

**Муниципальный этап Всероссийской олимпиады
школьников по химии в 2020/2021 учебном году
Теоретический тур (решения)**

11 КЛАСС

Задача 1.

Красно-оранжевый пигмент – один из первых синтетических красителей, представляет собой смешанный оксид тяжелого токсичного металла. Основное назначение – защита металлических конструкций от коррозии. Кроме того, соединение применяется в производстве некоторых марок оптического стекла и хрусталя.

Доказательством того, что пигмент является смешанным оксидом, этого является реакция соединения с азотной кислотой.

Белый пигмент (соединение того же металла), известен с глубокой древности. На воздухе очень медленно реагирует с сероводородом, часто содержащимся в загрязненной атмосфере. При этом образуется соединение металла черного цвета, что обуславливает постепенное потемнение некоторых произведений искусства. Однако, при обработке таких старых картин пероксидом водорода соединение черного цвета окисляется до продукта белого цвета. На этой реакции основан метод восстановления картин, выполненных масляными красками.

Синий пигмент известен с XVIII века. Он представляет собой нерастворимое в воде соединение насыщенного синего цвета. При его получении используют соединения элемента, широко распространенного в промышленности и быту, без которого нельзя представить наш современный мир.

Зеленый пигмент (амфотерный оксид) нашел широкое применение как в лакокрасочной промышленности, так и при изготовлении витражных стекол. В мелкодисперсном состоянии он растворяется в соляной кислоте. При сплавлении пигмента с щелочами в присутствии окислителя образуется желтое соединение, которое становится оранжевым при изменении среды с щелочной на кислую.

1. Определите, какими веществами являются упомянутые пигменты.
2. Напишите уравнение реакции взаимодействия красно-оранжевого пигмента с азотной кислотой.
3. Напишите уравнения реакций, протекающих при потемнении и при восстановлении старых картин.
4. Напишите 2 способа получения синего пигмента и объясните, почему они приводят к образованию одного и того же соединения.
5. Напишите уравнение реакции растворения зеленого пигмента в соляной кислоте. Какие реакции происходят при сплавлении зеленого пигмента с щелочью в присутствии окислителя? Каковы причины изменения окраски желтого соединения при подкислении среды?

Решение:

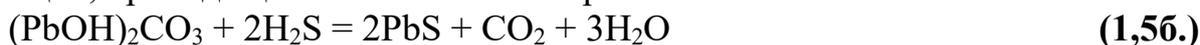
Красно-оранжевый пигмент – Pb_3O_4 ($\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$) свинцовый сурик (16.)

Реакция взаимодействия с азотной кислотой



Белый пигмент – $(\text{PbOH})_2\text{CO}_3$ – свинцовые белила. (16.)

Реакция, приводящая к потемнению картин:

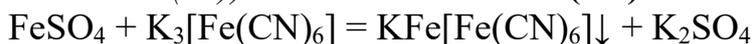


Реакция при восстановлении картин



Синий пигмент – $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ или $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – берлинская лазурь (16.)

Способы получения:



(засчитываются любые растворимые соли железа (II)) (26.)

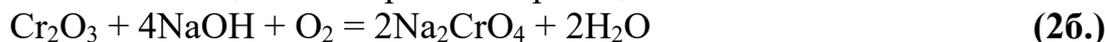
При смешении растворов, содержащих ионы происходит окислительно-восстановительная реакция: 1 электрон от иона Fe^{2+} переходит к иону $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и в результате получают ионы Fe^{3+} и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. (26.)

Зеленый пигмент – Cr_2O_3 – хромовая зелень (16.)

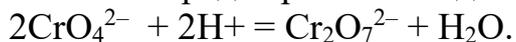
Реакция растворения (упрощенная):



При сплавлении с щелочью протекает реакция:



В кислой среде хромат-ион димеризуется и образуется дихромат-ион:



Желтая окраска пигмента изменяется на оранжевую. (26.)

Задача 2.

При хлорировании образца фуллерена неизвестного состава масса продукта оказалась больше массы исходного вещества на 68,26%. При бромировании 0,01 моль такого же фуллерена получено 23,76г продукта. Элементный анализ показал, что число атомов хлора в первом продукте равно числу атомов брома во втором. Установите и запишите брутто-формулу фуллерена.

Решение.

1. Хлорирование фуллерена протекает по схеме:



Масса продукта на 68,26% больше массы исходного вещества, поэтому

$$M(C_xCl_y) = 1,6826 M(C_x).$$

$$M(C_xCl_y) = 12x + 35,45y = 1,6826 \cdot 12x \quad (56.)$$

2. Поскольку число атомов хлора и атомов брома в продуктах одинаково,



$$M(C_xBr_y) = m(C_xBr_y)/0,01 = 23,76/0,01 = 2376,0 \text{ г/моль.}$$

$$M(C_xBr_y) = 12x + 80y = 2376 \quad (56.)$$

3. Получим систему уравнений

$$12x + 35,45y = 1,6826 \cdot 12x$$

$$12x + 80y = 2376$$

Из первого уравнения следует, что $0,6826 \cdot 12x = 35,45y$

$$8,1912x = 35,35y$$

$$x = 4,3278y.$$

Подставим это выражение во второе уравнение:

$$12 \cdot 4,3278y + 80y = 2376$$

$$51,9336y + 80y = 2376$$

$$y = 18$$

$$\text{Тогда } x = 4,3278 \cdot 18 = 78. \quad (86.)$$

Итог: Фуллерен C_{78} присоединяет 18 атомов хлора и 18 атомов брома.

Задача 3.

В открытом тигле прокалили образец цинковой руды массой 15г. После прокаливания масса образца уменьшилась на 3,4г. Другой образец такой же руды массой 15г обработали избытком соляной кислоты, а выделившийся газ пропустили через раствор перманганата калия, подкисленный серной кислотой. При этом в реакцию вступило 4,74 г перманганата калия, и образовалось эквивалентное количество простого вещества (одного из продуктов).

Определите количественный состав (формулу) руды, если известно, что она содержит сульфид цинка, карбонат цинка и оксид кремния (IV).

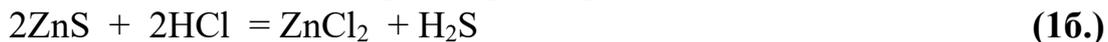
20 баллов

Решение.

1. При прокаливании в **открытом** тигле протекают реакции



2. С раствором соляной кислоты взаимодействуют и сульфид цинка



3. С KMnO_4 взаимодействует только сероводород по уравнению (простое вещество – сера)



4. Найдем количество и массу ZnS

$$v(\text{ZnS}) = v(\text{H}_2\text{S}) = 2,5v(\text{KMnO}_4) = 2,5 \cdot m(\text{KMnO}_4) / M(\text{KMnO}_4) = 2,5 \cdot 4,74 / 158 = 0,075 \text{ моль}$$

$$m(\text{ZnS}) = M(\text{ZnS}) \cdot v(\text{ZnS}) = 97 \cdot 0,075 = 7,28 \text{ г} \quad (26.)$$

5. Уменьшение массы тигля происходит за счет выделения углекислого газа и диоксида серы.

Согласно уравнению $2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 = 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$ изменение массы происходит за счет связывания кислорода массой

$$v(\text{O}_2) = 1,5v(\text{ZnS}) = 1,5 \cdot 0,075 = 0,1125 \text{ моль.}$$

$$m(\text{O}_2) = M(\text{O}_2) v(\text{O}_2) = 32 \cdot 0,1125 = 3,6 \text{ г.}$$

Кроме того, образуется SO_2

$$v(\text{SO}_2) = v(\text{ZnS})$$

$$m(\text{SO}_2) = M(\text{SO}_2) v(\text{SO}_2) = 64 \cdot 0,075 = 4,8 \text{ г.}$$

Масса тигля за счет окисления ZnS уменьшается

$$\Delta m = +3,6 - 4,8 = -1,2 \text{ г.} \quad (56.)$$

Изменение массы тигля за счет выделения CO_2 составит $3,4 - 1,2 = 2,2 \text{ г}$ (16.)

6. Найдем количество и массу ZnCO_3 .

$$v(\text{CO}_2) = m(\text{CO}_2) / M(\text{CO}_2) = 2,2 / 44 = 0,05 \text{ моль.}$$

$$v(\text{ZnCO}_3) = v(\text{CO}_2) = 0,05 \text{ моль.}$$

$$m(\text{ZnCO}_3) = M(\text{ZnCO}_3) \cdot v(\text{ZnCO}_3) = 125 \cdot 0,05 = 6,25 \text{ г.} \quad (26.)$$

7. Масса диоксида кремния $m(\text{SiO}_2) = 15 - 7,28 - 6,25 = 1,47 \text{ г}$

$$v(\text{SiO}_2) = m(\text{SiO}_2) / M(\text{SiO}_2) = 1,47 / 60 = 0,025 \text{ моль} \quad (16.)$$

8. Количественное соотношение компонентов руды равно

$$v(\text{ZnS}) : v(\text{ZnCO}_3) : v(\text{SiO}_2) = 0,075 : 0,05 : 0,025 = 3 : 2 : 1.$$

Состав руды $3\text{ZnS} \cdot 2\text{ZnCO}_3 \cdot \text{SiO}_2$. (16.)

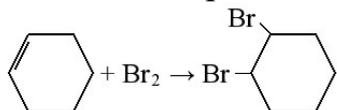
Задача 4.

Смесь бензола с циклогесеном массой 4,39 г обесцвечивает бромную воду массой 125 г с массовой долей брома 3,2%. Определите массовые доли компонентов смеси. Какая масса такой смеси потребуется на нагревание 1,5 л воды от 20°C до температуры кипения, если удельная теплоемкость воды равна 4,184 Дж/(г·град)? При сгорании 1 моль циклогексена выделяется 3787 кДж теплоты, а при сгорании 1 моль бензола – 3267 кДж. Плотность воды равна 1 г/мл.

20 баллов

Решение.

1. С бромной водой взаимодействует циклогексен



(26.)

$$v(\text{Br}_2) = \frac{\omega(\text{Br}_2) \cdot m(\text{Br}_2(\text{aq}))}{M(\text{Br}_2)} = \frac{0,032 \cdot 125}{160} = 0,025 \text{ моль.}$$

$$v(\text{C}_6\text{H}_{10}) = v(\text{Br}_2) = 0,025 \text{ моль}$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_{10}) = M(\text{C}_6\text{H}_{10}) \cdot v(\text{C}_6\text{H}_{10}) = 82 \cdot 0,025 = 2,05 \text{ г.} \quad (26.)$$

$$2. \quad m(\text{C}_6\text{H}_{10}) = m(\text{смеси}) - m(\text{C}_6\text{H}_{10}) = 4,39 - 2,05 = 2,34 \text{ г.} \quad (16.)$$

3. Массовые доли компонентов исходной смеси:

$$\omega(\text{C}_6\text{H}_{10}) = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_{10})}{m} = \frac{2,05}{4,39} = 0,467$$

$$\omega(\text{C}_6\text{H}_{10}) = 1 - 0,467 = 0,533. \quad (26.)$$

4. Количество теплоты, необходимое на нагревание воды, равно

$$Q = C_{\text{уд}}(\text{H}_2\text{O}) \cdot m(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta t = 4,184 \cdot 1500 \cdot 1 \cdot (100 - 20) = 502080 \text{ Дж} = 502,08 \text{ кДж.}$$

(36.)

5. Обозначим массу смеси «m». Тогда масса циклогексена равна 0,467m, а масса бензола равна 0,533m.

При сгорании 1г бензола выделяется $3268/78 = 41,90$ кДж/г, а при сгорании 1г циклогексена – $3787/82 = 46,18$ кДж/г теплоты.

При сгорании компонентов смеси выделится кДж теплоты

$41,90 \cdot 0,467m + 46,18 \cdot 0,533m$, которая будет затрачена на нагревание воды.

$$41,90 \cdot 0,467m + 46,18 \cdot 0,533m = 502,08$$

$$(41,90 \cdot 0,467 + 46,18 \cdot 0,533)m = 502,08$$

$$m = 11,40 \text{ г.}$$

(106.)

Задача 5.

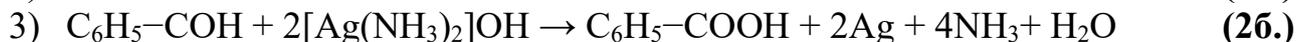
При окислении 32,4 г бензилового спирта ($\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—OH}$) была получена смесь продуктов. Определите качественный и количественный состав смеси (массовые доли продуктов), если при обработке половины полученной смеси избытком водного раствора гидрокарбоната натрия выделилось 2,24 л газа (н.у.) При обработке другой половины смеси избытком аммиачного раствора оксида серебра образовалось 5,4г осадка.

20 баллов

Решение:

1. Из условия задачи следует, что часть спирта окислилась до бензальдегида, часть более глубоко – до бензойной кислоты.

Уравнения реакций



2. По уравнению (2) определим количество и массу образовавшейся кислоты

$$v(\text{к-ты}) = v(\text{CO}_2) = V(\text{CO}_2)/V_M = 2,24/22,4 = 0,1 \text{ моль.}$$

$$v(\text{к-ты}) \text{ в смеси} = 2 \cdot 0,1 = 0,2 \text{ моль.}$$

$$m(\text{к-ты}) = M(\text{к-ты}) \cdot v(\text{к-ты}) = 122 \cdot 0,2 = 24,4 \text{ г.} \quad (36.)$$

3. Из уравнения (3) следует, что

$$v(\text{альд.}) = \frac{1}{2} v(\text{Ag}) = \frac{1}{2} m(\text{Ag})/M(\text{Ag}) = \frac{1}{2} \cdot 5,4 / 108 = 0,025 \text{ моль.}$$

$$v(\text{альд.}) \text{ в смеси} = 2 \cdot 0,025 = 0,05 \text{ моль.}$$

$$m(\text{альд.}) = M(\text{альд.}) \cdot v(\text{альд.}) = 106 \cdot 0,05 = 5,3 \text{ г.} \quad (36.)$$

4. Определим исходное количество спирта

$$v(\text{сп.}) = m(\text{сп.})/M(\text{сп.}) = 32,4/108 = 0,3 \text{ моль.}$$

Согласно схеме (1) при полном окислении спирта должно образоваться 0,3 моль кислоты.

$$v(\text{прод.}) = 0,2 + 0,05 = 0,25 \text{ моль, т.е часть спирта не окислилась.}$$

$$v(\text{неокисл. сп.}) = 0,3 - 0,25 = 0,05 \text{ моль.}$$

$$m(\text{неокисл. сп.}) = 108 \cdot 0,05 = 5,4 \text{ г.} \quad (56.)$$

5. Таким образом, масса смеси продуктов равна

$$m(\text{см.}) = 5,4 + 5,3 + 24,4 = 35,1 \text{ г.}$$

Массовые доли продуктов:

$$\text{бензиловый спирт} - 15,4\% \quad (5,4 \cdot 100\% / 35,1);$$

$$\text{бензальдегид} - 15,1\% \quad (5,3 \cdot 100\% / 35,1);$$

$$\text{бензойная кислота} - 69,5\% \quad (24,4 \cdot 100\% / 35,1). \quad (36.)$$