

Комитет образования и науки Курской области
Задания для муниципального этапа всероссийской олимпиады школьников по химии в
2019/2020 учебном году

11 класс

Задание 1. (6 баллов)

В 5,6 л (н.у.) неизвестного газа, являющегося простым веществом, содержится суммарно $4,815 \cdot 10^{24}$ протонов и электронов. Определите газ и приведите электронную конфигурацию и суммарный спин его атома.

Решение.

Количество газа $5,6/22,4 = 0,25$ моль

Количество электронов и протонов $4,815 \cdot 10^{24} / 6,023 \cdot 10^{23} = 8$ моль

Пусть x – порядковый номер элемента (Z), т.е. это число протонов и электронов в его атоме.

Пусть Э образует одноатомную молекулу простого вещества, тогда

$n(e) + n(p) = 8$ или $0,25x + 0,25x = 8$ откуда $x = 16$, что соответствует атому серы и не подходит под условие задачи.

Пусть Э образует двухтомную молекулу Э_2 простого вещества, тогда

$2(n(e) + n(p)) = 8$ или $2(0,25x + 0,25x) = 8$ откуда $x = 8$, что соответствует атому кислорода и молекуле газообразного простого вещества O_2 .

Электронная формула $1s^2 2s^2 2p^4$, суммарный спин $+1$.

Расчет количества вещества, электронов и протонов - 2 балла

Проверка одноатомной молекулы – 1 балл

Проверка двухатомной молекулы – 1 балл

Электронная формула - 1 балл

Суммарный спин - 1 балл

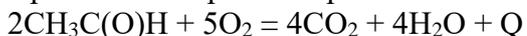
Итого 6 баллов

Задание 2. (13 баллов)

При сжигании паров этанала в кислороде выделилось 441,7 кДж теплоты и осталось 14,96 л непрореагировавшего кислорода (измерено при давлении 102 кПа и температуре 33°C). Рассчитайте массовые доли компонентов и плотность по водороду исходной смеси, если известно, что теплоты образования оксида углерода (IV), паров воды и паров этанала составляют 393,5 кДж/моль, 241,8 кДж/моль, 166,4 кДж/моль соответственно.

Решение.

Уравнение сгорания паров этанала:



По закону Гесса:

$$Q = 4Q(\text{CO}_2) + 4Q(\text{H}_2\text{O}) - 2Q(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{H}) = 4 \cdot 393,5 + 4 \cdot 241,8 - 2 \cdot 166,4 = 2208,4 \text{ кДж}$$

Путем пропорции определим количество израсходованного этанала:

2 моль этанала - 2208,4 кДж

x моль - 441,7 кДж

Следовательно, в реакцию вступило $x = 0,4$ моль этанала.

Количество израсходованного кислорода $n(\text{O}_2) = 5/2n(\text{этанала}) = 1$ моль

Рассчитаем количество непрореагировавшего кислорода:

$$n(\text{O}_2 \text{ остаток}) = PV / RT = 102 \cdot 14,96 / (8,31 \cdot 306) = 0,6 \text{ моль.}$$

Таким образом, в исходной смеси содержалось:

0.4 моль этаноля, массой $44 \cdot 0.4 = 17.6$ г
 1.6 моль кислорода, массой $32 \cdot 1.6 = 51.2$ г
 Общая масса смеси равна $51.2 + 17.6 = 68.8$ г.

Массовые доли в исходной смеси равны:

$\omega(\text{этаноля}) = 17.6 / 68.8 = 0.256$ или 25.6 %, $\omega(\text{кислорода}) = 51.2 / 68.8 = 0.744$ или 74.4 %.

Молярная масса $M = 68.8 / 2 = 34.4$ г/моль

Плотность по водороду $D = 34.4 / 2 = 17.2$

Уравнение реакции	1 балл
Расчет по закону Гесса	2 балла
Расчеты количества израсходованного этаноля и кислорода	2 балла
Расчет остатка кислорода	2 балла
Расчет массы смеси	2 балла
Расчет массовых долей	2 балла
Расчет плотности по водороду	2 балла
Итого	13 баллов

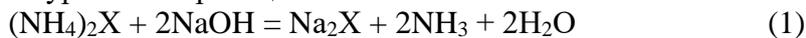
Задание 3. (12 баллов)

При нагревании смеси двух солей аммония, образованных одной и той же двухосновной кислотой, со стехиометрическим количеством гидроксида натрия, выделился газ, объем которого составил 4,839 л при 18 °С и давлении 750 мм ртутного столба, вода массой 5,40 г и осталась средняя соль массой 15,9 г. Определите состав исходной смеси солей.

Решение.

Пусть X – кислотный остаток.

Запишем уравнения реакций:



Рассчитываем количества вещества H_2O и NH_3 :

а) $n(\text{H}_2\text{O}) = 5.4 / 18 = 0.3$ моль.

б) приводим объем газа к нормальным условиям ($T_0 = 273$ °К, $P_0 = 760$ мм. рт. ст.) по формуле $(P_0 V_0 / T_0) = (P_1 V_1 / T_1)$, следовательно $V_0 = (750 \cdot 4.839 \cdot 273) / (291 \cdot 760) = 4.48$ л, $n(\text{NH}_3) = 4.48 / 22.4 = 0.2$ моль. (возможен расчет по закону Менделеева)

Пусть в смеси $n((\text{NH}_4)_2\text{X}) = x$ моль и $n(\text{NH}_4\text{HX}) = y$ моль, тогда:

а) по уравнению (1) - образуются x моль Na_2X ($m = x(46 + M_x)$), $2x$ моль NH_3 и $2x$ моль H_2O ;

б) по уравнению (2) - образуются y моль Na_2X ($m = y(46 + M_x)$), y моль NH_3 и $2y$ моль H_2O ;

в) составляем и решаем систему уравнений:

$$\begin{cases} x(46 + M_x) + y(46 + M_x) = 15.9 \\ 2x + y = 0.2 \\ 2x + 2y = 0.3 \end{cases} \quad x = 0.05; y = 0.1; M_x = 60$$

г) так как $M_x = 60$ г/моль, то кислота имеет формулу $\text{H}_2\text{ЭO}_2$, единственное решение — H_2CO_3 .

Найдем состав исходной смеси:

$m((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) = 0.1 \cdot 96 = 9.6$ г,

$m(\text{NH}_4\text{HCO}_3) = 0.05 \cdot 79 = 3.95$ г

$\omega((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) = 9.6 / (9.6 + 3.95) = 0.6882$, или 68,82%.

Уравнения реакций	2 балла
Расчет количества воды	1 балл
Расчет количества аммиака	3 балла
Составление и решение системы уравнений	4 балла
Расчет состава смеси	2 балла
Итого	12 баллов

Задание 4. (8 баллов)

Определите массу чистого железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, полученного при перекристаллизации 146,32 г технической соли, содержащей 95% примесей, если известно, что коэффициент растворимости сульфата железа при 50°C равен 48,6 г, а при 20°C – 25,5 г.

Решение. (Возможно другое решение)

Рассчитаем массу чистого кристаллогидрата $m = 146,32 \cdot 0,95 = 139$ г

$M = 278$ г/моль и $M = 152$ г/моль

Определим массу безводной соли в кристаллогидрате $m = 139 \cdot 152/278 = 76$ г

Рассчитаем массовую долю насыщенных растворов безводной соли при 50°C и 20°C

$\omega = 48,6/148,6 = 0,327$ и $\omega = 25,5/125,5 = 0,203$

Определим массу насыщенного при 50°C раствора, содержащего 76 г соли $m = 76/0,323 = 232,2$ г

Пусть при охлаждении раствора от 50°C до 20°C выпадает x моль кристаллогидрата.

Составим и решим уравнение

$$0,203 = (76 - 152x)/(232,4 - 278x) \quad x = 0,3 \text{ моль}$$

следовательно масса железного купороса выпавшего в осадок равна $m = 278 \cdot 0,3 = 83,4$ г

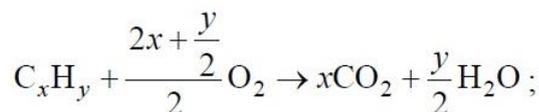
Расчет массы чистого кристаллогидрата	1 балл
Расчет массы безводной соли	1 балл
Расчет массовых долей насыщенных растворов	2 балла
Расчет массы "горячего" насыщенного раствора	1 балл
Составление и решение уравнения	2 балла
Расчет массы осадка	1 балл
Итого	8 баллов

Задание 5. (8 баллов)

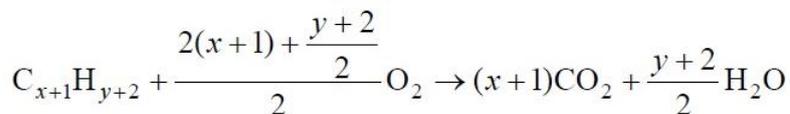
Для полного сгорания некоторого объема углеводорода потребовался объем кислорода, в 1.5 раза меньший, чем объем кислорода, необходимый для полного сгорания такого же объема последующего члена гомологического ряда. Установите формулы углеводородов.

Решение

Уравнение реакции сгорания для исходного углеводорода:



а для следующего члена гомологического ряда:



По условию задачи $\frac{x + 0.25y + 1.5}{x + 0.25y} = 1.5$, упростив, получаем $4x + y = 12$, откуда $x = 2, y = 4$

Значит, искомый углеводород – это этилен C_2H_4 , следующий гомолог – пропен C_3H_6 .

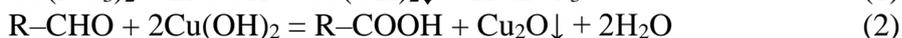
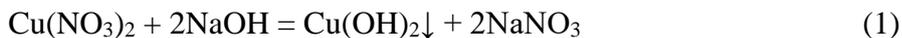
Уравнения реакций (по 2 балла)	4 балла
Составление и решение уравнения	4 балла
Итого 8 баллов	

Задание 6. (16 баллов)

Неизвестный альдегид массой 3.92 г нагрели со смесью, полученной при действии избытка щелочи на 33.84 г нитрата меди(II). Образовавшийся осадок отфильтровали и выдержали при 150°C до постоянной массы, которая составила 13.28 г. Определите возможную структурную формулу альдегида и предложите формулы трех его изомеров. Атомную массу меди примите равной $A_r(\text{Cu}) = 64$.

Решение.

Одной из качественных реакций альдегидов является образование оранжевого осадка при нагревании со свежеосажденным гидроксидом меди(II):



Количества веществ:

$$n(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = m / M = 33.84 / 188 = 0.18 \text{ моль};$$

$$n(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 0.18 \text{ моль по реакции (1).}$$

Если предположить, что остаток после прокаливания состоит только из Cu_2O , то $n(\text{Cu}_2\text{O}) = 13.28 / 144 = 0.092$ моль, чего быть не может, поскольку по уравнению (2) должно образоваться $0.18 / 2 = 0.09$ моль Cu_2O .

Следовательно, гидроксид меди(II) был взят в избытке и при выдерживании осадка при 150°C образовался еще и оксид меди(II):



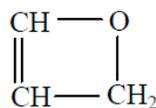
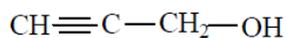
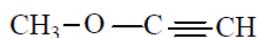
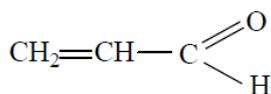
Пусть неизвестного альдегида было x моль, тогда по реакции (2) прореагировало $2x$ моль $\text{Cu}(\text{OH})_2$, образовалось x моль Cu_2O и осталось еще $(0.18 - 2x)$ моль непрореагировавшего гидроксида, который дает при нагревании по реакции (3) столько же молей оксида. Поэтому можно записать уравнение $144x + (0.18 - 2x) \cdot 80 = 13.28$, решением которого является $x = 0.07$ моль. Таким образом, молярная масса неизвестного альдегида $M = 3.92 / 0.07 = 56$ г/моль. Молярная масса M_R радикала R, входящего в состав альдегида, равна $56 - 29 = 27$ г/моль. Обозначив радикал C_xH_y , получаем уравнение:

$$12x + y = 27.$$

Поскольку x и y – целые числа, решением уравнения является $x = 2$, $y = 3$.

Следовательно, радикал имеет состав C_2H_3 , а альдегид – $\text{C}_2\text{H}_3\text{CHO}$.

Возможные изомеры:



Уравнения реакций (по 1 баллу)

2 балла

Обоснование избытка гидроксида меди

4 балла

Расчет молярной масса альдегида

4 балла

Определение молекулярной формулы альдегида

2 балла

Возможные изомеры

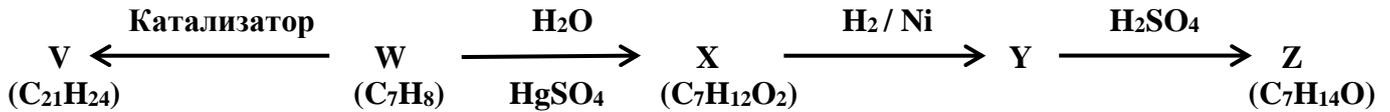
4 балла

Итого

16 баллов

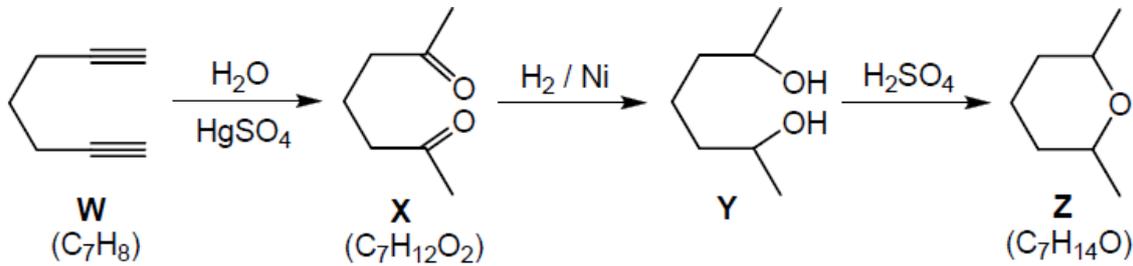
Задание 7. (15 баллов)

Расшифруйте приведенную схему превращений, если известно, что соединение **Z** имеет в своей структуре шестичленный цикл, а соединение **V**, в отличие от **W**, не обесцвечивает бромную воду. Предложите способ получения **W** из какого-либо циклоалкана и неорганических веществ. Приведите формулы всех трех возможных пространственных изомеров **Z**.

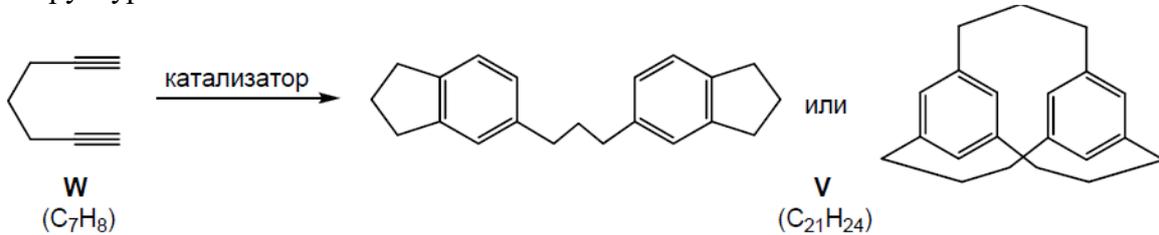


Решение.

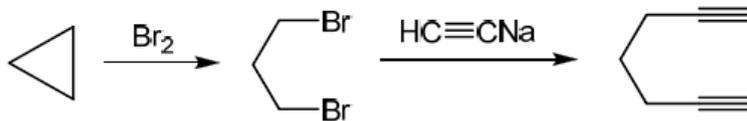
Реакция присоединения воды в присутствии HgSO_4 указывает на наличие в молекуле **W** тройных связей. Разница брутто формул **W** и **X** соответствует H_4O_2 , т.е. **W** – это диалкин, к которому присоединилось две молекулы воды с образованием diketона **X**. Дальнейшие реакции **X** – это, очевидно, восстановление до диспирта **Y** (H_2/Ni) и отщепление одной молекулы воды или, что более вероятно, образование простого эфира **Z**. Таким образом можно предложить схему:



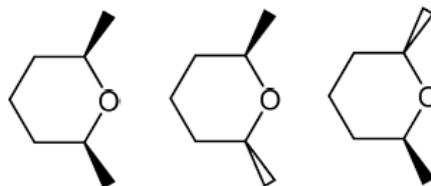
Сравнение состава веществ показывает $\mathbf{V} = 3 \times \mathbf{W}$, т.е. под действием катализатора происходит тримеризация алкина **W** с образованием производного бензола **V**. В веществе **V** отсутствуют свободные тройные связи, поскольку оно не реагирует с бромной водой. Можно предложить две такие структуры:



Простейший способ получения **W** из какого-либо циклоалкана – использование реакции расщепления циклопропана бромом:



Простой эфир **Z** может существовать в виде двух энантиомеров с *транс*-расположением метильных групп и одного оптически-неактивного *цис*-изомера:



За каждую реакцию по 2 балла	8 баллов
Реакции получения W по 2 балла	4 балла
Формулы изомеров	3 балла
Итого	15 баллов