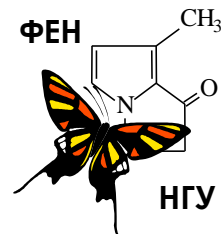




55-я Всесибирская открытая олимпиада школьников  
Первый отборочный этап 2016-2017 уч. года  
Решения заданий по химии  
11 класс



**Задача 1.** (автор В. А. Емельянов).

1. Ломоносов Михаил (Михайло) Васильевич. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

2. Закон сохранения массы веществ и закон сохранения энергии (количества движения). М.В. Ломоносов открыл закон сохранения массы.

3. Закон сохранения массы веществ: «Общая масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна общей массе продуктов реакции». При ядерных реакциях закон сохранения массы следует применять в несколько иной формулировке: «Сумма массы вещества системы и массы, эквивалентной энергии, полученной или отданной той же системой, постоянна» (от школьника такой ответ не требуется). Закон сохранения энергии: «В изолированной системе энергия системы остается постоянной, возможны лишь переходы одного вида энергии в другой».

4. У Ломоносова «пропущения внешнего воздуха». Ответ «вскрытия реторты» и подобный ему засчитывается как правильный. У Р. Бойля получился привес именно потому, что, вскрыв реторту, он впустил в нее дополнительное количество воздуха взамен израсходованного кислорода.

5. Привес за счет воздуха 0,609 г, значит, воздуха вошло  $0,609/29 = 0,021$  моль. Следовательно, кислорода израсходовалось 0,021 моль. Объемная доля кислорода в воздухе 0,21, то есть воздуха в реторте было всего  $0,021/0,21 = 0,1$  моль. Объем реторты найдем из уравнения Менделеева-Клапейрона  $V = nRT/p = 0,1 * 0,082 * 298/1 = 2,44$  л.

Если совершить почти такую же ошибку, как и Бойль, т.е. считать, что привес реторты обусловлен проникнувшим в реторту чистым кислородом (пусть даже и после ее вскрытия), то ответ получится неверным, хотя и близким. В этом случае количество кислорода  $0,609/32 = 0,0190$  моль, количество воздуха в реторте  $0,019/0,21 = 0,0906$  моль, ее объем  $V = 0,0906 * 0,082 * 298/1 = 2,21$  л.

6. Как желтый «массикот», так и красный «свинцовый глёт» имеют формулу PbO. Формула известного оранжевого пигмента – «свинцового сурика» Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Уравнения реакций:  $2Pb + O_2 = 2PbO$ ;  $3Pb + 2O_2 = Pb_3O_4$ .

5. Уравнения реакций: а)  $PbO + 2NaOH + H_2O = Na_2[Pb(OH)_4]$  (засчитывать Na<sub>4</sub>[Pb(OH)<sub>6</sub>], Na<sub>2</sub>PbO<sub>2</sub>);  $Pb_3O_4 + 6NaOH + 4H_2O = 2Na_2[Pb(OH)_4] + Na_2[Pb(OH)_6]$  (засчитывать Na<sub>2</sub>PbO<sub>3</sub>, Na<sub>4</sub>PbO<sub>4</sub>);

б)  $PbO + 2HCl = PbCl_2 + H_2O$ ;  $Pb_3O_4 + 8HCl = 3PbCl_2 + 4H_2O + Cl_2\uparrow$ ;

в)  $PbO + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O$ ;  $Pb_3O_4 + 4HNO_3 = 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O + PbO_2\downarrow$ ;

г)  $PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O$ ;  $2Pb_3O_4 + 6H_2SO_4 = 6PbSO_4 + 6H_2O + O_2\uparrow$ .

**Система оценивания:**

- |   |                          |
|---|--------------------------|
| 1. Фамилия, имя, отчество, название (МГУ) по 0,5 б  | 0,5 б * 4 = 2 б;         |
| 2. Названия законов, указание на з-н сохр-я массы по 1 б  | 1 б * 3 = 3 б;           |
| 3. Формулировки законов, верно передающие их смысл по 2 б   | 2 б * 2 = 4 б;           |
| 4. Слово «воздух» в цитате 1 б, Бойль «впустил воздух» 1 б  | 1 б * 2 = 2 б;           |
| 5. Расчет количества кислорода через воздух 3 б (если напрямую, 0,609/32, то 1 б),<br>объем реторты (от 2,2 до 2,5 л) 2 б | 3 б + 2 б = 5 б;         |
| 6. Формулы по 1 б, уравнения реакций по 1 б   | 1 б * 2 + 1 б * 2 = 4 б; |
| 7. Уравнения реакций по 1 б   | 1 б * 8 = 8 б;           |
| <b>Всего .....</b>  | <b>28 баллов</b>         |

**Задача 2.** (авторы Э.С. Сапарбаев, В. А. Емельянов).

1. Пористый продукт **Б**, образующийся при пиролизе древесины без доступа воздуха, – древесный уголь, элемент – углерод. Элемент, образующий простое желтое вещество **В**, встречающееся в природе в самородном состоянии, – сера. Тонкий порошок серы называется «серный цвет».

2. **A1** – CS<sub>2</sub> – сероуглерод (сернистый углерод, сульфид углерода), **Б1** – CO<sub>2</sub>, **В1** – H<sub>2</sub>S.

Уравнения реакций: [1] C + 2S = CS<sub>2</sub>; [2] CS<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O = CO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>S.

3. Для расчета выхода сероуглерода найдем массу чистого углерода: m(C) = 40 × 0,8 = 32 г.

Посчитаем количество реагентов: n(C) = 32/12 = 2,667 моль, n(S) = 120/32 = 3,75 моль.

Поскольку углерод реагирует с серой в соотношении 1:2, на реакцию с 2,667 моля углерода потребуется 2,667\*2 = 5,334 моля серы, следовательно, сера в недостатке.

Найдем теоретическую массу сероуглерода: m(CS<sub>2</sub>) = (76×120)/(2×32) = (76×3,75)/2 = 142,5 г.

Зная плотность и объем, найдем массу полученного сероуглерода: m(CS<sub>2</sub>) = 60×1,29 = 77,4 г.

Отсюда посчитаем выход: W = (77,4/142,5)×100% = 54,3 %.

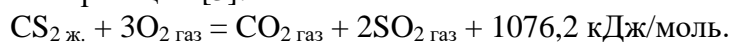
4. При сгорании сероуглерода образуются оксиды углерода и серы: CS<sub>2</sub> + 3O<sub>2</sub> = CO<sub>2</sub> + 2SO<sub>2</sub>.

Таким образом, **B2** – SO<sub>2</sub>.

Рассчитаем тепловой эффект реакции:

Q = 2Q<sub>образ.(SO<sub>2</sub>)</sub> + Q<sub>образ.(CO<sub>2</sub>)</sub> - Q<sub>образ.(CS<sub>2</sub>)</sub> = 2\*297+393,5-(-88,7) = 1076,2 кДж/моль.

Термохимическое уравнение реакции [3]:



Найдем количество теплоты, выделяемое при сжигании 1 мл сероуглерода.

m(CS<sub>2</sub>) = 1×1,29 = 1,29 г, n(CS<sub>2</sub>) = 1,29/76 = 0,017 моль. Q = 0,017×1076 = 18,3 кДж.

5. **B2** – CCl<sub>4</sub>, **B3** – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, **B4** – CO, **B3** – SOCl<sub>2</sub>, **B4** – S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, **B5** – SCl<sub>2</sub>, **A2** – Na<sub>2</sub>CS<sub>3</sub>, **A3** – COS.

Уравнения реакций: [4] SO<sub>2</sub> + PCl<sub>5</sub> = SOCl<sub>2</sub> + POCl<sub>3</sub>; [5] CS<sub>2</sub> + 3Cl<sub>2</sub> = CCl<sub>4</sub> + S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>;

[6] S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub> = 2SCl<sub>2</sub>; [7] 2SCl<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> = 2SOCl<sub>2</sub>; [8] CCl<sub>4</sub> + 6NaOH = Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 4NaCl + 3H<sub>2</sub>O;

[9] 3CS<sub>2</sub> + 6NaOH = 2Na<sub>2</sub>CS<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O; [10] Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 2HCl = 2NaCl + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O;

[11] CO<sub>2</sub> + C = 2CO; [12] CO + S = COS; [13] Na<sub>2</sub>CS<sub>3</sub> + 2HCl = CS<sub>2</sub> + 2NaCl + H<sub>2</sub>O;

[14] CS<sub>2</sub> + 3SO<sub>3</sub> = COS + 4SO<sub>2</sub>.

**Система оценивания:**

1. Названия элементов по 1 б, собственные названия веществ по 1 б 1 б \* 4 = 4 б;

2. Формулы веществ по 0,5 б, название A1 1 б, уравнения реакций по 1 б 0,5 б \* 3 + 1 б + 1 б \* 2 = 4,5 б;

3. Расчет выхода 2 б 2 б;

4. Формула B2 0,5 б, расчет теплового эффекта реакции 2 б, термохимическое уравнение 2 б (уравнение реакции [3] 1 б, запись в нем теплового эффекта и агрегатных состояний по 0,5 б) ,  
расчет количества тепла на 1 мл 2 б 0,5 б + 2 б + 2 б + 2 б = 6,5 б;

5. Формулы веществ по 0,5 б, уравнения реакций по 1 б 0,5 б \* 8 + 1 б \* 11 = 15 б;

**Всего** ..... **32 балла**

**Задача 3.** (авторы В.А. Воробьев, В.А. Емельянов).

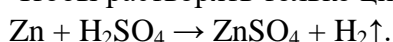
1. Монет собрано на общую сумму 13084,59 долларов, умножив это число на 100, получим общее количество монет: 13084,59\*100 = 1308459 штук.

Рассчитаем, сколько монет Ноулес собирал в год: 1308459/40 = 32711 ≈ 32,7 тыс. монет. До 1982 года каждый год он набирал 32,7\*3,08 = 100,7 кг монет. После 1982 года – 32,7\*2,50 = 81,75 кг.

Суммарная масса: 100,7\*(1982-1967) + 81,75\*(2007-1982) ≈ 3560 кг = 3,56 т. Можно посчитать и другим способом: До 1982 года в течение 15 лет Ноулес собирал центры по 3,08 г, а затем, в течение 25 лет – по 2,50 г. Средняя масса одной монетки: 3,08\*15/40 + 2,50\*25/40 = 2,72 г. Можно считать, что он собирал монетки весом только 2,72 г в течение 40 лет. Общая масса монет: 2,72\*1308459/1000000 ≈ 3,56 т.

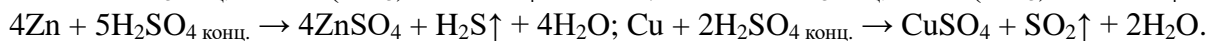
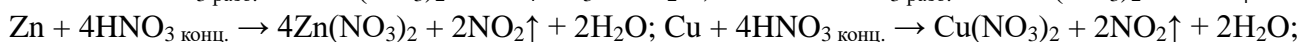
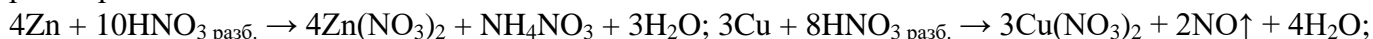
2. В описанном опыте цинк, находившийся внутри монеты, растворяется, а медное покрытие остается: Zn + 2HCl → ZnCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>↑.

Чтобы растворять только цинк, подойдет лишь разбавленная серная кислота:



А вот, заменив соляную кислоту азотной или концентрированной серной, мы также будем

растворять ещё и медь:



**3.** В условии сказано, что монета нового образца состоит из цинка, покрытого медью, суммарным весом 2,50 г. Если весь цинк растворить, то останется только медь, что и произошло в соляной кислоте. Масса оставшейся меди – 0,06 г. Значит, столько же содержалось изначально на монете, так как в таких условиях медь не переходит в раствор. Следовательно, массовая доля меди равна  $0,06/2,50 = 0,024$  или 2,4 %, массовая доля цинка  $1 - 0,024 = 0,976$  или 97,6 % из этих данных. (На самом деле содержание меди в настоящей монете 2,5 %, но отклонение незначительно, и его вполне можно списать на ошибку взвешивания).

Монета нового образца не отличается размерами от старого, а это значит, что объем у них одинаковый. Объем новой монеты получим сложением объемов меди и цинка:

$$V = 0,06/8,95 + (2,5-0,06)/7,14 = 0,348 \text{ см}^3.$$

Пусть  $x$  - объем меди в составе старой монеты, тогда  $(0,348-x)$  - объем цинка. Составим уравнение:

$$8,95x + 7,14(0,348-x) = 3,08, \text{ откуда } x = 0,329.$$

Масса меди в составе старой монеты  $8,95*0,329 = 2,94$  г, масса цинка  $7,14*(0,348-0,329) = 0,14$  г.

Массовая доля меди  $2,94/3,08 = 0,955$  или 95,5 %, массовая доля цинка  $1 - 0,955 = 0,045$  или 4,5 %.

Можно провести оценку и по-другому. Найдем среднюю плотность монеты нового образца:

$\rho_{\text{нов}} = 7,14*0,976 + 8,95*0,024 = 7,18 \text{ г/см}^3$ . Плотность монеты старого образца легко находится из соотношения масс монет:  $\rho_{\text{стар}} = 3,09*7,18/2,50 = 8,87 \text{ г/см}^3$ . Массовую долю цинка,  $x$ , находим из следующего уравнения:  $8,95*(1-x)+7,14*x = 8,87$ ;  $x = 0,044$ . Процентное содержание цинка 4,4 %, меди – 95,6 %.

\*На самом деле, процент цинка в составе старой монеты чуть больше – 5 %. Отклонение на сей раз вызвано тем, что объем сплава на самом деле оказывается несколько меньше, чем сумма объемов входящих в него металлов.

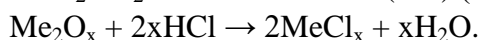
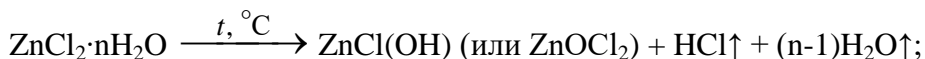
**4.** Рассчитаем количество хлороводорода, содержащегося в 100 г соляной кислоты:

$v_{\text{HCl}} = 100*0,1/36,5 = 274$  ммоль. Количество цинка  $v_{\text{Zn}} = (2,50 - 0,06)/65,4 = 37,3$  ммоль, т. е. хлороводород взят в большом избытке. Рассчитаем объем раствора, который в ходе реакции практически не изменится:  $100/1,048 = 95,4$  мл.

Итак, в растворе содержатся хлороводород (соляная кислота засчитывается) и хлорид цинка. Вычислим их концентрации: Оставшееся количество хлороводорода:  $274 - 37,3*2 = 199$  ммоль. Концентрация хлороводорода:  $0,199/0,0954 = 2,09$  моль/л, концентрация хлорида цинка:  $0,0373/0,0954 = 0,391$  моль/л.

**5.** При упаривании солянокислого раствора будет выделяться кристаллогидрат  $\text{ZnCl}_2$ . Его количество совпадает с количеством цинка (37,3 ммоль), а масса составляет 7,77 г. Следовательно, его молярная масса  $7,77/0,0373 = 208,3$  г/моль. За вычетом массы  $\text{ZnCl}_2$  ( $65,4+71 = 136,4$ ) остается  $208,3-136,4 = 71,9$  г/моль, что соответствует  $71,9/18 = 3,99 \approx 4$  молекулам кристаллизационной воды.

**6.** Если кристаллогидрат  $\text{ZnCl}_2*4\text{H}_2\text{O}$  сушить просто нагреванием, пытаясь избавиться от кристаллизационной воды, то пойдет высокотемпературный гидролиз с образованием основных хлоридов (или оксохлоридов) цинка и паров соляной кислоты. В качестве паяльного флюса кристаллогидраты  $\text{ZnCl}_2*n\text{H}_2\text{O}$  используются из-за образующейся соляной кислоты – она убирает с поверхности оксидные пленки, открывая металл для надежного крепления припоя:



Для получения безводных хлоридов такие кристаллогидраты сушат либо нагреванием в токе хлороводорода, либо с помощью тионилхлорида, который химически связывает воду:



**7.** Каким бы очевидным ни казался ответ, что водород будет образовываться на поверхности растворяющегося цинка – он неправильный! Цинк и медь в контакте образуют гальваническую

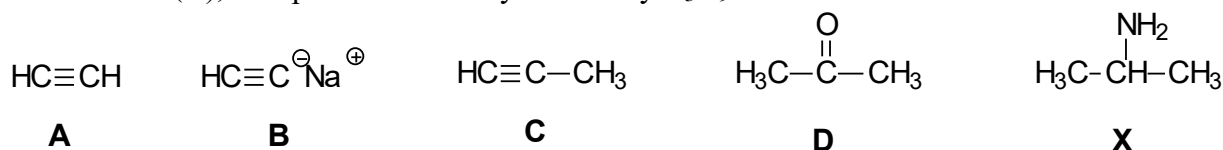
пару, в которой анодом будет служить более активный металл, – цинк. Цинк и будет переходить в раствор, отдавая свои электроны меди, которая в результате будет заряжена отрицательно. Именно на поверхности медного катода в основном и будет проходить восстановление водорода. Таким образом, большая часть пузырьков будет покрывать медную поверхность.

**Система оценивания:**

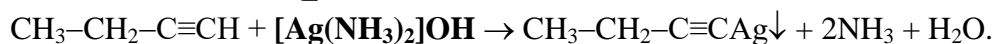
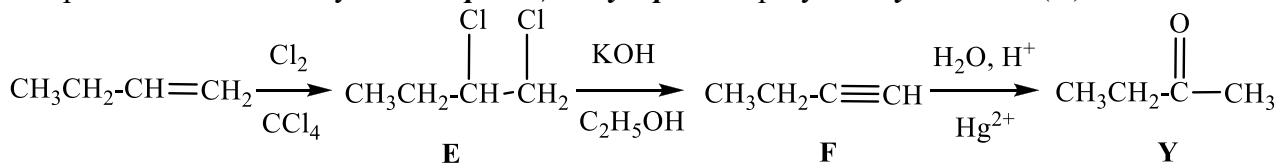
- |  |     |                          |
|--|-----|--------------------------|
| 1. Общая масса монет   | 2 б |                          |
| 2. Уравнения реакций по 1 б  |     | 1 б * 8 = 8 б;           |
| 3. Массовые доли меди и цинка в новой монете по 1 б, в старой по 2 б |     | 1 б * 2 + 2 б * 2 = 6 б; |
| 4 Концентрации веществ по 2 б  |     | 2 б * 2 = 4 б;           |
| 5. Расчет количества кристаллизационной воды                         | 2 б |                          |
| 6. Уравнения реакций по 1 б, способ получения (не простой нагрев)    | 2 б | 1 б * 2 + 2 б = 4 б;     |
| 7. Ответ - на меди пузырьков больше 1 б, пояснение до 2 б            |     | 1 б + 2 б = 3 б;         |
| <b>Всего .....</b>   |     | <b>29 баллов</b>         |

**Задача 4.** (авторы Н.В. Рубан, М.А. Ильин).

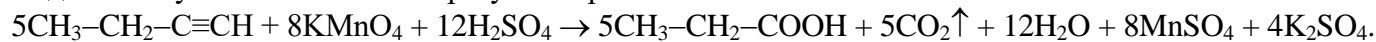
1-3. При взаимодействии карбида кальция с водой образуется **ацетилен (А)**. Ацетилен способен взаимодействовать с амидом натрия, при этом (учитывая молярное соотношение реагентов) образуется (моно)**ацетиленид натрия (В)**. При взаимодействии ацетиленид натрия с метилиодидом образуется иодид натрия и **пропин (С)**. При гидратации пропина в условиях **реакции Кучерова** ( $H_2O / H^+, Hg^{2+}$ ) образуется **ацетон (D)**. Взаимодействие ацетона с аммиаком в присутствии водорода (восстановительное аминирование) приводит к образованию **изопропиламина (X)**, который соответствует составу  $C_3H_9N$ .



Рассмотрим схему получения соединения **Y**. При взаимодействии алкенов с галогенами в описанных условиях ( $Cl_2 / CCl_4$ ) происходит реакция присоединения молекулы галогена по двойной связи, т.е. образуется **1,2-дихлорбутан (E)**. Взаимодействие дихлорпроизводных алканов со спиртовым раствором щелочи приводит к образованию ненасыщенных углеводородов. Поскольку непредельный углеводород **F** взаимодействует с аммиачным раствором оксида серебра(I) с образованием осадка, соединение **F** –концевой (терминальный) алкин, следовательно, **F** – **бутин-1**. При гидратации алкина **F** в условиях **реакции Кучерова** образуется **бутанон-2 (Y)**.



4. При окислении алкина **F** раствором перманганата калия в присутствии серной кислоты выделяется углекислый газ и образуется пропионовая кислота:



**Система оценивания:**

- |  |  |                         |
|--|--|-------------------------|
| 1. Структурные формулы A-F, X и Y по 1 б, названия по 1 б  |  | (1 б + 1 б) * 8 = 16 б; |
| 2. Формула $[Ag(NH_3)_2]OH$ 1 б, уравнение реакции F + $[Ag(NH_3)_2]OH$ 1 б  |  | 1 б + 1 б = 2 б;        |
| (если в уравнении реакции неправильно расставлены коэффициенты, ставится 0,5 б; если приведены не все продукты до 0,5 б) |  |                         |
| 3. Именное название (реакция Кучерова) 1 б   |  | 1 б.                    |
| 4. Уравнение реакции окисления F 2 б   |  | 2 б.                    |
| (если в уравнении реакции неправильно расставлены коэффициенты, ставится 1 б; если приведены не все продукты до 0,5 б)   |  |                         |
| <b>Всего .....</b>   |  | <b>21 балл</b>          |