

Всероссийская олимпиада школьников по химии

Муниципальный этап

2022 – 2023 уч. г.

10 класс

Решения и критерии оценивания

В итоговую оценку из 6 задач засчитываются 5 решений, за которые участник набрал наибольшие баллы, то есть одна из задач с наименьшим баллом не учитывается.

Задача 1

1. $\text{Cs}_2\text{MnO}_4 + 8\text{HBr} \rightarrow 2\text{CsBr} + \text{MnBr}_2 + 2\text{Br}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
2. $6\text{Ag} + 6\text{HClO}_3 \rightarrow 5\text{AgClO}_3 + \text{AgCl} + 3\text{H}_2\text{O}$
3. $\text{Re}_2\text{O}_7 + 17\text{CO} \rightarrow \text{Re}_2(\text{CO})_{10} + 7\text{CO}_2$
4. $\text{Cu}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{CuCl}_2 + \text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
5. $\text{C}_4\text{H}_{10} + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$

Критерии оценивания:

1. Определение каждого пропущенного вещества по 1 баллу
2. Написание уравнения реакции с верными коэффициентами по 2 балла

Итого

20 баллов

Задача 2

Установим элемент X с помощью данных о соединениях **A** и **B**. Реакция 1 представляет собой процесс восстановительного хлорирования, поэтому **A** – это оксид $\text{XO}_{n/2}$, а **B** – хлорид XCl_n . Исходя из 0,8015 г оксида **A** удаётся получить 1,903 г хлорида **B**, тогда:

$$\frac{0,8015}{M(X) + 16 \cdot \frac{n}{2}} = \frac{1,903}{M(X) + 35,453 \cdot n}$$

$$M(X) = 11,976 \cdot n$$

n	X	$\text{XO}_{n/2}$, XCl_n
1	-	-
2	Mg	MgO, MgCl ₂
3	-	-
4	Ti	TiO ₂ , TiCl ₄
5	-	-
6	-	-

Под условие задачи подходят магний и титан, однако крайне сложно представить, чтобы для производства магния его хлорид восстанавливали с помощью металлического магния. Поэтому **X – Ti**, **A – TiO₂**, **B – TiCl₄**. При растворении титана в серной кислоте образуется фиолетовый раствор сульфата титана в степени окисления +3 **C – Ti₂(SO₄)₃**, на что указывает выпадение фиолетового осадка цезий-титановых квасцов **E – CsTi(SO₄)₂·12H₂O**. На воздухе фиолетовый раствор сульфата титана (III) подвергается одноэлектронному окислению до сульфата титанила **D – TiOSO₄**, состав которого можно определить исходя из массовой доли титана.

Уравнения реакций:

- 1) $\text{TiO}_2 + 2\text{C} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{TiCl}_4 + 2\text{CO}$
- 2) $\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{Ti} + 2\text{MgCl}_2$
- 3) $2\text{Ti} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2$
- 4) $2\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{TiOSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$
- 5) $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cs}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CsTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

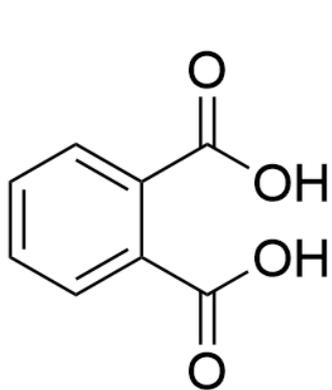
Критерии оценивания:

- | | |
|--|------------|
| 1. Определение простого вещества X с расчётом | 3 балла |
| 2. Установление формул веществ A-D | по 2 балла |
| Установление формулы вещества E | 3 балла |
| 3. Уравнения реакций 1-4 | по 1 баллу |
| Уравнение реакции 5 | 2 балла |

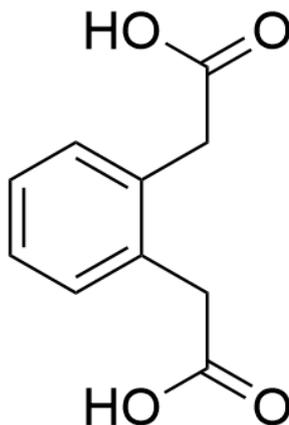
Итого **20 баллов**

Задача 3

Поскольку реакция (2) не приводит к выделению газа, можно предположить, что в ходе неё протекает классическое жёсткое окисление алкена с образованием карбоновой кислоты **B**. Реакция (1) представляет собой окисление производных бензола с образованием дикарбоновой фталевой кислоты **A**.

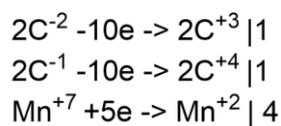
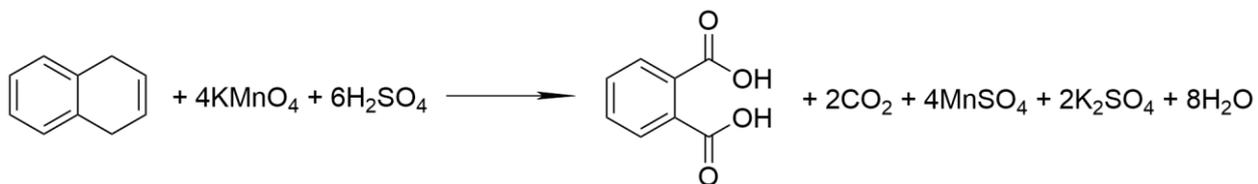


A

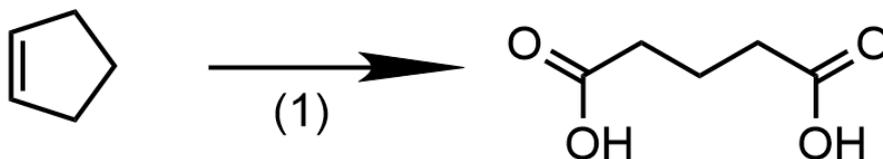
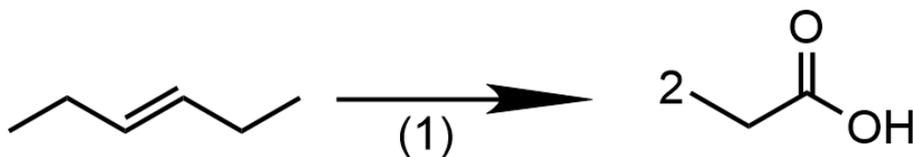


B

Окисление исходного алкена по реакции (1) описывается с помощью уравнения:



Структурные формулы веществ **C** и **D**:



Критерии оценивания:

- | | |
|---|------------|
| 1. Структурные формулы соединений А и В | по 4 балла |
| 2. Уравнение реакции (1) | 4 балла |
| 3. Структурные формулы соединений С и D | по 4 балла |

Итого

20 баллов

Задача 4

$$m(\text{вещ}) = \rho \cdot V = 43 \text{ мл} \cdot 0,784 \text{ г/мл} = 33,712 \text{ г}$$

$$n(C) = n(CO_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{39 \text{ л}}{22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}} = 1,74 \text{ моль}$$

$$n(H) = 2n(H_2O) = 2 \frac{m}{M} = 2 \frac{\rho V}{M} = 2 \frac{31,34 \text{ мл} \cdot 1 \text{ г/мл}}{18 \text{ г/моль}} = 3,48 \text{ моль}$$

$$m = n \cdot M \rightarrow m(C) = 20,89 \text{ г}; m(H) = 3,48 \text{ г}$$

Предполагая, что в условии приведены все продукты сгорания, делаем вывод, что в неизвестном соединении может содержаться кислород, масса которого равна

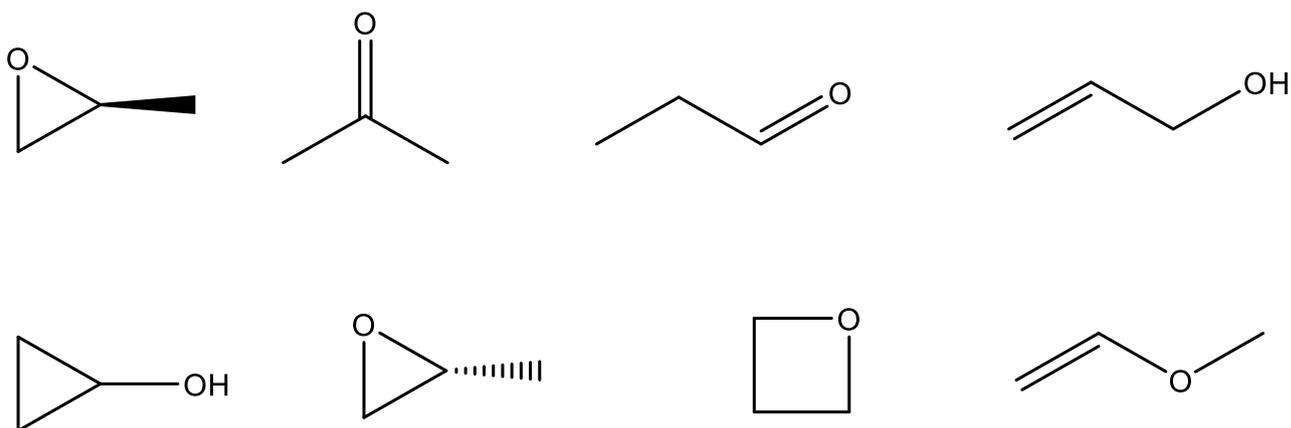
$$m(O) = m(\text{вещ}) - m(C) - m(H) = 33,712 - 20,89 - 3,48 = 9,342 \text{ г}$$

$$n(O) = \frac{m(O)}{M(O)} = \frac{9,342 \text{ г}}{16 \text{ г/моль}} = 0,584 \text{ моль}$$

$$n(C):n(H):n(O) = 3:6:1$$

Отсюда простейшая брутто-формула соединения C_3H_6O ($M=58 \text{ г/моль}$). В условии сказано, что плотность неизвестного соединения равна плотности бутана, что говорит о равенстве молярных масс данных веществ. $M(\text{бутана}) = 58 \text{ г/моль}$, а значит истинная формула неизвестного вещества совпадает с простейшей.

Изомеры:



Критерии оценивания:

- | | |
|---|--------------|
| 1. Установление брутто-формулы вещества | 8 балла |
| 2. Структурные формулы всех изомеров | по 1,5 балла |

Итого

20 баллов

Задача 5

Ртуть, как известно, не смачивает стеклянную поверхность, а в случае эксперимента лаборанта Семёна на поверхности стакана образовалось зеркало.

Предположим, что в процессе смешения из изначальных компонентов мы решили приготовить m кг сплава, тогда:

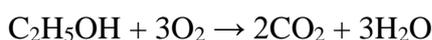
$$V_{\text{до}} = V(\text{Ga}) + V(\text{In}) + V(\text{Sn}) = \frac{m(\text{Ga})}{\rho(\text{Ga})} + \frac{m(\text{In})}{\rho(\text{In})} + \frac{m(\text{Sn})}{\rho(\text{Sn})} =$$

$$= \frac{0,685m}{5910} + \frac{0,215m}{7310} + \frac{0,100m}{7310} = 1,590 \cdot 10^{-4} m \text{ м}^3$$

$$V_{\text{после}} = V_{\text{до}} \cdot (1 - 0,0233) = 1,590 \cdot 10^{-4} m \cdot 0,9767 = 1,553 \cdot 10^{-4} m \text{ м}^3$$

$$\rho = \frac{m}{V_{\text{после}}} = \frac{m \text{ кг}}{1,553 \cdot 10^{-4} m \text{ м}^3} = 6439 \text{ кг/м}^3$$

Уравнение реакции окисления этанола кислородом:



По следствию из закона Гесса

$$Q_r = 2Q_f(\text{CO}_2) + 3Q_f(\text{H}_2\text{O}) - 3Q_f(\text{O}_2) - Q_f(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) =$$

$$= 2 \cdot 393,5 + 3 \cdot 241,8 - 3 \cdot 0 - 1 \cdot 277,0 = 1235,4 \text{ кДж/моль}$$

В ходе реакции выделилось 494,2 кДж теплоты, а при сгорании 1 моль этанола выделяется 1235,4 кДж теплоты. Исходя из этого несложно определить, что в реакцию вступило 0,4 моль этанола и 1,2 моль кислорода.

Рассчитаем количество оставшегося кислорода с помощью уравнения Менделеева-Клапейрона:

$$p = \rho g h = 6439 \text{ кг/м}^3 \cdot 9,81 \text{ м/с}^2 \cdot 1,603 \text{ м} = 101256 \text{ Па}$$

$$n_{\text{ост}}(\text{O}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{101256 \text{ Па} \cdot 0,0197 \text{ м}^3}{8,314 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль} \cdot 300\text{К}} = 0,8 \text{ моль}$$

Значит, в исходной смеси содержалось 0,4 моль этанола и 2,0 моль кислорода:

$$\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + m(\text{O}_2)} = \frac{0,4 \text{ моль} \cdot 46 \text{ г/моль}}{0,4 \text{ моль} \cdot 46 \text{ г/моль} + 2,0 \text{ моль} \cdot 32 \text{ г/моль}} =$$

$$= 0,2233 \text{ (22,33\%)}$$

$$\omega(O_2) = 1 - \omega(C_2H_5OH) = 1 - 0,2233 = 0,7767 \text{ (77,67\%)}$$

Рассчитаем, скольким мм.ст. **X** эквивалентно давление, создаваемое 1 мм ртутного столба:

$$p = \rho(X) \cdot g \cdot h(X) = \rho(Hg) \cdot g \cdot h(Hg)$$

$$h(X) = \frac{\rho(Hg) \cdot g \cdot h(Hg)}{\rho(X) \cdot g} = \frac{13546 \text{ кг/м}^3}{6439 \text{ кг/м}^3} \cdot 1 \text{ мм} = 2,1 \text{ м}$$

Критерии оценивания:

- | | |
|--|------------|
| 1. Правильное обоснование, почему X – это не ртуть | 3 балла |
| 2. Расчёт плотности сплава X | 4 балла |
| 3. Уравнение реакции сгорания этанола | 2 балла |
| Расчёт теплового эффекта реакции сгорания этанола | 2 балла |
| Определение массовых долей веществ в исходной смеси | по 3 балла |
| 4. Расчёт давления в мм.ст. X , эквивалентного 1 мм.рт.ст | 3 балла |

Итого

20 баллов

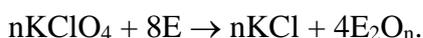
Задача 6

Из всех простых газообразных веществ только хлор взаимодействует со щелочами. В горячих растворах он диспропорционирует на хлорид и хлорат. Термически неустоек хлорат. Отсюда очевидно, что **A** - хлор, **B** - хлорат калия, **C** - хлорид калия. При нагревании хлоратов возможно два пути их разложения: с образованием хлорида калия (**C**) и кислорода, либо хлорида и перхлората калия. Если образуется кислород, то при окислении вещества **E** должно образоваться 2 оксида, что не удовлетворяет условию задачи.

Следовательно, **D** - перхлорат калия. Его взаимодействие с простым веществом **E** дает оксид **F** и хлорид калия.

К образованию того же оксида **F** приводит окисление **E** избытком кислорода.

Составим схему реакции окисления **E** перхлоратом калия, обозначив степень окисления **E** за *n*:



По условию:

$$\frac{m(KClO_4)}{m(E_2O_n)} = \frac{138,5 \cdot n}{4 \cdot n(2 \cdot M(E) + 16 \cdot n)} = \frac{50}{41}$$

Решая это уравнение для $n = 1$, получим $M(E) = 6,2$ г/моль, что не соответствует ни одному элементу. При $n = 5$ молярная масса $M(E) = 31$ г/моль, что соответствует фосфору.

Таким образом, **Е** - фосфор, **Ф** - оксид фосфора (V), **Ж** - пентахлорид фосфора, который в избытке воды необратимо гидролизуеться с образованием двух кислот: **Г** - фосфорной и **Н** - соляной.

A	B	C	D	E	F	G	H	I
Cl ₂	KClO ₃	KCl	KClO ₄	P	P ₂ O ₅	H ₃ PO ₄	HCl	PCl ₅

Уравнения реакций:

- $3\text{Cl}_2 + 6\text{KOH} = \text{KClO}_3 + 5\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$;
- $4\text{KClO}_3 = 3\text{KClO}_4 + \text{KCl}$;
- $5\text{KClO}_4 + 8\text{P} = 5\text{KCl} + 4\text{P}_2\text{O}_5$;
- $4\text{P} + 5\text{O}_2 = 2\text{P}_2\text{O}_5$;
- $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$;
- $\text{PCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{HCl}$
- $2\text{P} + 5\text{Cl}_2 = 2\text{PCl}_5$;

Критерии оценивания:

- | | |
|--|------------|
| 1. Вещества А, С, Е, F, I | по 1 баллу |
| 2. Вещества В, D, G, H | по 2 балла |
| 3. Написание уравнений реакций с верными коэффициентами
(за неверные коэффициенты штраф в 0,5 балла в каждой реакции) | по 1 баллу |

Итого

20 баллов