

# Межрегиональная олимпиада школьников "Будущие исследователи – будущее науки" 2021/22

Химия. Очный отборочный тур - 90 минут.

# Вариант 1.

# 11 класс

## Задача 11-1

Титриметрия – это классический метод анализа, широко используемый в химии. В этом методе к известному объему анализируемого раствора небольшими порциями приливают раствор реагента известной концентрации, то есть титруют. Процесс титрования заканчивают в тот момент, когда количество прилитого реагента становится эквивалентным количеству определяемого вещества. Этот момент фиксируют с помощью специально подобранного индикатора.

2.78 г соли железа, используемой в медицине, полностью растворили в небольшом объеме раствора серной кислоты и добавили дистиллированной воды до 250 мл. На титрование 10 мл полученного раствора потребовалось 16 мл раствора перманганата калия с концентрацией 0.005 моль/л.

Установите химическую формулу соли железа, если известно, что при добавлении хлорида бария к раствору этой соли в воде образуется белый кристаллический осадок, не растворимый в кислотах. Ответ поясните и подтвердите расчетами.

Запишите уравнение химической реакции, протекающей при титровании, учитывая, что титрование проводят в сильнокислой среде и момент окончания титрования фиксируют по появлению бледно розового окрашивания.

# **Решение**

Поскольку водный раствор соли железа реагирует с хлоридом бария с образованием белого кристаллического осадка, нерастворимого в кислотах, то эта соль содержит сульфат-ионы:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_{4(T)}$$
.

В пользу этой версии говорит использование сульфата железа в качестве лекарственного средства для лечения и профилактики железодефицитной анемии.

Так как раствор сульфата железа в серной кислоте титруется перманганатом калия, то это свидетельствует о том, что растворенное вещество содержит железо (II) и его химическую формулу можно в общем виде записать  $FeSO_4 \cdot xH_2O$ .

При титровании протекает следующая реакция:

$$2KMnO_4 + 8H_2SO_4 + 10FeSO_4 = 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O_4$$

На титрование потребовалось 0.005 моль/л $\cdot 0.016$  л = 0.00008 моль KMnO<sub>4</sub>. Из уравнения реакции видно, что с этим количеством прореагировало  $0.00008 \cdot 5 = 0.0004$  моль сульфата железа (II).

Такое количество сульфата железа (II) содержится в 10 мл раствора, а в 250 мл раствора содержится 0.0004 моль $\cdot 25 = 0.01$  моль.

Масса этого сульфата составляет 0.01 моль·152 г/моль = 1.52 г. Остальная масса приходится на воду, то есть 2.78 - 1.52 = 1.26 г.

Следовательно, 1.26 / 18 = 0.07 моль  $H_2O$  приходится на 0.01 моль  $FeSO_4$  и кристаллогидрат имеет формулу  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ .

## Разбалловка

Массовая доля  $SO_3$  (свободного и в составе серной кислоты) в олеуме составляет 90%.

Рассчитайте массовую долю (в %) свободного оксида серы (VI) в этом олеуме.

Вычислите объем 20% раствора гидроксида калия с плотностью 1.173 г/мл, необходимого на нейтрализацию 200 г олеума.

Напишите уравнения протекающих реакций.

# **Решение**

Допустим, что масса олеума равна 100 г, тогда

 $m(SO_3)_{\text{общая}} = 100 \ \Gamma \cdot 0.9 = 90 \ \Gamma; \ m(H_2O) = 100-90 = 10 \ \Gamma.$ 

 $n(H_2O)=10/18=0.5556$  моль;  $n(SO_3)_{\text{общее}}=90/80=1.1250$  моль. Свободной  $H_2O$  в олеуме нет, она вся входит в состав серной кислоты

 $H_2SO_4 = SO_3 \cdot H_2O$ .

 $n(SO_3)_{\text{общее}} = n(SO_3)_{\text{свободного}} + n(SO_3)_{\text{в серной кислоте}};$ 

 $1.1250 = n(SO_3)_{cвободного} + 0.5556;$ 

 $n(SO_3)_{cвободного} = 0.5694$  моль или 0.5694.80 = 45.55 г или 45.55%.

Запишем уравнения реакций, протекающих при нейтрализации олеума:

 $SO_3 + 2KOH = K_2SO_4 + H_2O;$ 

 $H_2SO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + 2H_2O$ .

На взаимодействие с  $SO_3$ , содержащемся в 200 г олеума, потребуется  $2\cdot2\cdot0.5694=2.2776$  моль щелочи, на нейтрализацию  $H_2SO_4-2\cdot2\cdot0.5556=2.2224$  моль щелочи. Всего необходимо 4.5 моль щелочи или 252 г КОН или 252/0.2=1260 г раствора. Объем этого раствора равен 1260/1.173=1074 мл.

#### Разбалловка

 За расчет массовой доли оксида серы
 10 б

 За уравнения реакций
 5 б

 За расчет объема раствора
 10 б

На основе этанола получают важные полимеры, такие как полиэтилен, полибутадиен, полистирол, полиэтиленгликоль, полиакрилонитрил (полимер нитрила пропеновой кислоты). Напишите уравнения и условия реакций получения упомянутых продуктов.

# Решение

```
C_2H_5OH \rightarrow CH_2=CH_2 + H_2O
                                                                (Кат. серная кислота, t)
nCH_2=CH_2 \rightarrow -(CH_2-CH_2)_n
                                                                        (Инициатор, t, P)
2C_2H_5OH \rightarrow CH_2=CH-CH=CH_2 + 2H_2O + H_2
                                                                (KaT., t, P)
nCH_2=CH-CH=CH_2 \rightarrow -(CH_2-CH=CH-CH_2)_n
                                                                (Инициатор, t, P)
CH_2 = CH_2 + C_6H_6 \rightarrow CH_3 - CH_2 - C_6H_5
                                                                (Кат. серная кислота, t, P)
CH_3-CH_2-C_6H_5 \rightarrow CH_2=CH-C_6H_5 + H_2
                                                                (Кат. Pt, t)
nCH_2=CH(C_6H_5) \rightarrow -(CH_2-CH(C_6H_5))_n
                                                                (Инициатор, t)
CH_2 = CH_2 + 0.5O_2 \rightarrow C_2H_4O этиленоксид
                                                                        (Кат. Ag, t, P)
n(этиленоксид) + H_2O \rightarrow HO-(CH_2-CH_2O)_n-H
                                                                (Кат. серная кислота, t, P)
или: n(этиленоксид) \rightarrow -(CH_2-CH_2O)_n-
Синтез полиэтиленгликоля поликонденсацией этиленгиколя считать тоже верным.
CH_2=CH_2 \rightarrow C_2H_2 + H_2
                                                                (KaT., t, P)
C_2H_2 + HCN \rightarrow CH_2 = CH-CN
                                                                (KaT., t, P)
nCH_2=CH-CN \rightarrow -(CH_2-CH(CN))_n
                                                                (Инициатор, t, P)
```

## Разбалловка

За уравнение получения акрилонитрила За остальные 11 уравнений по 2 б

Итого 25 баллов

3б

22 б

В результате длительного нагревания 1 моль гексанола-1 и 0.01 моль концентрированной серной кислоты в 300 мл инертного растворителя диоксана-1.4 ( $\rho = 1.033~\text{г/мл}$ ) при температуре кипения последнего 100°С в колбе с обратным холодильником установилось равновесие. Массовая доля алкена составила 1.02%. Запишите уравнение реакции, которая является эндотермической. Назовите продукт. Вычислите степень превращения спирта в алкен. Как она изменится: а) при снижении температуры смеси до 80°С; б) при добавлении к равновесной реакционной смеси еще 0.001 моль концентрированной серной кислоты; в) при добавлении 20 г концентрированной серной кислоты; г) при добавлении 200 мл диоксана-1,4; д) при добавлении 10 мл 1-молярного водного раствора едкого натра; е) при добавлении 10 мл 1-молярного водного раствора карбоната натрия.

## **Решение**

 $C_6H_{13}OH \rightarrow H_2O + CH_2 = CH - C_4H_9 - Q$  (гексен-1) Определим массу смеси: m = 102 + 0.98 + 309.9 = 412.88 г.

Определим количество алкена:  $n = 412.88 \cdot 0.0102 / 84 = 0.05$ . Степень превращения спирта (выход реакции дегидратации)  $\eta = 5\%$ .

- а). При снижении температуры смеси в эндотермической реакции η снизится в соответствии с принципом Ле Шателье.
- б). При увеличении концентрации катализатора возрастут скорости прямой и обратной реакции, но  $\eta$  не изменится.
- в). Большое количество концентрированной  $H_2SO_4$  (20 г) сыграет роль водоотнимающего средства, эффективная конц. [ $H_2O$ ] снизится, и  $\eta$  повысится.
- г). При добавлении растворителя снизятся концентрации спирта, алкена и воды. Обратная реакция 2 порядка  $V_2 = k_2[C_6H_{12}]\cdot[H_2O]$  замедлится в большей мере, чем прямая реакция первого порядка  $V_1 = k_1[C_6H_{13}OH]$ . В результате  $\eta$  повысится.
- д). Добавление 10 мл 1М NaOH означает введение 0.01 моль NaOH и около 10 мл воды. Введение 0.01 моль NaOH и 10 мл воды нейтрализует только половину серной кислоты,  $\eta$  не должен измениться с этой точки зрения. Но введение воды сместит равновесие влево, и  $\eta$  снизится.
- е). Добавление 10 мл 1М  $Na_2CO_3$  означает введение 0.01 моль  $Na_2CO_3$  и около 10 мл воды. 0.01 моль  $Na_2CO_3$  сразу приведет к полной нейтрализации имеющейся 0.01 моль серной кислоты. В отсутствие катализатора прямая и обратная реакции затормозятся,  $\eta$  не должен измениться с этой точки зрения. Но введение воды сместит равновесие влево, и  $\eta$  снизится.

#### Разбалловка

За уравнение	3б
За определение степени превращения спирта	4б
За ответы на вопросы а-е по 3б	18 б



# Межрегиональная олимпиада школьников "Будущие исследователи – будущее науки" 2021/22

Химия. Очный отборочный тур - 90 минут.

# Вариант 2. <u>11 класс</u>

## Задача 11-1

Образец смеси, содержащей хлорид калия и хлорид натрия, массой 25 г растворили в воде и к водному раствору добавили 840 мл 0.5 моль/л раствора нитрата серебра. Осадок отфильтровали, а в раствор поместили медную пластинку массой 100.000 г. Через некоторое время масса пластинки составила 101.525 г и больше не изменялась.

Напишите уравнения протекающих реакций.

Рассчитайте состав исходной смеси (в % по массе).

Рассчитайте массу металла, выделившегося на пластинке.

При расчетах примите молярную массу меди равной 63.5 г/моль.

# Решение

Запишем уравнения протекающих реакций:

 $AgNO_3 + NaCl = AgCl \downarrow + NaNO_3;$  $AgNO_3 + KCl = AgCl \downarrow + KNO_3;$ 

 $Cu + 2AgNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2Ag\downarrow$ .

К смеси хлоридов натрия и калия добавили  $0.84~\text{п}\cdot0.5~\text{моль/л}=0.42~\text{моль}~\text{AgNO}_3$ . Масса пластинки увеличилась на 101.525-100.000=1.525~г. Обозначим количество растворившейся меди через n(Cu), а количество выделившегося серебра через n(Ag). Из уравнения реакции видно, что  $n(\text{Ag})=2\cdot n(\text{Cu})$ . Масса растворившейся меди равна  $63.5\cdot n(\text{Cu})$ , а масса выделившегося серебра  $108\cdot n(\text{Ag})=108\cdot 2\cdot n(\text{Cu})=216\cdot n(\text{Cu})$ . В соответствии с этим масса пластинки увеличилась на  $(216-63.5)\cdot n(\text{Cu})=1.52.5\cdot n(\text{Cu})$ , то есть  $152.5\cdot n(\text{Cu})=1.525$ , n(Cu)=0.01~моль,  $n(\text{Ag})=2\cdot n(\text{Cu})=0.02~\text{моль}$ .

Таким образом, на пластинке выделилось 0.02 моль Ag и 0.02 моль  $AgNO_3$  прореагировало с Cu, а с хлоридами прореагировало 0.42-0.02=0.4 моль  $AgNO_3$ . n(KCl)+n(NaCl)=0.4

 $74.5 \cdot n(KC1) + 58.5 \cdot n(NaC1) = 25$ 

Решением системы уравнений находим:

n(KCl)=0.1 моль; n(NaCl)=0.3 моль.

 $m(KC1) = 74.5 \cdot 0.1 = 7.45 \text{ }\Gamma; m(NaC1) = 58.5 \cdot 0.3 = 17.55 \text{ }\Gamma.$ 

 $\omega$ (KCl) = 7.45 / 25 = 0.298 или 29.8%;

 $\omega$ (NaCl) = 17.55 / 25 = 0.702 или 70.2%.

Масса выделившегося на пластинке серебра равна 0.02-108=2.16 г.

#### Разбалловка

За написание уравнений реакций AgNO <sub>3</sub> с хлоридами	26
За написание уравнения реакции AgNO <sub>3</sub> с Cu	3 б
За вычисления	5 б
За нахождения массовых долей хлоридов	10 б
За нахождение массы металла	5 б

Маргарин является ценным заменителем сливочного масла и представляет собой твердый жир. В состав его молекул входят остатки кислот, в которых карбоксильная группа соединена с углеводородным радикалом из семнадцати атомов углерода. Производство маргарина основано на реакции превращения жидких жиров (масел) в твердые путем гидрогенизации.

Напишите уравнения реакций получения маргарина (глицерида стеариновой кислоты) из олеиновой кислоты. Укажите условия их протекания и назовите продукты.

Вычислите массу олеиновой кислоты, необходимую для получения 1 т маргарина, если известно, что выход продукта составляет 80% от теоретического.

## Решение

Глицерид стеариновой кислоты получают из олеиновой кислоты в две стадии:

1. Реакция взаимодействия олеиновой кислоты с глицерином протекает в присутствии серной кислоты:

2. Реакция гидрогенизации протекает при нагревании в присутствии никелевого катализатора:

$$\begin{array}{c} O \\ CH_2\text{-O-C-C}_{17}H_{33} \\ | O \\ CH - O - C - C_{17}H_{33} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{33} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{33} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{33} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{35} \\ | O \\ CH_2 - O - C - C_{17}H_{$$

глицерид глицерид олеиновой стеариновой кислоты

уравнениями соответствии реакций ДЛЯ получения или  $1.10^6$  г/890 г/моль = 1123.6моль маргарина (глицерида стеариновой кислоты) требуется 3.1123.6моль = 3370.8 моль олеиновой кислоты (при условии 100%-ного выхода). Так как 80%, реакция протекает c выходом то В действительности потребуется 3370.8 моль / 0.8 = 4213.5 моль олеиновой кислоты, которая весит 4213.5 моль-282 г/моль=1188.2 кг.

## **Разбалловка**

За уравнения реакций по 4 б	8 б
За указание условий протекания реакций по 1 б	2 б
За название продукта реакции	1 б
За вычисление массы олеиновой кислоты	14 б

В закрытом помещении площадью 200 кв. м и высотой 2.5 м случилась неполадка электрооборудования. Защитная автоматика не сработала, что вызвало разогрев участка кабеля с поливинилхлоридной изоляцией (ПВХ) до 200°С. При этом 20 г структурных звеньев полимера подверглось разложению с выделением токсичного газообразного вещества с едким запахом, плотность по воздуху которого равна 1.259. Составьте уравнение разложения ПВХ. Определите концентрацию выделяющегося газообразного вещества в воздухе помещения и сделайте заключение об опасности для людей, если известна величина его предельно допустимой концентрации (ПДК) в атмосфере 0.2 мг/м³. Вычислите минимальный объем 10%-ного раствора карбоната натрия (плотность 1.10 г/мл), обеспечивающий полную очистку воздуха от упомянутого газа.

# Решение

Поливинилхлорид разлагается с выделением HCl и полиена:  $(-CH_2\text{-}CHCl\text{-})_n \to nHCl\uparrow + (-CH=CH\text{-})_n$  Найдем количество разложившихся структутурных звеньев ПВХ:  $M(\text{звена CH}_2\text{-}CHCl) = 62.5 \text{ г/моль.} \quad n(\text{звеньев ПВX}) = 20/62.5 = 0.32 \text{ моль.}$   $m(HCl) = 36.5 \cdot 0.32 = 11.68 \text{ г} = 11680 \text{ мг.}$  Объем помещения  $V = 200 \cdot 2.5 = 500 \text{ м}^3$ .  $C(HCl) = 11680/500 = \textbf{23.36 mг/m}^3$ , это более, чем в 100 раз превышает ПДК. Очень опасно для людей. Минимально необходимо взять 1 моль соды на 2 моля HCl:  $Na_2CO_3 + 2 \text{ HCl} \rightarrow 2 \text{ NaCl} + CO_2 + H_2O$   $n(Na_2CO_3) = 0.5 \text{ n}(HCl) = 0.16 \text{ моль.} \quad m(Na_2CO_3) = 106 \cdot 0.16 = 16.96 \text{ г.}$   $m(10\%\text{-}horo p-pa Na_2CO_3) = 169.6 \text{ г.} \quad V(p-pa Na_2CO_3) = 169.6/1.1 = \textbf{154.2 mл.}$ 

#### Разбалловка

За уравнение распада ПВХ	4 б
За уравнение нейтрализации НСІ	3 б
За расчет n(звеньев ПВХ), m(HCl), V помещения, C(HCl),	
вывода о токсичности по 2 б	10 б
За n(Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ), m(Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ), m p-pa Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , V p-pa Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> по 2б	8 б

Сульфид некоторого металла обладает черной окраской, массовая доля серы в нем 36.364%, а мольная доля металла 50%. Навеску этого сульфида 1.00 г растворили в 50 г 20%-ного раствора серной кислоты в замкнутом сосуде. К полученному прозрачному раствору, не открывая сосуд, при 20°С прибавляли 0.1-молярный раствор перманганата калия, в результате чего раствор помутнел, окраска перманганата исчезла. Какой минимальный объем раствора перманганата калия (мл) был израсходован при этом? Как и почему может измениться результат (не изменится, увеличится, уменьшится), если растворение соли проводить в открытом сосуде? Составьте уравнения реакций всех упомянутых процессов.

## Решение

Формула сульфида металла MetS, так как мольная доля металла 50%. Найдем M(MetS) = 32/0.36364 = 88. Молярная масса металла M(Met) = 88-32=56. Это железо. Формула сульфида FeS.

Уравнения протекающих реакций:

```
FeS + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{S} 5\text{H}_2\text{S} + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{S}\downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} 10\text{FeSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} Определим количества взятых солей: n(\text{FeS}) = 1/88 = 0.0114 моль. n(\text{H}_2\text{S}) = n(\text{FeSO}_4) = n(\text{FeS}) = 0.0114 моль. n(\text{KMnO}_4) = 0.4 n(\text{H}_2\text{S}) + 0.2 n(\text{FeSO}_4) = 0.00684 моль. V(\text{p-pa KMnO}_4) = 0.00684/0.1 = 0.0684 л (68.4 мл).
```

При растворении FeS в открытом сосуде часть сероводорода может улететь в виде газа, и результат снизится. Кроме этого часть  $FeSO_4$  может окислиться кислородом воздуха до  $Fe_2(SO_4)_3$  и результат также снизится.

 $4\text{FeSO}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ 

## Разбалловка

За вывод формулы FeS	4 б
За 3 уравнения реакций по 3б	9 б
За расчет n(FeS)	3 6
За расчет V(p-pa KMnO <sub>4</sub> )	3 6
За указание на снижение результата и 2 причин этого по 26	6 б