**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 **С** выпадает в осадок. Прокаливанием на воздухе при температуре выше 300 °С вещество **С** 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 **Х** обладает молярной массой 286 г/моль. Недостаток этого вещества в организме человека вызывает ухудшение зрения и снижение иммунитета. Молекула вещества **Х** 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 **Х**.

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 **Х**.

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

**Задание 3 (25 баллов).**

Соединения **А** и **Б** имеют общую формулу С4Н8О2. При щелочном гидролизе **А** получаются два органических вещества – **В** и **Г**. При сплавлении **В** со щелочью образуется метан. Соединение **Г** реагирует с металлическим натрием с выделением водорода. Вещество **Б** 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 **А**, **Б**, **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

2SO2 (газ) + O2 (газ)  2SO3 (газ)

рассчитайте значение константы равновесия Kp (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 Na[Al(OH)4(H2O)2], **B** – метасиликат натрия Na2SiO3, **C** – гидроксид алюминия Al(OH)3, **D** – оксид алюминия Al2O3, **E** и **F** – криолит Na3AlF6 и флюорит CaF2.

1.3. Уравнения реакций:

Al2O3 + 2NaOH + 7H2O → 2Na[Al(OH)4(H2O)2]

или AlOOH + NaOH + 3H2O → Na[Al(OH)4(H2O)2] (любое из них – 1 балл, другое – не засчитываем)

SiO2 + 2NaOH → Na2SiO3 + H2O

Na[Al(OH)4(H2O)2] → NaOH + Al(OH)3 + 2H2O

2Na[Al(OH)4(H2O)2] + CO2 → Na2CO3 + 2Al(OH)3 + 5H2O

2Al(OH)3 → Al2O3 +3H2O

2Al2O3 → 4Al + 3O2

1.4. Выделяющийся на аноде кислород окисляет графит по реакции

C + O2 → CO2

Суточное количество графита 18 тонн, или 1.5 · 106 моль. С таким количеством вещества прореагирует 1.5 · 106 моль кислорода, которому по уравнению реакции электролиза соответствует 2 · 106 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: СaHbOc.

Уравнение сгорания вещества X можно записать следующим образом:



Относительную молекулярную массу вещества X можно выразить уравнением:

M = 12a + b + 16c = 286. (1)

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



На основании уравнения сгорания можно записать следующие соотношения:



Решая систему уравнений (1) − (3) с тремя неизвестными, получаем a = 20, b = 30, c = 1. Брутто-формула вещества X имеет вид С20H30O.

Альтернативный вариант расчета:

Из вычисленных количеств израсходованного кислорода и образовавшихся CO2 и H2O получим, что в соединении X:

n(C) = 0.020 моль (из количества вещества CO2),

n(H) = 0.030 моль (из количества вещества H2O),

n(O) = 0.040 + 0.015 − 0.054 = 0.001 моль (разность количества вещества атомов кислорода в CO2 и H2O и в кислороде, необходимом для сгорания).

Простейшая брутто-формула С20H30O. Она соответствует молярной массе вещества **X** (286 г/моль).

2.5. Вещество **X** – это ретинол (витамин А).



**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−гидроксибутаналь, который далее окисляется в 4−гидроксибутановую кислоту – вещество **Д**. Способность **Д** образовывать сложные эфиры по реакциям с кислотами и спиртами указывает на наличие в его составе гидроксогруппы 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 C4H8O2, не удовлетворяют другим условиям задачи: в результате реакции серебряного зеркала образуются пропиловый или изопропиловый спирты, а не гидроксикарбоновые кислоты.

3.2. Схемы реакций:

 NaOH, H2O

СН3СООС2Н5 ⎯⎯⎯⎯→ СН3СООNa + C2H5OH

**A** - этилацетат **B –** ацетат натрия **Г-** этанол

 NaOH, сплавление

СН3СООNa ⎯⎯⎯⎯⎯→ СН4  + Na2СО3

C2H5OH + Na ⎯→ C2H5ONa + ½H2



**Б** – 4-гидроксибутаналь **Д –** 4**-**гидроксибутановая кислота

 **Е** - γ−бутиролактон



3.3. Изомеры **Д** с теми же функциональными группами:



4 - гидроксибутановая 3 - гидроксибутановая 2 - гидроксибутановая

 к-та к-та к-та

2- метил-2-гидроксипропановая 2- метил-3-гидроксипропановая

 к-та к-та

3.4. Оптическую активность будут проявлять 2−гидроксибутановая и 3−гидроксибутановая 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:

,

где , и  – парциальные давления компонентов в равновесной газовой смеси.

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

(8 – 8x) л SO2, (10 – 4x) л O2, 82 л N2 и 8x л SO3.

Объем конечной газовой смеси равен:

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

Объемная доля SO2 в равновесной смеси составляет 2.5 об.% или 0.025, т.е.:

, откуда x = 0.70.

Таким образом, объем равновесной газовой смеси равен:

V = 100 – 4x = 100 – 4 ⋅ 0.70 = 97.2 л.

Парциальные давления компонентов равновесной смеси:

 МПа,

 МПа,

 МПа.

Константа равновесия реакции равна:

 (МПа–1).

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** |