гидроксида натрия в течение нескольких часов при температуре 160 – 170 °С и давлении 5 – 6 атм. При этом алюминий и кремний переходит в раствор в виде веществ **A** и **B** соответственно, а примеси остаются в осадке (красном иле), который отделяют. Далее раствор разбавляют большим количеством воды или пропускают через него углекислый газ, в результате чего соединение алюминия **C** выпадает в осадок. Прокаливанием на воздухе при температуре выше 300 °С вещество **C** превращается в вещество **D**. Для получения алюминия вещество **D** растворяют в расплаве фторсодержащих веществ **E** и **F** при 950 °С и подвергают электролизу с графитовыми анодами, причем эти аноды практически полностью окисляются с образованием газообразных веществ.

1.1. Приведите название минерала, открытого П.Бертье.

1.2. Приведите формулы и названия (тривиальные или систематические) веществ **A – F**.

1.3. Приведите уравнения реакций, протекающих в ходе превращения природного минерала в металлический алюминий по приведенной схеме.

1.4. Рассчитайте массу алюминия, которая получается на предприятии за одни сутки, если суточная потребность в графите составляет 18 т. Примите, что графит окисляется полностью.

Задание 2 (25 баллов).

Биологически активное вещество **X** обладает молярной массой 286 г/моль. Недостаток этого вещества в организме человека вызывает ухудшение зрения и снижение иммунитета. Молекула вещества **X** состоит только из атомов углерода, водорода и кислорода и содержит в своем составе один шестичленный цикл и 5 сопряженных двойных связей. Число заместителей, отличных от атомов водорода, при двойных связях чередуется в следующем порядке: 4, 2, 3, 2, 3. При действии на 1 моль вещества **X** избытка перманганата калия в сернокислом

водном растворе происходит деструктивное окисление, причем в качестве первичных продуктов окисления образуются 1 моль 3,3–диметил-2,7–диоксооктановой кислоты, 2 моль пировиноградной (2-оксопропановой) кислоты и 2 моль щавелевой (этандиовой) кислоты. Для полного сгорания некоторого количества вещества **X** требуется 604.8 мл кислорода, и при этом образуется 0.27 г воды и 448 мл диоксида углерода. Все объемы газообразных веществ приведены к нормальным условиям.

2.1. Запишите структурные формулы кислот, которые являются первичными продуктами окисления вещества **X**.

2.2. Запишите структурные формулы продуктов конечного окисления трех названных кислот в указанных условиях.

2.3. Назовите другой реагент, способный вызвать деструктивное окисление вещества **X** и используемый в исследовательской практике для этой цели.

2.4. Установите расчетом молекулярную брутто-формулу вещества **X**.

2.5. Запишите структурную формулу вещества **X** и приведите его тривиальное название.

Задание 3 (25 баллов).

Соединения **A** и **B** имеют общую формулу $C_4H_8O_2$. При щелочном гидролизе **A** получаются два органических вещества – **B** и **Г**. При сплавлении **B** со щелочью образуется метан. Соединение **Г** реагирует с металлическим натрием с выделением водорода. Вещество **B** вступает в реакцию «серебряного зеркала» с образованием вещества **Д**, которое, в свою очередь, может образовывать сложные эфиры, реагируя как с кислотами, так и со спиртами, а также внутримолекулярный циклический сложный эфир (лактон) **Е**.

3.1. Напишите структурные формулы соединений **A**, **B**, **В**, **Г**, **Д** и **Е**. Приведите их названия.

3.2. Запишите схемы соответствующих химических реакций.

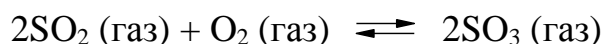
3.3. Приведите структурные формулы изомеров вещества **Д**, относящихся к этому же классу соединений.

3.4. Среди записанных формул изомеров отметьте те вещества, которые обладают оптической активностью.

Задание 4 (25 баллов).

Газовую смесь, содержащую 8 л оксида серы (IV), 10 л кислорода и 82 л азота, пропустили через контактный аппарат при температуре 450 °С и давлении 20 МПа. Содержание оксида серы (IV) в полученной равновесной газовой смеси найдено равным 2.5 % по объему.

4.1. Для реакции



рассчитайте значение константы равновесия K_p (выраженное через парциальные давления веществ).

4.2. Напишите, в промышленном производстве какого вещества используется эта реакция.

Министерство образования и науки Нижегородской области
Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского

Всероссийская олимпиада школьников по химии

Муниципальный (районный) этап

15 ноября 2016 года

11 класс

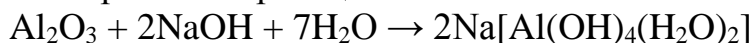
Решение задач

Задание 1

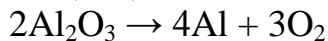
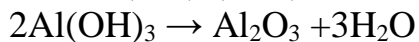
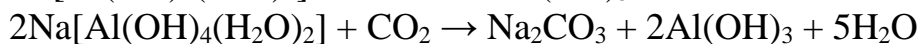
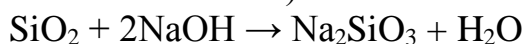
1.1. Минерал называется бокситом.

1.2. **A** – диакватетрагидроксоалюминат натрия $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, **B** – метасиликат натрия Na_2SiO_3 , **C** – гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, **D** – оксид алюминия Al_2O_3 , **E** и **F** – криолит Na_3AlF_6 и флюорит CaF_2 .

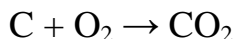
1.3. Уравнения реакций:



или $\text{AlOOH} + \text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (любое из них – 1 балл, другое – не засчитываем)



1.4. Выделяющийся на аноде кислород окисляет графит по реакции



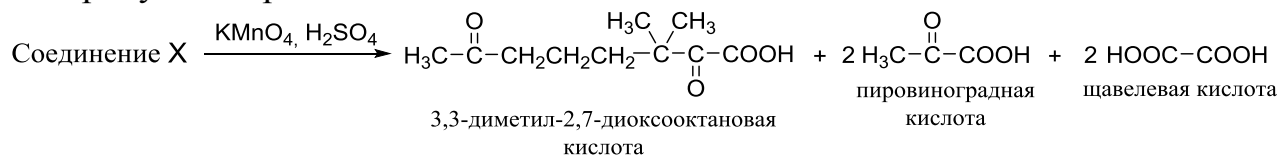
Суточное количество графита 18 тонн, или $1.5 \cdot 10^6$ моль. С таким количеством вещества прореагирует $1.5 \cdot 10^6$ моль кислорода, которому по уравнению реакции электролиза соответствует $2 \cdot 10^6$ моль алюминия, или 54 тонны металла.

Рекомендация по оценке решения задачи

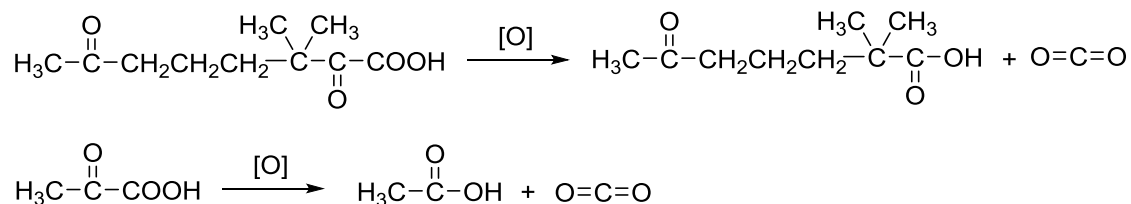
За название минерала	5 баллов
За формулы и названия веществ A – F (6 веществ)	6 баллов
За уравнения реакций (6 уравнений)	6 баллов
За расчет массы алюминия	8 баллов
Всего	25 баллов

Задача 2

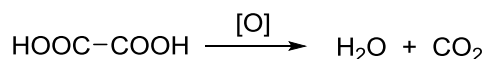
2.1. Продукты первичного окисления соединения X:



2.2. При окислении α-кетокислот в указанных условиях происходит декарбоксилирование и последующее окисление образующихся при этом альдегидов до соответствующих карбоновых кислот.



Щавелевая кислота в указанных условиях окисляется до углекислого газа и воды:

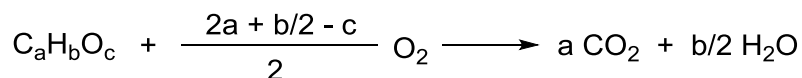


2.3. Для деструктивного окисления соединений, содержащих двойные связи, также используется озон.

2.4. Расчет брутто-формулы:

Пусть брутто-формула вещества X: $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c$.

Уравнение сгорания вещества X можно записать следующим образом:



Относительную молекулярную массу вещества X можно выразить уравнением:

$$M = 12a + b + 16c = 286. \quad (1)$$

Проведем расчет количеств израсходованного кислорода и образовавшихся диоксида углерода и воды:

$$n(\text{O}_2) = \frac{604.8}{1000 \cdot 22.4} = 0.027 \text{ моль}$$

$$n(\text{CO}_2) = \frac{448}{1000 \cdot 22.4} = 0.02 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.27}{18} = 0.015 \text{ моль}$$

На основании уравнения сгорания можно записать следующие соотношения:

$$\frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{CO}_2)} = \frac{2a + b/2 - c}{2a} = \frac{0.027}{0.02} \quad (2)$$

$$\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{CO}_2)} = \frac{b/2}{a} = \frac{0.015}{0.02} \quad (3)$$

Решая систему уравнений (1) – (3) с тремя неизвестными, получаем $a = 20$, $b = 30$, $c = 1$. Брутто-формула вещества X имеет вид $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}$.

Альтернативный вариант расчета:

Из вычисленных количеств израсходованного кислорода и образовавшихся CO_2 и H_2O получим, что в соединении X:

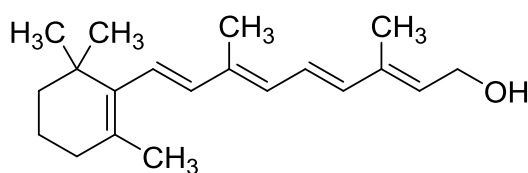
$n(\text{C}) = 0.020$ моль (из количества вещества CO_2),

$n(\text{H}) = 0.030$ моль (из количества вещества H_2O),

$n(\text{O}) = 0.040 + 0.015 - 0.054 = 0.001$ моль (разность количества вещества атомов кислорода в CO_2 и H_2O и в кислороде, необходимом для сгорания).

Простейшая брутто-формула $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}$. Она соответствует молярной массе вещества X (286 г/моль).

2.5. Вещество X – это ретинол (витамин A).



Ретинол (витамин A)

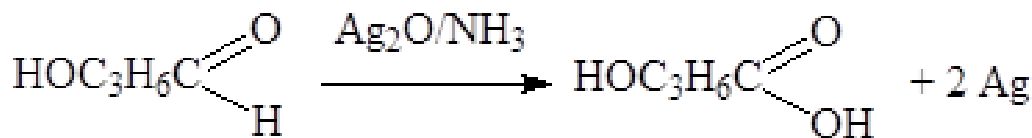
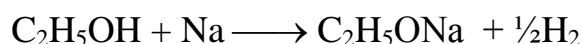
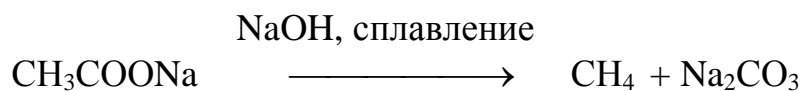
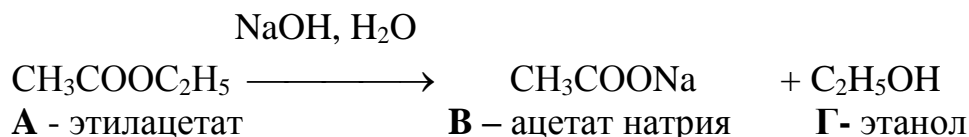
Рекомендация по оценке решения задачи

За структурные формулы 3,3-диметил-2,7-диоксооктановой, пировиноградной и щавелевой кислот (по 1 баллу за каждую из 3 формул)	3 балла
За структурные формулы продуктов дальнейшего окисления 3,3-диметил-2,7-диоксооктановой, пировиноградной и щавелевой кислот в указанных условиях (по 2 балла за каждую из 3 формул)	6 баллов
За указание на озон как реагент, вызывающий деструктивное окисление непредельных соединений	1 балл
За определение брутто-формулы вещества X	7 баллов
За структурную формулу вещества X	6 баллов
За название вещества X	2 балла
Всего	25 баллов

Задача 3

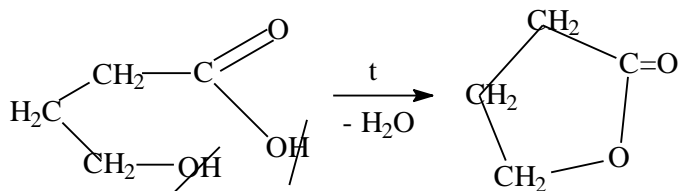
3.1. Так как сплавлением **В** со щелочью получается метан, следовательно, **В** – ацетат натрия, тогда **Г** – этиловый спирт. Ацетат натрия и этиловый спирт получают при гидролизе этилацетата – это **А**. Вещество **Б** должно иметь альдегидную группу, которая в условиях окисления оксидом серебра будет переходить в карбоксильную, а также – гидроксильную группу, которая не будет окисляться в условиях реакции «серебряного зеркала», следовательно, **Б** – 4-гидроксипентаналь, который далее окисляется в 4-гидроксипентановую кислоту – вещество **Д**. Способность **Д** образовывать сложные эфиры по реакциям с кислотами и спиртами указывает на наличие в его составе гидроксигруппы и карбоксильной групп. Способность **Д** к внутримолекулярной циклизации с образованием лактона подчеркивает относительное положение гидроксильной и карбоксильной групп – вещество должно быть γ -гидроксикислотой. Варианты пропилформиата и изопропилформиата, также отвечающие формуле $C_4H_8O_2$, не удовлетворяют другим условиям задачи: в результате реакции серебряного зеркала образуются пропиловый или изопропиловый спирты, а не гидроксикарбоновые кислоты.

3.2. Схемы реакций:

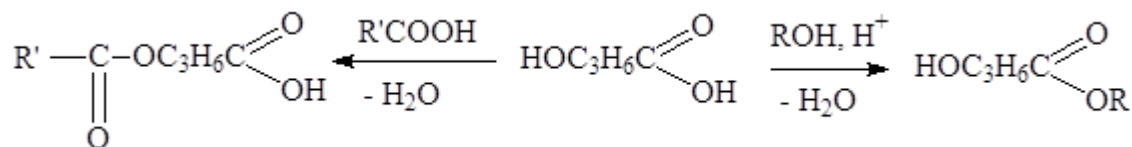


Б – 4-гидроксипентаналь

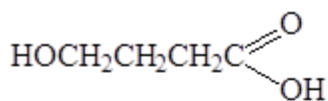
Д – 4-гидроксипентановая кислота



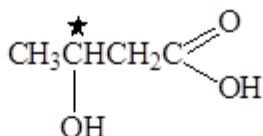
Е – γ -бутиролактон



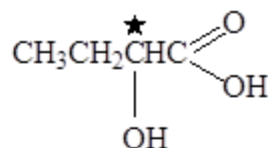
3.3. Изомеры Д с теми же функциональными группами:



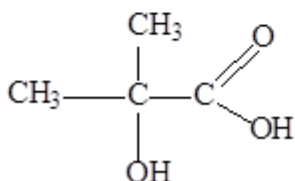
4 - гидроксипропановая
к-та



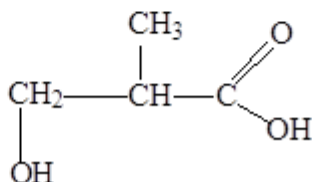
3 - гидроксипропановая
к-та



2 - гидроксипропановая
к-та



2- метил-2-гидроксипропановая
к-та



2- метил-3-гидроксипропановая
к-та

3.4. Оптическую активность будут проявлять 2–гидроксипропановая и 3–гидроксипропановая кислоты.

Рекомендация по оценке решения задачи

За структурные формулы А – Е (6 веществ) – по 1 баллу	6 баллов
За названия А – Е (6 веществ) – по 1 баллу	6 баллов
За схемы реакций (7 превращений) – по 1 баллу	7 баллов
За изомеры Д (4 изомера) – по 1 баллу	4 балла
За оптические изомеры Д (2 изомера) – по 1 баллу	2 балла
Всего	25 баллов

Задача 4

4.1. Запишем выражение для константы равновесия реакции:

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}},$$

где p_{SO_2} , p_{O_2} и p_{SO_3} – парциальные давления компонентов в равновесной газовой смеси.

Примем x – степень превращения диоксида серы. Тогда равновесная газовая смесь содержит

$$(8 - 8x) \text{ л SO}_2, \quad (10 - 4x) \text{ л O}_2, \quad 82 \text{ л N}_2 \quad \text{и} \quad 8x \text{ л SO}_3.$$

Объем конечной газовой смеси равен:

$$V = (8 - 8x) + (10 - 4x) + 82 + 8x = 100 - 4x.$$

Объемная доля SO_2 в равновесной смеси составляет 2.5 об.% или 0.025, т.е.:

$$\frac{8 - 8x}{100 - 4x} = 0.025, \text{ откуда } x = 0.70.$$

Таким образом, объем равновесной газовой смеси равен:

$$V = 100 - 4x = 100 - 4 \cdot 0.70 = 97.2 \text{ л.}$$

Парциальные давления компонентов равновесной смеси:

$$p_{\text{SO}_2} = \varphi_{\text{SO}_2} P = \frac{V_{\text{SO}_2}}{V} P = \frac{8 - 8 \cdot 0.70}{97.2} \cdot 20 = 0.49 \text{ МПа,}$$

$$p_{\text{SO}_3} = \varphi_{\text{SO}_3} P = \frac{V_{\text{SO}_3}}{V} P = \frac{8 \cdot 0.70}{97.2} \cdot 20 = 1.15 \text{ МПа,}$$

$$p_{\text{O}_2} = \varphi_{\text{O}_2} P = \frac{V_{\text{O}_2}}{V} P = \frac{10 - 4 \cdot 0.70}{97.2} \cdot 20 = 1.48 \text{ МПа.}$$

Константа равновесия реакции равна:

$$K_p = \frac{1.15^2}{0.49^2 \cdot 1.48} = 3.72 \text{ (МПа}^{-1}\text{)}.$$

4.2. Реакция окисления оксида серы (IV) – одна из стадий производства серной кислоты контактным способом.

Рекомендация по оценке решения задачи

За выражение для константы равновесия реакции	3 балла
За выражение объема компонентов в равновесной газовой смеси	5 баллов
За нахождение выхода реакции	5 баллов
За расчет объема равновесной газовой смеси	2 балла
За расчет парциальных давлений компонентов равновесной смеси	5 баллов
За расчет константы равновесия	3 балла
За указание на применение реакции в промышленности	2 балла
Всего	25 баллов