

Всероссийская олимпиада школьников по химии

Муниципальный этап 2018-2019 учебного года

Решения задач

10 класс (общий балл - 90)

Задача I для 10(автор Маннанов Т.А.)

Внимание: при оценке задачи нельзя снижать баллы за отсутствие элементарного расчета: из массы в число молей, из объема в массу и т.п. поскольку этот расчет понимается очевидным. Также нельзя снижать баллы за небольшие округления при расчете: оценивается логика расчета, а не точное значение.

1. Размерность универсальной газовой постоянной говорит о многом: во-первых, о том, что температура подставляется в кельвинах; во-вторых, о том, что если объем в м³, то давление в Па, а если в л, то в кПа.

А) Число моль сахарозы: $n = 126 / (12 \cdot 12 + 22 + 11 \cdot 16) = 0,37$ моль. Так как объем воды 1 литр, масса её 1000 г. Тогда объем полученного раствора составит: $V = \frac{1000 + 126}{1000} = 1,13$ л. Молярная концентрация сахарозы $c = 0,37 / 1,13 = 0,33$ моль/л (Даже если участник не знает, что такое молярная концентрация, благодаря размерности универсальной газовой постоянной он может вывести формулу для нее). Итого: $\pi = 8,314 \cdot 0,33 \cdot (273 + 20) = 797,6$ кПа.

Б) Если же участник не учел, что объем раствора не равен объему воды, при вычислении концентрации сахарозы в растворе, он получает значения $c = 0,37$ моль/л, в итоге $\pi = 8,314 \cdot 0,37 \cdot (273 + 20) = 901,3$ кПа

Соответственно, если участник не учел размерности, и написал размерность давления в Па, когда не имел на это права, то получит значения **797,6 Па** и **901,3 Па** соответственно.

2. В случае с хлоридом натрия необходимо учесть диссоциацию, так как давление зависит от концентрации всех частиц (в т.ч. ионов). Число моль NaCl: $n = 26 / (35,5 + 23) = 0,44$ моль. Тогда число ионов $n = 0,44 \cdot 2 = 0,88$ моль (число непродиссоциировавших молекул NaCl пренебрежимо мало, тем более, что данных для учета степени диссоциации у нас нет). Далее объем конечного раствора 1 л, поэтому $c(\text{ионов}) = 0,88$ моль/л, $\pi = 8,314 \cdot 0,88 \cdot 293 = 2143,7$ кПа.

Если же участник не учел диссоциацию NaCl, то $c = 0,44$ моль/л, $\pi = 8,314 \cdot 0,44 \cdot 293 = 1071,8$ кПа.

Соответственно, если участник не учел размерности, и написал размерность давления в Па, когда не имел на это права, то получит значения **2143,7 Па** и **1071,8 Па** соответственно.

3. $C = \pi / RT = 197,2 / (8,314 \cdot 273) = 0,0869$ моль/л; теперь необходимо найти $m = n(I_2) / m(C_2H_5OH)$. Возьмем раствор объемом 1 л. Масса раствора $M = 1000 \cdot 0,79 = 790$ г. $n(I_2) = 0,0869$ моль, $m(I_2) = 0,0869 \cdot 127 \cdot 2 = 22,0726$ г. Тогда в растворе масса спирта $m(C_2H_5OH) = 767,9274$ г. Тогда на 1 кг спирта приходится $1000 \cdot 0,0869 / 767,9274 = 0,11316$ моль иода. Это и есть способ выражения концентрации m , также именуемый моляльностью. $\Delta T = E m = 0,11316 \cdot 1,16 = 0,131267$ К. Тогда температура кипения раствора $T = 78,3 + 0,131267 = 78,4313$ °С.

Если участник нашел количество I_2 в 1л спирта, но не учел что масса растворителя не 1 кг, и подставил под формулу $\Delta T = E m$, он получает значение $T = 78,3 + 0,0869 \cdot 1,16 = 78,4008$ °С

4. $C = \pi / RT = 761,964 / (1000 \cdot 8,314 \cdot 298) = 3 \cdot 10^{-4}$ моль (деление на 1000, так как давление в Па, а для концентрации в моль/л необходимо использовать кПа). Тогда $M = m / (c \cdot V) = 20 / (c \cdot 1) = 65031,2$ г/моль (примерно, точное значение не требуется)

Если участник не учел размерность данного давления и получил значение $c = 0,3$ моль/л, Тогда $M = m / (c \cdot V) = 20 / (c \cdot 1) = 65,03$ г/моль

5. $x = 0,11316 / ((1000 / (12 \cdot 2 + 5 + 17)) + 0,11316) = 5,178 \cdot 10^{-3}$ (находим мольную долю иода). $P_0 \cdot (1 - x) = P$, $P = 0,994822 \cdot 10,4566 = 10,40245$ кПа.

(Принципиальная точность не важна, главное – логика расчета)

Система оценивания:

-Если ответ не подтвержден хотя бы минимальным расчетом – 0 баллов за ответ.

Пункт	Общее число баллов
Расчет давления раствора сахарозы (Если ошибка с объемом раствора: -1 балл, если с размерностью: - 1 балл)	2
Расчет давления раствора соли (Если не учтена диссоциация: минус 1 балл, если ошибка с размерностью, то балл не снижается, если снижался за это в п.1)	3
Расчет молярной массы гемоглобина (Если ошибка с размерностью, минус 1 балл, т.е. 1 балл за пункт)	2

Температура кипения раствора (При неучтенной массе растворителя минус 1,5 балла)	3
Давление насыщенного пара раствора иода в спирте	2
Итого за задачу	12

задача 10-2. 1. В периодической таблице Д.И Менделеева *шесть* благородных газов, но для торжественных мероприятий используют шары, заполненные гелием **В**- He (гелий), тогда **А** – ^3He (гелий-3), **С** – ^4He (гелий-4).

2. Получение: $^2_1\text{H} + ^1_1\text{p} \rightarrow ^3_2\text{He} + ^1_0\text{n}$

3. Реакция: $^3_2\text{He} + ^2_1\text{H} \rightarrow ^4_2\text{He} + ^1_1\text{p} + 18 \text{ МэВ}$.

Преимущество: выделение протонов - источника энергии (18 МэВ).

4. $^2_1\text{H} + ^3_1\text{H} \rightarrow ^4_2\text{He} + ^1_0\text{n}$.

5. $\text{He} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HeCl}$; $\text{He} + \text{Li} \rightarrow \text{LiHe}$.

6. Степень окисления гелия равна нулю, в соединениях +1 (плюс 1).

7. Формула для вычисления периода полураспада: $t_{1/2} = t \cdot \ln(2)/\ln(N_0/N_t)$. В этой формуле: t - прошедшее время, N_0 - начальное количество вещества и N_t - количество вещества через прошедшее время.

$t_{1/2}(\text{X}) = 100 \cdot \ln(2)/\ln(1500/1000) = 171 \text{ мин}$.

Система оценивания:

№пп	Элементы решения	оценка
1	Структурные формулы А-С .	3
2	Уравнение ядерной реакции	4
3	Дописать реакцию $\text{А} + ^2_1\text{H} \rightarrow \text{С} + \text{p} + 18 \text{ МэВ}$, объяснить ее преимущества?	3

4	Уравнение реакции получения С слиянием изотопов водорода.	2
5	Реакции В с хлором и литием.	2
6	Степень окисления элемента В , степень окисления в соединениях с хлором и литием?	2
7	Решение задачи	4
	Итого	20

Задача 10-3. (Автор Маннанов Т.А)

1-2.

Судя по описанию, **F** – металл. При реакции с соляной кислотой можно предположить образование хлорида и легкого газа – водорода. Тогда уравнение:

$$\text{Me} + n\text{HCl} \rightarrow \text{MeCl}_n + \frac{n}{2}\text{H}_2. \quad \nu(\text{H}_2) = \frac{0,196}{22,4} = 8,75 \cdot 10^{-3} \text{ моль.} \quad \text{Тогда } M(\text{Me}) = \frac{0,456}{8,75 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{n}{2}} = 26 \cdot n \text{ г/моль.}$$
Разумный вариант лишь при $n=2$, **F** - это **Cr**, хром, **A**-

CrCl₂. Химию хрома участники вряд ли знают, однако придется положиться на расчет. Тогда реакция: (1) $\text{Cr} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_2 + \text{H}_2$

Согласно описанию, **A** на воздухе в растворе соляной кислоты превращается в **Э**. Разумно предположить, что кислород окисляет Cr^{2+} до какой-то более высокой степени окисления, а **Э** – хлорид хрома этой степени окисления (иначе зачем соляная кислота?). Действие концентрированной серной кислоты на хлориды является способом получения хлороводорода с образованием сульфата или гидросульфата хрома. Разложение сульфата (гидросульфата) приводит к оксиду металла, причем степень окисления не меняется. Тогда Cr_2O_n , $\omega(\text{Cr}) =$

$\frac{52 \cdot 2}{52 \cdot 2 + 16 \cdot n} = 0,684$ Отсюда $n=3$, **З**- Cr_2O_3 , **Б**- $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (допускается $\text{Cr}(\text{HSO}_4)_3$), **Э**- CrCl_3 . (2) $4\text{CrCl}_2 + 4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{CrCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$; (3) В случае разложения **Б** принимаются несколько вариантов: $2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2 + 3\text{O}_2$ (реальный процесс), $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$, $2\text{Cr}(\text{HSO}_4)_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2 + 3\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$,

$2\text{Cr}(\text{HSO}_4)_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{SO}_3$. (4) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg} \rightarrow 3\text{MgO} + 2\text{Cr}$.

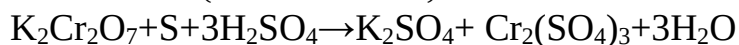
По описанию степень окисления хрома +6. Тогда формула кислоты H_2CrO_4 , а **К** - K_2CrO_4 , это хромат калия. (5) $4\text{K}_2\text{O}_2 + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{K}_2\text{CrO}_4$

Скорее всего должна образоваться соль, содержащая два атома хрома в составе аниона. Тогда легко подсчитать формулу по степени окисления, **Ц** -

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, дихромат калия, $\omega(\text{O}) = \frac{16 \cdot 7}{52 \cdot 2 + 16 \cdot 7 + 39 \cdot 2} = 0,3809$ Тогда уравнение можно записать так (6) $2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$.

Хром в степени окисления +6, как сказано, является сильным окислителем. До этого мы уже выяснили, что наиболее стабильна для хрома степень окисления +3. Тогда, в кислой среде, будет получена соль хрома(III) – сульфат. Сера может быть окислена либо до +4, либо до +6. Расчет соотношения свидетельствует об окислении до сульфата, и две соли – сульфаты хрома и калия:

$$v(K_2Cr_2O_7) = \frac{0,1837 \cdot 100}{(39 \cdot 2 + 52 \cdot 2 + 16 \cdot 7)} = 0,0625 \text{ моль} = v(S) = \frac{2}{32}, \quad (7)$$



При выпаривании раствора может образоваться смешанный сульфат. И по стехиометрии реакции он должен выглядеть как-то так: $KCr(SO_4)_2$ (допускается $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_2$). Но такая формула не подходит под массовую долю. Учитывая подсказку из предисловия, это может быть кристаллогидрат, тогда: $\omega(Cr) =$

$$\frac{52}{52 + 39 + 2 \cdot (32 + 16 \cdot 4) + 18 \cdot n} = 0,1042, n = 12 \text{ (для } K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \text{ принимается 24)}.$$

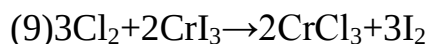
То есть Г - $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ($K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24 H_2O$)

Так как при подкислении хромат превращается в дихромат, с иодоводородом случай аналогичный: хром(VI) превращается в иодид хрома(III), надо только найти восстановитель. Разумеется, это иодид ион. Учитывая скорость протекания реакции, логично предположить, что иод не окислится до высокой степени окисления. На это указывает и то, что образующийся молекулярный иод плохо растворим в воде. Итак, уравнение реакции(8)



(за $2K_2CrO_4 + 16HI \rightarrow 4KI + 2CrI_3 + 3I_2 + 16H_2O$ ставится половина баллов), а В- CrI_3 .

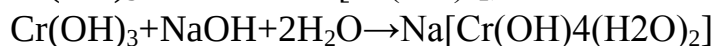
При обработке хлором должен образоваться хлорид, реакция замещения галогена на галоген:



Ө – оксид хрома. Вряд ли серная кислота способна выступить в качестве восстановителя, логично предположить, что степень окисления металла не изменилась, Ө – CrO_3 . Реакция:

(10) $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2CrO_3 + H_2O$. При реакции оксида с кислотой логично предположить образование хлорида, но он не подходит по расчету. Можно предположить, что реакция замещения кислорода на хлор прошла не полностью, то есть образовался оксохлорид хрома. По расчету легко подтвердить, что Д– CrO_2Cl_2 , (11) $CrO_3 + 2HCl \rightarrow H_2O + CrO_2Cl_2$

Известно, что аммиак проявляет основные свойства, и его действие на соли металлов – классический способ осаждения гидроксидов. $CrCl_3 + 3H_2O + 3NH_3 \rightarrow 3NH_4Cl + Cr(OH)_3$ (не оценивается), Е - $Cr(OH)_3$. Ну а при растворении гидроксида можно провести аналогию с химией алюминия, образуется комплексный гидроксохромат. Принимается любое из уравнений(12)



Нитрат серебра и хлорид хрома вступят в реакцию обмена, и образуется нитрат хрома(III). Он не подходит по расчету, значит, при выпаривании был получен

кристаллогидрат. Подходит $\ddot{\text{E}}\text{-Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\omega(\text{O}) = \frac{(9+n) \cdot 16}{52+3 \cdot (14+16 \cdot 3)+18 \cdot n} = 0,72, n = 9$.

Чтобы догадаться до Y , нужно рассчитать молярную массу по кристаллической решетке. Объем одной ячейки составит $V = (0,4422 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 0,2918 \cdot 10^{-9} = 5,7 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$. Тогда масса одной ячейки: $m = 5,7 \cdot 10^{-29} \cdot 4,89 \cdot 10^6 = 2,79 \cdot 10^{-22} \text{ г}$. Что равняется $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 2,79 \cdot 10^{-22} = 168 \text{ г/моль}$.

Так как к ячейке прилегают такие же, атом в вершине принадлежит восьми ячейкам, то есть каждый атом принадлежит на $1/8$, а всего их 8, что дает 1 атом+еще один в центре, итого 2 фиолетовых атома. Атомы на гранях принадлежат двум ячейкам, тогда на каждой грани итого по одному атому, да два в центре ячейки. Итого 4 красных атома. Эмпирическая формула AB_2 . Масса 1 эмпирической единицы $168/2=84 \text{ г/моль}$. Если один из атомов хром, тогда Y-CrO_2 . При разложении нитрата обычно образуется оксид, кислород, оксид азота(IV). Часть кислорода идет на окисление хрома до степени окисления IV, поэтому $(13) 2\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow 2\text{CrO}_2 + \text{O}_2 + 6\text{NO}_2$.

Система оценивания:

ВНИМАНИЕ: ДОПУЩЕНА ОПЕЧАТКА В УСЛОВИИ. В СВЯЗИ С ЭТИМ, ДЛЯ ВСЕХ ВЕЩЕСТВ И РЕАКЦИЙ ДОПУСКАЕТСЯ НАПИСАНИЕ НАТРИЕВЫХ АНАЛОГОВ, БАЛЛ НЕ СНИЖАЕТСЯ, ДАЖЕ БЕЗ ПОДТВЕРЖДЕНИЯ РАСЧЕТОМ(ДЛЯ ТАКИХ АНАЛОГОВ).

вещества, обозначенные буквами(кроме Г, Y, $\ddot{\text{E}}$)) – по 1 б за каждое, итого 12 баллов;

вещества Г, $\ddot{\text{E}}$, Y – по 2 балла, итого 6 баллов;

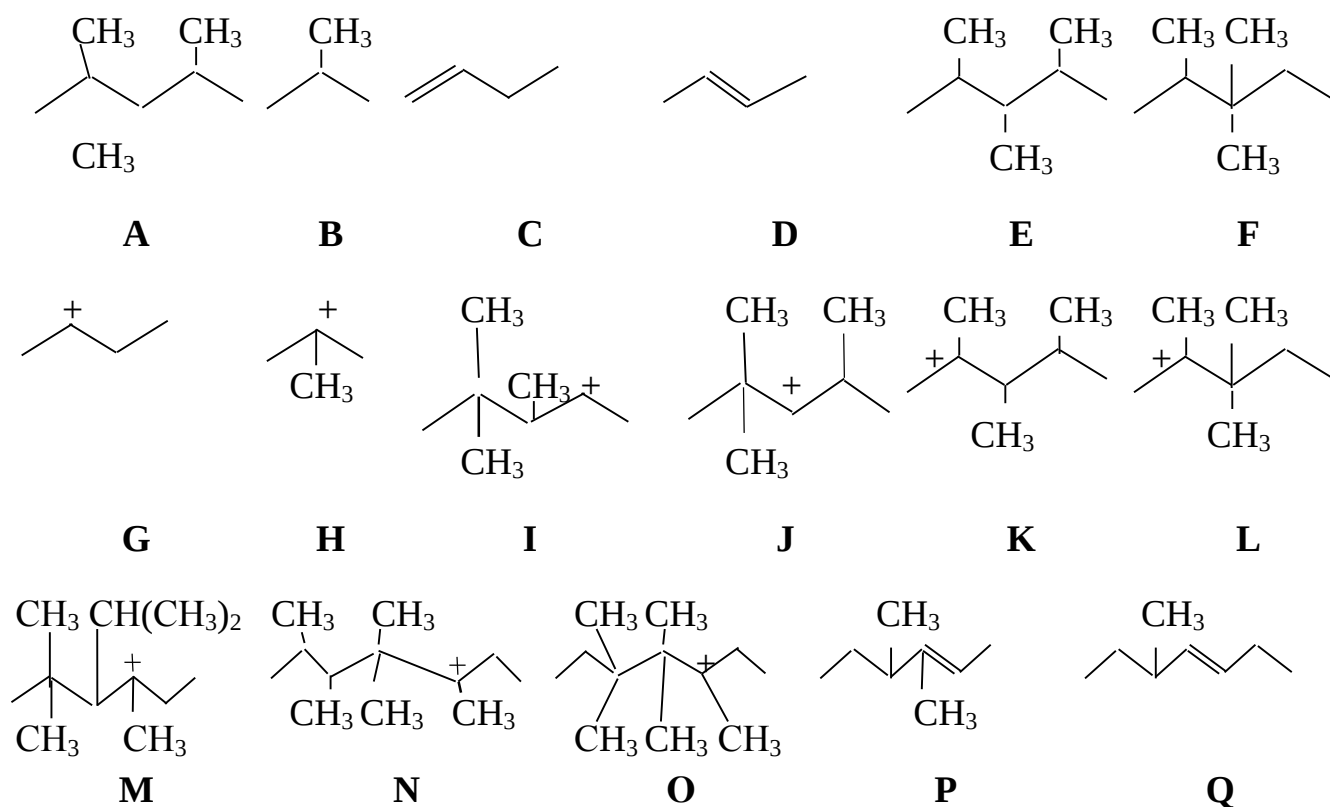
уравнения реакций, обозначенные цифрами(кроме 7,8,9,12) – по 1 б за каждое, 7,8,9,12,13 по 1,5 б, итого 15,5 баллов;

за расчет объема ячейки – 0,5 балла; за расчет молярной массы соединения – 1 б.

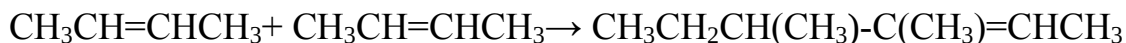
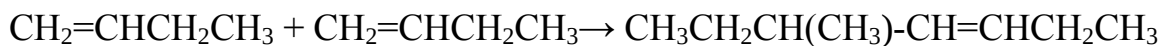
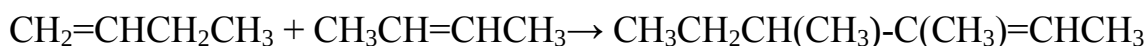
Итого: 35 баллов

- **Задача 10-4.** Ценное сырье А, для производства высокооктанового моторного топлива это – изооктан. Известно, что изооктан, соответствующий формуле 2,2,4-триметилпентан (А), является эталоном в шкале октановых чисел (для него $\text{ОЧ}=100$). Значит необходимо его получить алкилированием В и С или В и D (С и D – изомеры). Способ получения изооктана широко известен в мире алкилирование алканов алкенами). В имеет третичный атом углерода, значит В – изобутан (первый изомер из предельных углеводородов, имеющий третичный атом углерода), тогда С и D – алкены, C_4H_8 – имеет два изомера нормального строения – 1-бутен (С) и 2-бутен (D). При взаимодействии н-бутена с изобутаном получается смесь изооктанов: 2,2,4- 2,3,4- и 2,3,3-триметилпентаны (А, Е и F соответственно). При катализе реакции серной кислотой образуется вторичный карбкатион из С и D – это может быть только $\text{CH}_3\text{CH}^+\text{CH}_2\text{CH}_3$ (G) При взаимодействии G с В образуется *трет*-катион – $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ (H) (нестабильный

вторичный катион обменивает гидрид-ион с изобутаном). С 2-бутеном **H** может образоваться карбокатион **I**, который склонен к внутримолекулярным перегруппировкам, с получением карбокатионов **J**, **K** и **L**. Далее взаимодействуя с **B** происходит обмен гидрид-иона с получением смеси изооктанов **A**, **E** и **F**. Карбокатионы **J**, **K** и **L** с бутеном-1 (**C**) образуют карбокатионы **M**, **N** и **O**. При полимеризации **C** и **D**, могут реагировать друг с другом и сами с собой, образуя низкомолекулярные ненасыщенные полимеры **P** и **Q**.



Реакции:



Система оценивания:

№пп	Элементы решения	оценка
1	За структурные формулы соединений A–Q	176

2	За уравнения полимеризации С и D.	36
	Итого	206