

**Решение теоретического тура муниципального этапа
Всероссийской олимпиады школьников
по химии 2016/2017 учебного года
11 класс**

1.

Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	Баллы
Термической диссоциации подвергаются соли неустойчивых кислот и соли аммония.	1
При разложении солей аммония образуются только газообразные продукты, без твердого остатка, причем кислотная составляющая соли дает дополнительное количество газообразных продуктов. Такими солями могли быть: NH ₄ Cl, (NH ₄) ₂ CO ₃ , NH ₄ HCO ₃ , (NH ₄) ₂ S, NH ₄ F, NH ₄ Br и т.д.	2
Из уравнений термической диссоциации этих солей (записано 3 и более уравнений для солей аммония) 1) NH ₄ Cl = NH ₃ + HCl 2) (NH ₄) ₂ CO ₃ = 2 NH ₃ + CO ₂ + H ₂ O 3) NH ₄ HCO ₃ = NH ₃ + CO ₂ + H ₂ O 4) (NH ₄) ₂ S = 2 NH ₃ + H ₂ S и т.д.	2
Только соли в уравнениях 3) и 4) при разложении дают 3 моль газообразных продуктов на 1 моль взятой соли.	1
Из сопоставления молекулярных масс этих газов с указанной в условии задачи (17 + 44 + 18 = 79) вытекает, что неизвестной солью может быть NH ₄ HCO ₃ .	1
Способ получения и поведение этой соли в указанных превращениях описывается уравнениями: а) NH ₃ + CO ₂ + H ₂ O = NH ₄ HCO ₃ б) NH ₄ HCO ₃ = NH ₃ + CO ₂ + H ₂ O в) NH ₄ HCO ₃ ⇌ NH ₄ ⁺ + HCO ₃ ⁻ ; HCO ₃ ⁻ ⇌ H ⁺ + CO ₃ ²⁻ г) NH ₄ HCO ₃ + HCl = NH ₄ Cl + H ₂ O + CO ₂	0.5 0.5 0.5 0.5
Максимальный балл	9
Все элементы ответа записаны неверно	0

2.

Название соединений:

А – пропилен (пропен по ИЮПАК)

Б – 3-бром-1-пропен (ИЮПАК)

В – нитрил 3-бутеновой кислоты

Г – аммонийная соль 3-бутеновой кислоты

Д – аммонийная соль 4-бромбутановой кислоты

Е – 4-бромбутановая кислота (ИЮПАК)

Ж – 4-оксибутановая кислота (ИЮПАК)

З – лактон 4-оксибутановой кислоты

И – метиловый эфир 4-оксибутановой кислоты [(метил-)4-оксибутаноат]

Уравнения реакций:

- 1) (А) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{Br}_2 (500^\circ\text{C}) \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Br} (\text{Б}) + \text{HBr}$
- 2) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Br} (\text{Б}) + \text{KCN} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CN} (\text{В}) + \text{KBr}$
- 3) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CN} (\text{В}) + \text{H}_2\text{O} [\text{H}^+] \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COONH}_4 (\text{Г})$
- 4) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COONH}_4 (\text{Г}) + \text{HBr} (\text{H}_2\text{O}_2) \rightarrow \text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COONH}_4 (\text{Д})$
- 5) $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COONH}_4 (\text{Д}) + \text{HCl} \rightarrow \text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} (\text{Е}) + \text{NH}_4\text{Cl}$
- 6) $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} (\text{Е}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} (\text{Ж}) + \text{HBr}$
- 7) $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} (\text{Ж}) \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 (3) + \text{H}_2\text{O}$
- 8) $(3) \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3 (\text{И})$

Рекомендации по оцениванию:

За каждое верно написанное уравнение реакции – 1 балл (максимум – 8 баллов).

За каждое верно названное соединение - 1 балл (максимум – 5 баллов)

Максимальная сумма – 13 баллов

Все элементы ответа записаны неверно – 0 баллов.

3.

Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	Баллы
1. Пусть число атомов углерода в нециклических углеводородах равно "n". Как следует из продуктов гидратации, в состав исходной смеси входили алкен (C_nH_{2n}) и алкин ($\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$), причем алкена было в 2 раза больше, т.е. $\nu (\text{C}_n\text{H}_{2n}) = 2 \nu (\text{C}_n\text{H}_{2n-2})$.	1
2. Уравнения гидратации: $\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{OH}$ $\text{C}_n\text{H}_{2n-2} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$	0.5 0.5
3. Возьмем 2 моль алкена и 1 моль алкина и запишем уравнения сгорания этой смеси: $\text{C}_n\text{H}_{2n} + 3n/2 \text{O}_2 = n \text{CO}_2 + n \text{H}_2\text{O}$ 2 моль 2n 2n $\text{C}_n\text{H}_{2n-2} + (3n-1)/2 \text{O}_2 = n \text{CO}_2 + (n-1) \text{H}_2\text{O}$ 1 моль n n-1 $n(\text{CO}_2)_{\text{всего}} = 2n + n = 3n \text{ моль}$	1

$n(\text{H}_2\text{O})_{\text{всего}} = 2n + (n-1) = 3n-1$ моль	1
4. Общая масса продуктов сгорания $m(\text{прод}) = m(\text{CO}_2) + m(\text{H}_2\text{O}) = 3n \cdot 44 + (3n-1)18 = 186n - 18$ (г)	1
5. Пары воды поглощаются сульфатом меди: $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1
6. По условию масса воды составляет 27.27% от массы исходной смеси: $(3n-1)18 = 0.2727(186n - 18)$, откуда $n = 4$.	1
7. При таком условии из возможных алкинов только бутин-1 дает осадок с аммиачным раствором оксида серебра: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH} + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CAg} + 2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1
8. Бутин-1 имеет неразветвленный углеродный скелет, тогда единственный алкен C_4H_8 с разветвленным скелетом – это 2-метилпропен .	2
9. Уравнения реакций гидратации и условия их проведения $\begin{array}{ccc} \text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2 & + \text{H}_2\text{O} & \xrightarrow[t, \text{H}_3\text{PO}_4]{\text{H}_3\text{PO}_4} \text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH} & + \text{H}_2\text{O} & \xrightarrow{\text{Hg}^{2+}, \text{H}^+} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\underset{\text{O}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-CH}_3 \end{array}$	1.5 1.5
Максимальный балл	14
Все элементы ответа записаны неверно	0

4.

Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	Баллы
По закону действующих масс в любой момент времени скорость реакции пропорциональна произведению текущих концентраций: $v = k \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}]$	1
К моменту времени, когда $[\text{A}] = 1,5$ моль/л, прореагировало по 0,5 моль/л веществ А и В, поэтому $[\text{B}] = 3 - 0,5 = 2,5$ моль/л. Константа скорости равна: $k = v_t / ([\text{A}] \cdot [\text{B}]) = 1,2 \cdot 10^{-3} / (1,5 \cdot 2,5) = 3,2 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с).	2
В начальный момент времени скорость реакции равна: $v_{t=0} = k \cdot [\text{A}^0] \cdot [\text{B}^0] = 3,2 \cdot 10^{-4} \cdot 2,0 \cdot 3,0 = 19,2 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с).	2

К моменту времени, когда $[B] = 1.5$ моль/л, прореагировало по 1.5 моль/л веществ А и В, поэтому $[A] = 2 - 1.5 = 0.5$ моль/л. Скорость реакции равна: $v_t = k \cdot [A] \cdot [B] = 3,2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,5 \cdot 1,5 = 2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с).	2
Связь между константами скоростей при двух температурах и энергией активации выражается уравнением: $\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$. Обозначим $T_1 = 273 + 20 = 293\text{К}$, а $T_2 = 273 + 50 = 323\text{К}$. Поэтому $\ln k_{T_2} = \ln k_{T_1} + \frac{E_a(T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2} = \ln 3,2 \cdot 10^{-4} + \frac{40000 \cdot 30}{8,314 \cdot 293 \cdot 323} = -8,047 + 1,525 = -6,522$ Значит $k_{T=50} = 1,47 \cdot 10^{-3}$ л/(моль·с).	3
Максимальный балл	10

5.

Содержание верного ответа и указания по оцениванию	Баллы
Окисление 2-пропанола - экзотермический процесс, протекающий по уравнению: $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3 + 4.5\text{O}_2 \Rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + Q$	1
По следствию закона Гесса $Q = 3Q_{\text{обр.}}(\text{CO}_2) + 4Q_{\text{обр.}}(\text{H}_2\text{O}) - Q_{\text{обр.}}(\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3) = 3 \cdot 393,5 + 4 \cdot 241,8 - 318,7 = 1829$ кДж/моль	2
При сгорании 1 моль 2-пропанола выделяется 1829 кДж/моль, а по условию выделилось 731,6 кДж. Следовательно, в реакцию вступило $731,6 / 1829 = 0,4$ моль 2-пропанола.	2
В соответствии с уравнением реакции 0,4 моль $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ реагирует с 4,5 моль O_2 , в избытке остается $n = PV/(RT) = 111,9 \cdot 10^3 \cdot 12 \cdot 10^{-3} / (8,314 \cdot 323) = 0,5$ моль O_2 . Значит в исходной смеси было 5 моль O_2	3
Исходная смесь содержала: 0,4 моль $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ (массой $0,4 \cdot 60 = 24$ г) и 5 моль O_2 (массой 160 г). Следовательно, массовые доли веществ в исходной смеси равны: $\omega(\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3) = 24 / (24 + 160) = 0,13$ (или 13%) $\omega(\text{O}_2) = 160 / (24 + 160) = 0,87$ (или 87%)	2
Максимальный балл	10
Все элементы ответа записаны неверно	0