

**Критерии и ключи проверки муниципального этапа
всероссийской олимпиады школьников в Республике Карелия
в 2023-2024 учебном году
по химии**

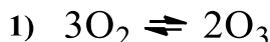
11-й класс

КОЛИЧЕСТВО БАЛЛОВ – 44 балла

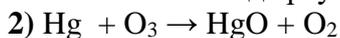
1. В 1785 г. голландский химик Мартин ван Марум установил, что воздух под действием электрического разряда изменяется, у него появляется специфический запах и он «приобретает способность лишать ртуть ее блеска», Это наблюдение пригодилось в 1840 г. немецкому химику Кристиану Шёнбейну. Он повторил опыты ван Марума и обнаружил, что после электрического разряда воздух вызывает появление фиолетовой окраски у раствора $MnSO_4$ (подберите коэффициенты с помощью электронного баланса), а бесцветный раствор KI делает коричневым. Шёнбейн назвал полученный с помощью электричества воздух греческим словом, означающим «пахучий». При этом во всех реакциях наблюдается выделение бесцветного газа. Какое вещество образовалось в опытах ван Марума и Шёнбейна? Запишите уравнения всех реакций

Решение:

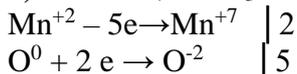
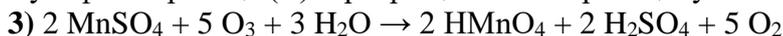
Из воздуха под действием электрического разряда получают озон:



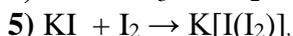
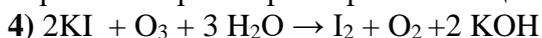
Озон по-гречески значит «пахучий». Под действием озона на поверхности ртути появляются тонкий слой оксида ртути HgO :



Сульфат марганца (II) превращается в марганцовую кислоту $HMnO_4$:



Из раствора йодида калия озон выделяет иод, который реагирует с иодидом калия и окрашивает раствор в коричневый цвет:



Критерии ответа:

1. Указано получение озона (1 балл)
2. Записаны все уравнения реакций – 6 баллов (1 балл за каждое уравнение, запись электронного баланса в уравнении реакции (3) – 1 балл).

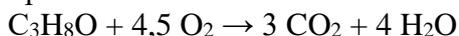
Итого: 7 баллов

2. Смесь пропанола и пропионовой кислоты сожгли, при этом выделилось 621 кДж теплоты. Объем кислорода, израсходованного на сгорание, в 1,4 раза больше объема полученного углекислого газа, а масса трубки с оксидом фосфора (V) после пропускания через нее продуктов сгорания увеличилась на 22,18 г. Вычислите, какое количество теплоты выделится при сгорании 1 моль пропанола, если известно, что при сгорании 1 г пропионовой кислоты выделяется 20,62 кДж теплоты.

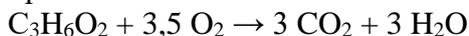
Решение:

Уравнения реакций горения:

пропанола:



пропионовой кислоты:



Пусть $n(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) = x$ моль, $n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2) = y$ моль

По условию:

$$\frac{V(\text{O}_2)}{V(\text{CO}_2)} = 1,4,$$

а увеличение массы трубки происходит за счет поглощения паров воды

Исходя из реакций горения, получаем соотношения:

$$\frac{4,5x + 3,5y}{3x + 3y} = 1,4$$

масса воды – 22,18 г, $n(\text{H}_2\text{O}) = 22,18/18 = 1,232$ моль:

$$4x + 3y = 1,232$$

Решая систему уравнений, находим:

$$n(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) = 0,2333 \text{ моль}, n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2) = 0,1 \text{ моль}$$

Известно, что при сгорании 1 г пропионовой кислоты выделяется 20,62 кДж,

соответственно $n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2) = 1/74 = 0,0135$ моль.

Тогда при сгорании 0,1 моль, $Q = 0,1 \cdot 20,62/0,0135 = 152,74$ кДж,

При сгорании 2-х веществ всего выделяется 621 кДж, тогда при сгорании спирта выделяется

$$Q = 621 - 152,74 = 468,28 \text{ кДж, т.е. при сгорании } 0,233 \text{ моль спирта.}$$

Рассчитаем количество теплоты, выделяющееся при сгорании 1 моль спирта

$$Q = 468,28 \cdot 1/0,233 = 2010 \text{ кДж.}$$

Критерии ответа:

1. Составлены уравнения реакций горения – 1 балла (0,5 балла за каждое уравнение)
2. Выражено соотношение между углекислым газом и кислородом – 2 балла.
3. Составлена система уравнений и найдены количества кислоты и спирта – 2 балла.
4. Рассчитано количество теплоты, выделяющееся при сгорании 1 моль спирта – 2 балла.

Итого: 7 баллов

3. Какой объем подкисленного раствора перманганата калия с концентрацией 0,05 моль/л может обесцветить смесь оксида углерода (IV) и оксида серы (IV), в которой на два атома серы приходится девять атомов кислорода, а число атомов углерода в 2 раза меньше числа Авогадро?

Решение:

Пусть $n(\text{CO}_2) = x$ моль, $n(\text{SO}_2) = y$ моль.

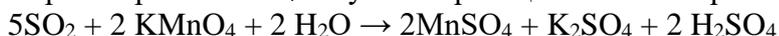
По условию $n(\text{C})$ в 2 раза меньше числа Авогадро, т.е. $n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = 0,5$ моль

$$n(\text{S}) = y \text{ моль}, n(\text{O}) = 2x + 2y \text{ моль.}$$

$$n(\text{S})/n(\text{O}) = y/(2x + 2y) = 2/9.$$

Зная, что $n(\text{CO}_2) = 0,5$ моль, рассчитываем $n(\text{SO}_2) = 0,4$ моль.

С раствором KMnO_4 вступает в реакцию только сернистый газ:



Рассчитываем $n \text{KMnO}_4 = 2 \cdot 0,4/5 = 0,16$ моль

$$V \text{ раствора} = 0,16/0,05 = 3,2 \text{ л}$$

Критерии ответа:

1. Рассчитаны количества вещества CO_2 и SO_2 – 3 балла (1 балл – расчет CO_2 по числу Авогадро, составлено соотношение – 1 балл, расчет – 1 балл).
2. Составлено уравнение реакции – 1 балл.
3. Расчет количества перманганата калия – 1 балл.
4. Вычислен объем раствора – 1 балл.

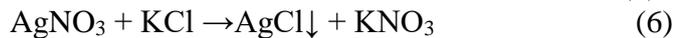
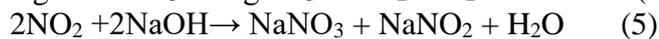
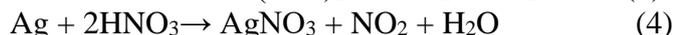
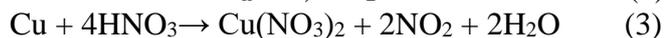
Итого: 6 баллов

4. Смесь массой 64.8 г, содержащую цинк, серебро, медь и неизвестный металл, обработали избытком раствора гидроксида натрия и получили 4.48 л газа (н.у.). Не растворившийся в щелочи остаток обработали соляной кислотой, при этом также выделилось 4.48 л газа (н. у.). Последующее нагревание твердого остатка с концентрированной азотной кислотой привело к его полному растворению, для поглощения, выделившегося при этом бурого газа, потребовалось 800 мл раствора NaOH ($c=0,1$ моль/л). При добавлении к полученному азотнокислому раствору избытка раствора хлорида калия выпало 28.7 г осадка. Определите металл, найдите массовые доли компонентов исходной смеси. (Ag (Cu) принять за 63,5)

Решение:

По условию задачи в щелочи растворяется цинк, неизвестный металл в соляной кислоте, а азотной кислоте растворяются серебро и медь.

Уравнения реакций в соответствии с условиями задачи:



Расчеты:

$$n(\text{AgCl}) = 28,7 / 143,5 = 0,2 \text{ моль}$$

по уравнению реакции (6):

$$n(\text{AgCl}) = n(\text{AgNO}_3) = 0,2 \text{ моль}$$

$$n(\text{NaOH}) = 0,8 \cdot 1 = 0,8 \text{ моль}$$

по уравнению реакции (5):

$$n(\text{NO}_2) = n(\text{NaOH}) = 0,8 \text{ моль}$$

по уравнению реакции (4):

$$n(\text{NO}_2) = n(\text{AgNO}_3) = n(\text{Ag}) = 0,2 \text{ моль}$$

$$n(\text{NO}_2) \text{ в реакции (3)} = 0,8 - 0,2 = 0,6 \text{ моль}$$

по уравнению реакции (3):

$$n(\text{Cu}) = n(\text{NO}_2) / 2 = 0,6 / 2 = 0,3 \text{ моль.}$$

$n(\text{H}_2)$ в реакции (1):

$$n(\text{H}_2) = 4,48 / 22,4 = 0,2 \text{ моль}$$

по уравнению реакции (1):

$$n(\text{Zn}) = n(\text{H}_2) = 0,2 \text{ моль.}$$

Массы металлов и доли металлов в смеси:

$$m(\text{Zn})=65 \cdot 0,2=13 \text{ г } (\omega=13/64,8= 0,201 \text{ или } 20,1 \%)$$

$$m(\text{Cu})= 63,5 \cdot 0,3=19,05 \text{ г } (\omega=19,05/64,8= 0,294 \text{ или } 29,4 \%)$$

$$m(\text{Ag})= 108 \cdot 0,2=21,6 \text{ г } (\omega=21,6/64,8= 0,333 \text{ или } 33,3 \%)$$

масса неизвестного металла:

$$m(\text{M})= 64,8 - (13+19,05+21,6)=11,15 \text{ г } (\omega=11,15/64,8= 0,172 \text{ или } 17,2 \%)$$

подбор неизвестного металла:

$n(\text{H}_2)$ в реакции (2):

$$n(\text{H}_2)=4,48/22,4=0,2 \text{ моль}$$

по уравнению реакции (2):

$$n\text{M}=0,2/0,5n=0,4 n$$

$$M(\text{M})=m/n=11,15/0,4n=27,875n, \text{ где } n - \text{ степень окисления металла}$$

Простым подбором получаем для $n=2$, $M = 55,75 \text{ г/моль}$ – железо

(Если $n=1$, близко к атомной массе Al, но для Al нехарактерна степень окисления +1,

$n=3$, $M=83,8 \text{ г/моль}$, $n=4$, $M=111,5 \text{ г/моль}$ – не подходят).

Критерии ответа:

1. Записаны все уравнения реакций – 6 баллов (1 балл за уравнение).
2. В соответствии с условиями задачи выполнены расчеты масс Zn, Ag и Cu – 3 балла (1 балл за расчет по каждый металл).
3. Найдена масса и подобран неизвестный металл – 2 балла.
4. Рассчитаны массовые доли каждого металла – 1 балл (по 0,25 за каждый металл)

Итого: 12 баллов

5. При сгорании ароматического кислородсодержащего вещества «А» образовалась смесь диоксида углерода и паров воды, имеющая плотность 1г/л при давлении 101,3 кПа и температуре 150С (газовую постоянную принять равной $R=8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$). Вещество «А» реагирует с раствором гидрокарбоната натрия и окисляется при нагревании подкисленным раствором перманганата калия с выделением оксида углерода (IV). При обработке «А» нитрующей смесью образуется только одно нитропроизводное. Установите возможную структурную формулу вещества «А» и напишите уравнения перечисленных реакций.

Запишем уравнение реакции горения в общей виде:



Газовая смесь состоит из состоящей из CO_2 и паров воды

Молярную массу смеси находим по уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$pV = \frac{nRT}{M}$$

Учитываем, что плотность определяется, как $\rho=m/V$ и выражаем молярную массу (M):

$$M = \frac{\rho RT}{p}$$

Подставляя величины из условия задачи, определяем молярную массу смеси:

$$M = \frac{1 \cdot 8,314 \cdot 423}{101,3} = 34,7 \text{ г/моль}$$

Составляем выражение для молярной массы смеси:

$$M = \frac{M(\text{CO}_2) \cdot n(\text{CO}_2) + M(\text{H}_2\text{O}) \cdot n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{CO}_2) + n(\text{H}_2\text{O})}$$

$n(\text{CO}_2) = x$ моль, $n(\text{H}_2\text{O}) = 0,5y$ моль.

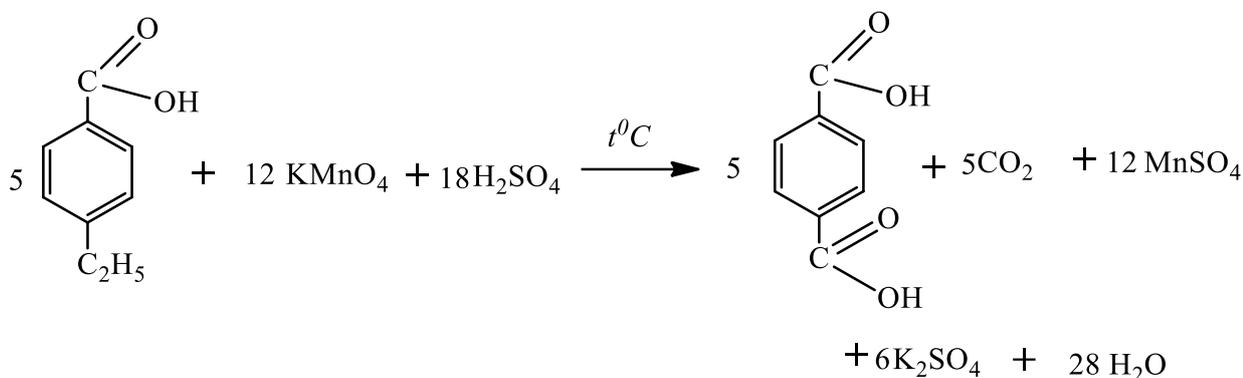
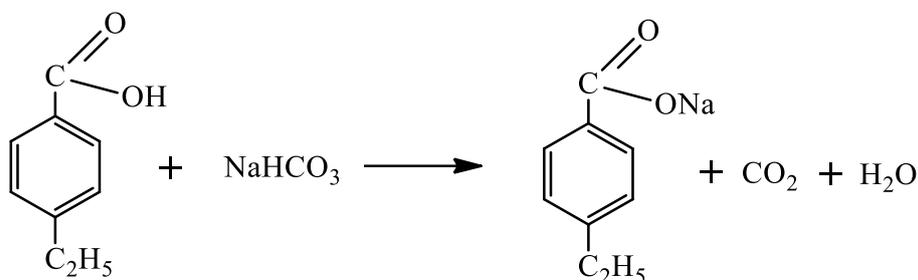
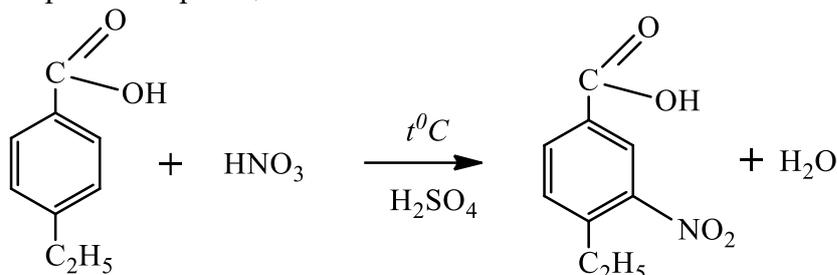
$$\frac{44 \cdot x + 18 \cdot 0,5y}{x + 0,5y} = 34,7$$

Откуда получаем соотношение $x:y=1:1,11=9:10$

Формула – $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_z$

В соединении присутствует карбоксильная группа (реагирует с гидрокарбонатом натрия), тогда второй заместитель – радикал этил (окисляется с выделением углекислого газа). В соответствии с правилами ориентации, возможный вариант – 4-этилбензойная кислота.

Уравнения реакций:



Критерии ответа:

1. Составлено уравнение реакции горения – 1 балл.
2. Вычислена молярная масса смеси – 2 балла.
3. Составлено выражение для молярной массы смеси и вычислено соотношение атомов – 2 балла
4. Составлена предварительная формула – 1 балл
5. С учетом всех условий определена возможная структурная формула вещества (с пояснениями) – 2 балла.
6. Записаны уравнения реакций – 4 балла (нитрование и нейтрализация по 1 баллу, ОВР – 2 балла)

Итого: 12 баллов