

Заключительный этап межрегиональной межвузовской олимпиады школьников

Сибирского федерального округа «Будущее Сибири» 2017-2018 г.

Решения олимпиадных заданий по химии

11 класс

Часть 1. Разминка (общая оценка 20 баллов).

Вставьте пропущенный текст в следующие фразы.

- 1.1. При электролизе водного раствора NaF на катоде выделяется ... **водород**, а на аноде выделяется ... **кислород**.
- 1.2. В молекуле SO₂ центральный атом находится в ... **sp²** гибридизации, а в молекуле SF₂ в ... **sp³** гибридизации.
- 1.3. В результате внутримолекулярной дегидратации этилового спирта образуется ... **этилен (этен)**, а межмолекулярной – ... **диэтиловый эфир**
- 1.4. Скорость некоторой реакции увеличилась в 1,414 раза при увеличении температуры на 5 °С. Если увеличить температуру на 20 °С, то скорость этой реакции возрастет в ... **4 раза** а если на 30 °С, то скорость возрастет в ... **8 раз**.
- 1.5. В растворе Na₂S окраска фенолфталеина ... **малиновая**, а в растворе Na₂SO₃ - ... **тоже малиновая**.
- 1.6. В составе ортофосфорной кислоты ... **3** атома водорода, а в составе ортоиодной ... **5**.
- 1.7. В оксиде бария химическая связь ... **ионная**, а в оксиде углерода(II) ... **ковалентная**.
- 1.8. Среда водного раствора K₂CO₃ ... **щелочная**, а водного раствора KHCO₃ ... **тоже щелочная**.
- 1.9. 1-гидрокси-2-метилбензол относится к классу ... **фенолов**, этиленгликоль относится к классу ... **спиртов (многоатомных спиртов)**.
- 1.10. Реакция взаимодействия галогеналканов с металлическим натрием носит имя ... **Вюрца**, а реакция сплавления солей карбоновых кислот со щелочами – ... **Дюма**.

Система оценивания:

Каждый правильный ответ по 1 б

*всего 1*2*10 = 20 баллов.*

Итого 20 баллов

Часть 2. Качественные задания (общая оценка 40 баллов).

2.1. Студенты алхимического факультета собрались провести несколько опытов в университетской лаборатории. Оказалось, что в этой лаборатории все склянки с химическими реактивами подписаны тривиальными названиями: сода каустическая, глицерин, сода питьевая, ляпис, нашатырь, сильвин, фенол, медный купорос, масляная кислота, бензиловый спирт. Помогите студентам организовать эксперимент.

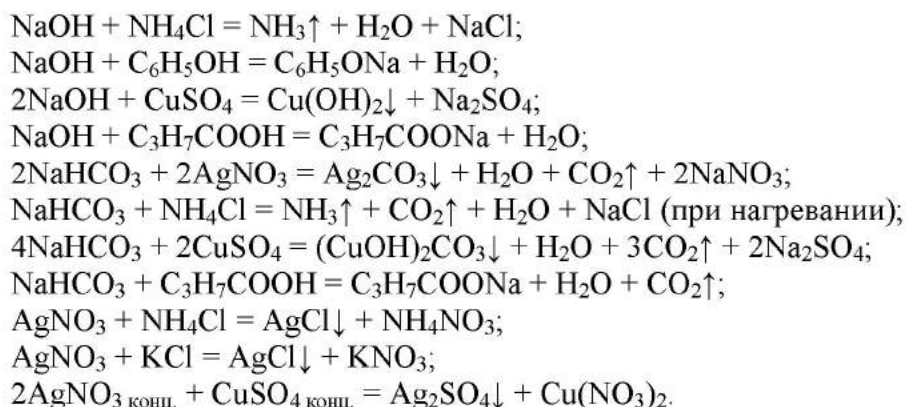
а) Напишите формулы неорганических и структурные формулы органических соединений, находящихся в склянках.

б) Напишите уравнения семи химических реакций, которые можно осуществить, смешивая попарно сами вещества или их водные растворы. Одно и то же вещество можно использовать при написании нескольких превращений; больше двух веществ в одной реакции использовать не разрешается.

Решение:

а) Сода каустическая – NaOH, глицерин – CH₂OH-CH(OH)-CH₂OH, сода питьевая – NaHCO₃, ляпис – AgNO₃, нашатырь – NH₄Cl, сильвин - KCl, фенол – C₆H₅OH, медный купорос – CuSO₄*5H₂O, масляная кислота – CH₃CH₂CH₂COOH, бензиловый спирт – C₆H₅CH₂OH.

б) Возможные уравнения реакций: NaOH + NaHCO₃ = Na₂CO₃ + H₂O;
2NaOH + 2AgNO₃ = Ag₂O↓ + H₂O + 2NaNO₃;



Система оценивания:

а) *Формулы неорганических соединений по 0,5 б, структурные формулы органических соединений по 0,5 б* всего $0,5 \cdot 10 = 5$ баллов.

б) *Уравнения реакций по 1 б* всего $1 \cdot 7 = 7$ баллов.

Если школьник предложил более 7 уравнений, то оценке подлежат первые 7 в порядке упоминания, остальные не рассматриваются.

Итого 12 баллов

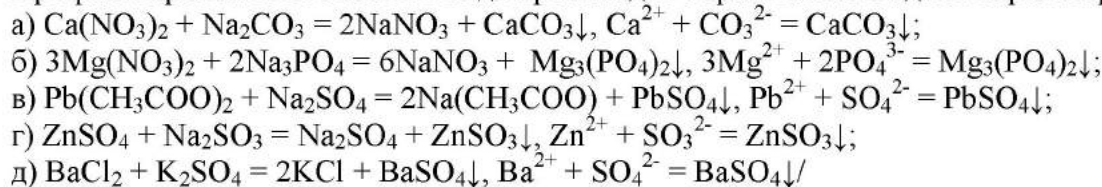
2.2. Школьнику выдали пять пронумерованных стаканчиков, содержащих смеси белых порошков солей: а) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$; б) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4$; в) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$; г) $\text{ZnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3$; д) $\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$. Его задача состояла в том, чтобы установить, какая из смесей находится в стаканчике с определенным номером. Посмотрев в таблицу растворимости, он увидел, что все вещества растворимы, и налил в каждый стаканчик воды, чтобы затем использовать растворы. Однако, сколько он ни перемешивал эти смеси в воде, ни в одном из стаканчиков не получился прозрачный раствор. На дне каждого из стаканчиков оставалось большое количество белого осадка, наотрез отказывавшегося растворяться.

Подумав немного и осознав свою ошибку, школьник взболтал смеси стеклянными палочками, перелил понемногу растворов с осадками в отдельные пробирки и добавил к ним избыток соляной кислоты. Отметив наблюдаемые эффекты, он с чувством выполненного долга записал в тетради правильное соответствие составов смесей номерам стаканчиков.

Напишите уравнения реакций, прошедших в стаканчиках и пробирках в результате проведенных школьником экспериментов. Используйте как молекулярную, так и сокращенную ионную форму записи и обязательно укажите внешние признаки реакций в пробирках, позволившие школьнику решить поставленную задачу.

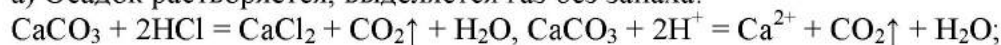
Решение:

При растворении всех смесей в воде происходит образование осадков нерастворимых солей:

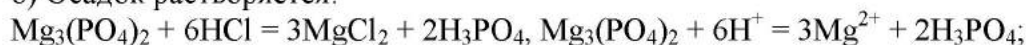


При добавлении соляной кислоты к смесям происходят следующие процессы:

а) Осадок растворяется, выделяется газ без запаха:



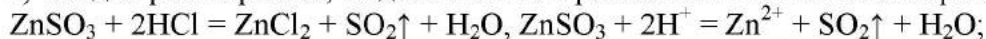
б) Осадок растворяется:



в) Осадок не растворяется, видимых изменений нет, но чувствуется запах уксуса:



г) Осадок растворяется, выделяется газ с резким кислым запахом горячей серы:



д) Осадок не растворяется, видимых изменений нет, запаха нет.

Система оценивания:

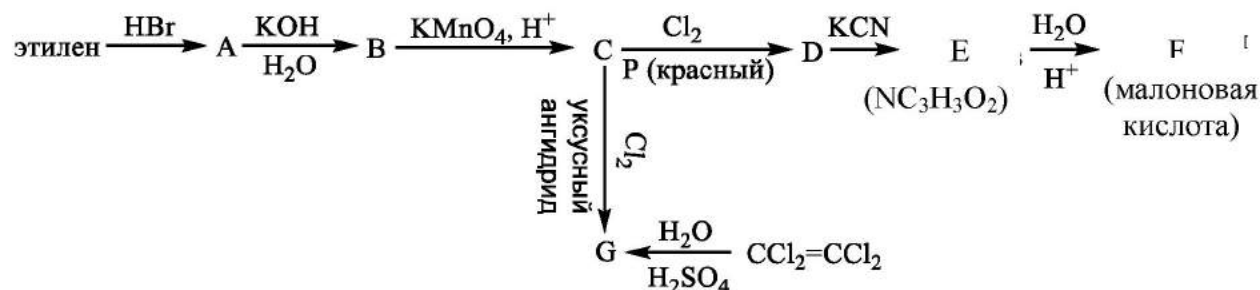
Уравнения реакций в молекулярной форме по 0,5 б, в ионной по 0,5 б всего $1 \cdot 9 = 9$ баллов.

Эффекты в реакциях с HCl и их отсутствие в д) по 1 б

всего $1 \cdot 5 = 5$ баллов.

Итого 14 баллов

2.3. Вашему вниманию представлена схема превращений органических соединений:



а) Изобразите структурные формулы веществ **A-G**.

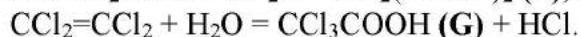
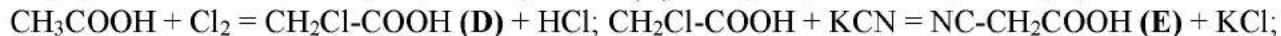
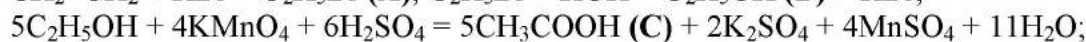
б) Напишите уравнения представленных на схеме реакций.

в) Расположите вещества **B-G** в порядке возрастания кислотных свойств.

Решение:

а) **A** – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$, **B** – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, **C** – $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$, **D** – $\text{ClCH}_2\text{-COOH}$, **E** – $\text{N}\equiv\text{C-CH}_2\text{COOH}$, **F** – $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$, **G** – $\text{Cl}_3\text{C-COOH}$.

б) Уравнения реакций:



в) Ряд по возрастанию кислотных свойств:

Вещество	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_3COOH	NCCH_2COOH	CH_2ClCOOH	$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$	CCl_3COOH
	(B)	(C)	(E)	(D)	(F)	(G)
pK_a	15,9	4,76	3,56	2,87	1,38	0,77

Система оценивания:

а) Структурные формулы по 1 б

всего $1 \cdot 7 = 7$ баллов.

б) Уравнения реакций по 0,5 б

всего $0,5 \cdot 8 = 4$ балла.

в) Верное положение в ряду по 0,5 б (pK_a не требуется)

всего $0,5 \cdot 6 = 3$ балла.

(Для оценки этого пункта вычеркиваются вещества, занимающие неверное место в ряду, причем из разных вариантов выбирается правильный ряд максимальной длины).

Итого 14 баллов

Часть 3. Расчетные задачи (общая оценка 40 баллов).

3.1. В замкнутом сосуде смешали угарный и углекислый газы, нагрели до постоянной температуры и дождались установления равновесия. Константа равновесия гомогенной экзотермической реакции $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ при этой температуре равна 17,78, равновесные концентрации CO и CO_2 составили 0,3 и 0,4 моль/л соответственно.

а) Вычислите равновесную концентрацию кислорода в этой системе.

б) Установите начальные концентрации угарного и углекислого газов.

в) Рассчитайте относительную плотность исходной смеси по водороду.

г) Оцените общее равновесное давление в сосуде в атмосферах, если известно, что температура смеси составляла около 1000 К.

д) В какую сторону сместится равновесие в реакции $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ (поясните свои ответы):

- 1) При увеличении давления;
- 2) При увеличении температуры;
- 3) При введении в систему катализатора;
- 4) При добавлении в реакционный сосуд кусочка негашеной извести?

Решение:

а) $K_{\text{равн}} = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2[\text{O}_2]}, [\text{O}_2] = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2 K_{\text{равн}}} = \frac{[0,4]^2}{[0,3]^2 \cdot 0,1778} = 0,1$ моль/л.

б) Уравнение реакции $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$

В равновесии	0,3	0,1	0,4
Образовалось	2*0,1	0,1	-
Прореагировало	-	-	2*0,1
Было	0,1	-	0,6

Начальная концентрация угарного газа 0,1 моль/л, углекислого 0,6 моль/л.

в) $D_{\text{H}_2} = M_{\text{ср}}/M_{\text{H}_2}, M_{\text{ср}} = \frac{n_1M_1+n_2M_2}{n_1+n_2} = \frac{0,1 \cdot 28 + 0,6 \cdot 44}{0,1+0,6} = 41,71$ г/моль; $D_{\text{H}_2} = 41,71/2 = 20,86$.

г) Уравнение Менделеева-Клапейрона: $PV = nRT$. Отсюда $P = RT \cdot n/V$. Удобно воспользоваться значением $R = 0,082$ л*атм/(моль*К), тогда n/V – суммарная концентрация газов в моль/л. Получаем $P = 0,082 \cdot 1000 \cdot (0,3+0,1+0,4) = \text{л} \cdot \text{атм} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}/(\text{моль} \cdot \text{К} \cdot \text{л}) = 65,6$ атм. Если использовать значение $R = 8,31$ Дж/(моль*К), то концентрации нужно перевести в единицы моль/м³, а полученное значение давления в Па поделить на 101325 Па/атм:

$P = 8,31 \cdot 1000 \cdot (300+100+400)/101325 = 65,6$ атм.

д) В соответствии с принципом Ле Шателье:

- 1) Равновесие сместится в сторону прямой реакции, так как в ходе реакции уменьшается число молекул в газовой фазе.
- 2) Равновесие сместится в сторону обратной реакции, так как прямая реакция экзотермическая.
- 3) Равновесие не сместится, так как катализатор не влияет на смещение равновесия, в равной степени ускоряя и прямую и обратную реакции.
- 4) Равновесие сместится в сторону прямой реакции, так как негашеная известь реагирует с углекислым газом и уменьшает его концентрацию ($\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$).

Система оценивания:

- | | |
|--|-----------------------|
| а) Равновесная концентрация кислорода 2 б | всего 2 балла. |
| б) Начальные концентрации угарного и углекислого газов по 3 б | всего 3*2 = 6 баллов. |
| в) Относительная плотность исходной смеси 3 б | всего 3 балла. |
| г) Верная оценка давления 3 б | всего 3 балла. |
| д) Верные ответы с пояснениями по 1 б (без пояснений по 0,5 б) | всего 1*4 = 4 балла. |

Итого 18 баллов

3.2. Абиссинское золото – сплав, имитирующий золото по цвету, содержащий в своем составе три металла. Металл **А** в свободном виде имеет красный цвет, металл **Б** – желтый, причем его добавка способствует более продолжительному сохранению блеска сплава без потускнения. Металл **В**, имеющий серебристо-белый цвет с синеватым оттенком, известен тем, что он входит в состав латуни, а также широко используется для защиты от коррозии жестяных изделий (ведер, водосточных труб, водоотливов с наружной стороны подоконников и т.п.).

Навеску сплава массой 10,00 г обработали 20 мл соляной кислоты ($C = 2,9$ моль/л, плотность 1,043 г/мл), в результате чего выделился газ объемом 0,4032 л (н. у.),

образовался бесцветный раствор и осталась нерастворённая часть сплава, состоящая из металлов красного и жёлтого цвета.

Остаток поместили в 500 мл азотной кислоты ($\omega = 5\%$ (масс.), плотность 1,028 г/мл). В результате реакции выделился газ объёмом 2,061 л (н. у.), образовался голубой раствор и остался нерастворённый металл.

- Назовите металлы, входящие в состав сплава.
- Напишите уравнения описанных реакций.
- Рассчитайте точные массы металлов **А-В** в составе взятой навески и определите состав сплава в масс. %. При расчёте используйте атомные массы металлов с четырьмя значащими цифрами.
- Вычислите точные массы бесцветного и голубого растворов и массовые доли солей в них.
- Предложите кислоту (смесь кислот), в которой можно растворить оставшийся металл, напишите уравнение реакции.

Решение:

а) Металл **А** – медь; металл **Б** – золото; металл **В** – цинк.

б) Уравнения реакций: $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow$ (1);

$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$ (2).

в) По уравнению (1): $n(H_2) = 0,4032/22,4 = 0,018$ (моль), $n(Zn) = 0,018$ (моль),

$m(Zn) = 0,018 \cdot 65,39 = 1,177$ (г) ($0,018 \cdot 65 = 1,170$ г).

по уравнению (2): $n(NO) = 2,061/22,4 = 0,092$ (моль), $n(Cu) = 0,138$ (моль),

$m(Cu) = 0,138 \cdot 63,55 = 8,770$ (г) ($0,138 \cdot 64 = 8,832$ г).

$m(Au) = 10,00 - 1,177 - 8,770 = 0,053$ (г) ($10,00 - 1,170 - 8,832 = -0,002$ г, т. е., при округлении атомных масс до целых значений золото в составе сплава отсутствует, что не удовлетворяет условию задачи).

$\omega(Cu) = 87,70\%$; $\omega(Zn) = 11,77\%$; $\omega(Au) = 0,53\%$.

г) По уравнению (1): $n(ZnCl_2) = 0,018$ моль, $m(ZnCl_2) = 0,018 \cdot 136,3 = 2,453$ (г).

$m(p-ра) = m(Zn) + m(p-ра HCl) - m(H_2) = 1,177 + 20 \cdot 1,043 - 0,018 \cdot 2 = 22,001$ (г).

$\omega(ZnCl_2) = 100 \cdot 2,453/22,001 = 11,15\%$.

По уравнению (2): $n(Cu(NO_3)_2) = 0,138$ моль, $m(Cu(NO_3)_2) = 0,138 \cdot 187,55 = 25,881$ (г).

$m(p-ра) = m(Cu) + m(p-ра HNO_3) - m(NO) = 8,770 + 500 \cdot 1,028 - 0,092 \cdot 30 = 520,01$ (г).

$\omega(Cu(NO_3)_2) = 100 \cdot 25,881/520,01 = 4,98\%$.

д) Царская водка (смесь концентрированных соляной и азотной кислот):

$Au + HNO_3 + 4HCl = H[AuCl_4] + NO + 2H_2O$.

Селеновая кислота (при нагревании): $2Au + 6H_2SeO_4 = Au_2(SeO_4)_3 + 3H_2SeO_3 + 3H_2O$.

Смесь концентрированных соляной и азидоводородной кислот:

$2Au + 3HN_3 + 9HCl = 2NH_4[AuCl_4] + 3N_2 + NH_4Cl$.

Система оценивания:

а) Названия или символы металлов по 1 б

всего $1 \cdot 3 = 3$ балла.

б) Уравнения реакций по 1 б

всего $1 \cdot 2 = 2$ балла.

в) Точные массы металлов по 2 б (неточные для Cu и Zn по 1 б)

всего $2 \cdot 3 = 6$ баллов.

Массовые доли металлов в сплаве по 1 б

всего $1 \cdot 3 = 3$ балла.

г) Точные массы растворов по 2 б (без учета водорода 1 б, без учета NO 0 б), массовые доли солей по 1 б

всего $2 \cdot 2 + 1 \cdot 2 = 6$ баллов.

д) Название или состав кислоты (смеси) 1 б, уравнение реакции 1 б

всего $1 + 1 = 2$ балла.

Итого 22 балла