

**Муниципальный этап Всероссийской олимпиады школьников
по химии
2024 -2025 учебный год
11 класс
Максимальный балл – 100 баллов**

Задание 11.1.

Один из методов определения эмпирической формулы органического соединения заключается в проведении полного сгорания образца и анализе полученной смеси продуктов. Результат горения органических веществ в кислороде зависит от условий, в которых это происходит. Когда имеется избыток кислорода, образуются диоксид углерода и вода; но, если кислород находится в недостатке результатом реакции кроме вышеперечисленных соединений может быть углерод и оксид углерода (II).

Образец твердого органического вещества А массой 4,7 г был помещен в предварительно вакуумированный сосуд емкостью 2,00 л. В сосуд добавляли кислород до достижения давления 390,4 кПа при 25°C. После воспламенения был получен твердый остаток черного цвета массой 0,240 г. Кроме того, образовалось 11,0 г углекислого газа и 2,70 г воды, и было доказано, что весь кислород был израсходован.

Вопросы.

1. Как Вы считаете, сгорание происходило при избытке или недостатке кислорода? Определите продукты сгорания.
2. Проведите соответствующие расчеты и найдите молекулярную формулу А. Давлением водяного пара и объемом твердых частиц можно пренебречь.
3. Определите структурную формулу А, если известно, что данное соединение реагирует со щелочами и не вступает в реакции с галогеноводородами. Приведите название данного соединения.
4. Напишите не менее 4-х принципиально разных уравнений реакций, которые характеризуют свойства данного соединения

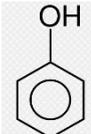
Примечание

Уравнение Менделеева- Клапейрона: $PV = nRT$,

где P – давление (кПа), V – объем (л), n – количество моль, R= 8,31 Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная, T – температура в градусах Кельвина ($T^{\circ}K = t^{\circ}C + 273,15$)

Критерии оценивания

Содержание правильного ответа	Балл
1. Так как, в результате реакции образовалось твердое вещество черного цвета (а это может быть только свободный углерод), предполагаем, что кислород был в недостатке, следовательно, продуктами сгорания является углекислый газ, вода, углерод, оксид углерода(II).	1 балл
2. Рассчитано количество и масса кислорода, использованного для сгорания $n(O_2) = PV/RT = (390,4 \cdot 2)/(8,314 \cdot 298,15) = 0,315$ моль $m(O_2) = 0,315 \cdot 32 = 10,06$ г	4 балла
3. Массы углерода, воды и углекислого газа нам известны. Для решения задачи необходимо найти массу СО. По закону сохранения массы $m(CO) = m(A) + m(O_2) - m(C) - m(CO_2) - m(H_2O)$ $m(CO) = 14,76 - 0,24 - 11,0 - 2,7 = 0,82$ г	4 балла

Содержание правильного ответа	Балл
$n(\text{CO}) = 0,82 / (12 + 16) = 0,03$ моль	
4. Найденны количества моль всех элементов $n(\text{C}) = 0,24 / 12 = 0,02$ моль $n(\text{CO}_2) = 11 / 44 = 0,25$ моль $n(\text{C})_{\text{в А}} = n(\text{C}) + n(\text{CO}) + n(\text{CO}_2) = 0,02 + 0,03 + 0,25 = 0,3$ моль; $m(\text{C}) = 3,6$ г $n(\text{H}_2\text{O}) = 2,7 / 2 \cdot 1 + 16 = 0,15$ моль; $n(\text{H}) = 2 \cdot n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 0,15 = 0,3$ моль $m(\text{O}) = 4,7 - 3,6 - 0,3 = 0,8$ г; $n(\text{O}) = 0,8 / 16 = 0,05$ моль	4 балла
5. Определена молекулярная формула $n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = 0,3 : 0,3 : 0,05 = 6:6:1$ $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	2 балла
6. Представлена структурная формула и дано название соединения: фенол 	1 балл
7. Приведены 4 уравнения реакций 1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{KOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OK} + \text{H}_2\text{O}$ 2) $2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 2\text{K} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OK} + \text{H}_2\uparrow$ 3) $3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{FeCl}_3 \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{Fe} + 3\text{HCl}$ 4) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 3\text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OH} + 3\text{HBr}$	4 балла
ИТОГО	20 баллов

Задание 11-2

В соответствии с молекулярно-кинетической теорией длина свободного пробега молекулы в газе между двумя столкновениями l определяется числом молекул в единице объема n и диаметром молекулы d : $l = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$.

Для кислорода при нормальных условиях $l = 6,3 \cdot 10^{-6}$ см.

В 1865 году немецкий ученый Лошмидт, обратив внимание на несжимаемость жидкостей, предположил, что это связано с плотной упаковкой молекул в жидкости, то есть количество молекул в единице объема жидкости равно: $n_L = \frac{1}{d^3}$, а отношение

плотности газа к плотности жидкости равно: $\rho_{\text{gas}} / \rho_L = nd^3$.

Воспользовавшись этими формулами, Лошмидт впервые оценил размеры молекул и их количество в 1 см^3 — число Лошмидта.

Вопросы.

- Зная, что плотность газообразного кислорода при нормальных условиях составляет $1,43 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$, а жидкого кислорода при температуре кипения $1,14 \text{ г/см}^3$, определите диаметр молекулы кислорода.
- Выведите формулы для определения числа молекул кислорода:
 - через формулу для определения длины свободного пробега молекулы;
 - через формулы для соотношения плотностей.
- Определите число молекул кислорода в 1 см^3 , используя выведенные Вами формулы.
- Какое количество моль кислорода содержится при н.у. в 1 см^3 ?
- Какой объем (в см^3) займет данное количество при $t = 20^\circ\text{C}$ и давлении 2 атм.
- В литературе приводятся данные о постоянной Лошмидта для идеального газа: число молекул (или атомов в случае атомарного газа) в 1 см^3 вещества, находящегося в состоянии идеального газа при нормальных условиях. Найдите данное число,

используя значения молярного объема идеального газа при нормальных условиях и число Авогадро

Примечания.

1. Нормальные условия: давление 101325 Па (1 атм) и температура 273,15 К (0°C).
2. Число Авогадро: $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$

Критерии оценивания

Содержание правильного ответа	Балл
1. Перемножив формулы для длины свободного пробега и отношения плотностей газа и жидкости, получаем: $l \frac{\rho}{\rho_l} = \frac{nd^3}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$ или $d = \sqrt{2}\pi \frac{\rho}{\rho_l} l$.	6 баллов
2. Находим диаметр молекул кислорода: $d = 1,414 \cdot 3,14 \cdot 6,3 \cdot 10^{-6} \cdot (1,43 \cdot 10^{-3}/1,14) = 3,508 \cdot 10^{-8}$ см	
3. Выведены формулы для числа молекул кислорода в 1 см ³ . $n = \frac{\rho}{\rho_l d^3}$ или $n = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 l}$	8 баллов
4. Рассчитано число молекул кислорода в 1 см ³ (по любой формуле) $N = (1,43 \cdot 10^{-3}/1,14)/(3,508 \cdot 10^{-8})^3 = 2,905 \cdot 10^{19}$	1 балл
5. Рассчитано количество моль кислорода $n = N/N_A = 2,905 \cdot 10^{19}/6,02 \cdot 10^{23} = 4,83 \cdot 10^{-5}$ моль	2 балла
6. Рассчитан объем, который займет данное количество при $t = 20^{\circ}\text{C}$ и давлении 2 атм Из уравнения Менделеева – Клапейрона: $V = nRT/P$ $V = (4,83 \cdot 10^{-5} \cdot 8,31 \cdot 293,15)/202 = 5,825 \cdot 10^{-4}$ л = 0,5825 см ³	2 балла
7. Рассчитано число молекул идеального газа в 1 см ³ находящегося в при нормальных условиях $N = (6,02 \cdot 10^{23})/(22,4 \cdot 10^3) = 2,688 \cdot 10^{19}$	1 балл
ИТОГО	20 баллов

Задание 11.3. (максимум 20 баллов)

Серная кислота является сильной двухосновной кислотой и диссоциирует в водном растворе по двум ступеням, причём по первой ступени как сильная кислота с $\alpha_1 = 100\%$, а по второй ступени как кислота средней силы с константой диссоциации $K_{a2} = 0,0112$.

Вопросы

1. Определите молярную концентрацию H_2SO_4 в растворе, рН которого равен 1,5, если степень её диссоциации по второй ступени $\alpha_2 = 26,2\%$.
2. Какова массовая концентрация H_2SO_4 в данном растворе в % (плотность раствора $\rho = 1,015$ г/см³)?
3. Запишите уравнения диссоциации серной кислоты по 2-м ступеням.

Примечание

1. $K_{a2} = [\text{H}^+] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HSO}_4^-]$
2. $\alpha_2 = \Delta C(\text{HSO}_4^-)/C^0(\text{HSO}_4^-)$, где $C^0(\text{HSO}_4^-)$ – молярная концентрация гидросульфат аниона, образовавшаяся в результате диссоциации серной кислоты по первой ступени
3. $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$

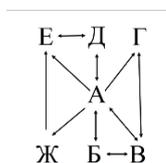
Критерии оценивания

Содержание правильного ответа	Балл
Уравнения ступенчатой диссоциации: $H_2SO_4 \leftrightarrow H^+ + HSO_4^-$ $HSO_4^- \leftrightarrow H^+ + SO_4^{2-}$	2
$pH = -\lg[H^+]$ $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-1,5} = 0,0316 \text{ моль/л}$	4
<p>Пусть молярная концентрация H_2SO_4 в растворе x (моль/л), тогда в результате первой ступени диссоциации она полностью продиссоциирует и образуются $\Delta C(H^+)_1 = x$ (моль/л) и $\Delta C(HSO_4^-)_1 = C^0(HSO_4^-) = x$ (моль/л). HSO_4^- диссоциирует по второй ступени частично, при этом</p> $\Delta C(H^+)_2 = \Delta C(HSO_4^-)_2 = \alpha_2 \cdot x = 0,262 \cdot x.$ $[H^+] = \Delta C(H^+)_1 + \Delta C(H^+)_2$ $0,0316 = x + 0,262x$ $x = 0,025 \text{ моль/л}$ <p>ИЛИ</p> $K_{a2} = (0,0316 \cdot (0,0316 - x)) / (x - (0,0316 - x)) = 0,0112$ $0,0112 = (0,001 - 0,0316x) / (2x - 0,0316)$ $x = 0,025 \text{ моль/л}$	10
$m_{p-ра} = V_{p-ра} \cdot \rho_{p-ра} \frac{\Gamma}{L}$ $m_{в-ва} = x \cdot V_{p-ра} \cdot M(H_2SO_4)$ $w_{H_2SO_4} = \frac{m_{в-ва}}{m_{p-ра}} \cdot 100\% = \frac{x \cdot V_{p-ра} \cdot M(H_2SO_4)}{V_{p-ра} \cdot \rho_{p-ра}} \cdot 100\%$ $= 0,025 \cdot \frac{98}{1015} \cdot 100\% = 0,24\%$	4
ИТОГО	20 баллов

Внимание! Задачи могут быть решены разными способами. Не следует снижать оценку, если задача решена оригинальным способом

Задание 11-4

Перед Вами представлена схема превращений вещества А.



- Известно, что газ А является фитогормоном и влияет на созревание плодов.
- Соединения Г и Ж имеют одинаковый состав ($w(O) = 36,36\%$) и образуются при взаимодействии газа А с кислородом.
- Соединение Е ($w(O) = 51,61\%$) также образуется при окислении А.
- Соединения Б и Д содержат хлор. Причем в соединении Д массовая доля хлора в 1,3 раза больше, чем в Б.

Вопросы.

- Определите вещества А – Ж. Приведите их названия. Выводы подтвердите расчетами.

2. Напишите все уравнения реакций, обозначенные стрелками.
 3. Укажите условия получения веществ Г и Ж.

Критерии оценивания

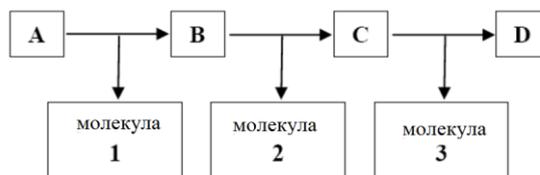
Содержание правильного ответа	Балл
1. Определены вещества А - C ₂ H ₄ (этилен); Б - C ₂ H ₅ Cl (хлорэтан); В - C ₂ H ₅ OH (этанол); Г – CH ₃ COH (этаналь); Д - C ₂ H ₄ Cl ₂ (дихлорэтан); Е - C ₂ H ₄ (OH) ₂ (этиленгликоль, этандиол); Ж – CH ₂ OCH ₂ (этиленэпоксид, оксид этилена)	7 баллов
2. Проведены подтверждающие расчеты (<i>любым способом</i>). <i>Пример</i> Рассчитываем молярную массу Г и Ж $16x/(R + 16x) = 0,3636$ $10,1824x = 0,3636R$ Учитывая способы получения Г и Ж из А, наиболее вероятным является ответ при $x = 1$, $M(Г) = M(Ж) = 44$ г/моль, следовательно, формула Г и Ж – C ₂ H ₄ O одно из этих веществ – этаналь, второе – этиленэпоксид Таким образом, вероятней всего, что А - C ₂ H ₄ (этилен)	4 балла
3. Если массовая доля хлора в соединении Б, меньше, чем в Д, предполагаем, что Б – хлорэтан, $w(Cl) = 35,5/(24 + 5 + 35,5) = 0,550$ Д – дихлорэтан, $w(Cl) = 71/(24 + 4 + 71) = 0,717$ 0,717/0,550 = 1,3	
4. Если массовая доля кислорода в соединении Е = 0,5161, и оно образуется окислением этилена, предполагаем, что это этиленгликоль $32/(24 + 4 + 17 \cdot 2) = 0,5161$	
5. Записаны все уравнения реакций А → Б C ₂ H ₄ + HCl = C ₂ H ₅ Cl (1) Б → А C ₂ H ₅ Cl + KOH _(спирт) = C ₂ H ₄ + KCl + H ₂ O (2) А → В C ₂ H ₄ + H ₂ O = C ₂ H ₅ OH (3) В → А C ₂ H ₅ OH = C ₂ H ₄ + H ₂ O (t ⁰ C, H ₂ SO ₄) (4) А → Г C ₂ H ₄ + O ₂ = CH ₃ COH (катализатор – PdCl ₂ /CuCl ₂) (5) А → Д C ₂ H ₄ + Cl ₂ = C ₂ H ₄ Cl ₂ (6) Д → А C ₂ H ₄ Cl ₂ + Zn = ZnCl ₂ + C ₂ H ₄ (7) А → Е 3C ₂ H ₄ + 2KMnO ₄ + 4H ₂ O = 3C ₂ H ₄ (OH) ₂ + 2MnO ₂ + 2KOH (8) А → Ж C ₂ H ₄ + O ₂ = CH ₂ OCH ₂ (катализатор – Ag) (9) Б → В C ₂ H ₅ Cl + KOH _(водн) = C ₂ H ₅ OH + KCl (10) В → Б C ₂ H ₅ OH + HCl = C ₂ H ₅ Cl + H ₂ O (11) В → Г C ₂ H ₅ OH + CuO = CH ₃ COH + Cu + H ₂ O (12) Г → В CH ₃ COH + H ₂ = C ₂ H ₅ OH (13) Д → Е C ₂ H ₄ Cl ₂ + 2KOH _(водн) = C ₂ H ₄ (OH) ₂ + 2KCl (14) Е → Д C ₂ H ₄ (OH) ₂ + 2HCl = C ₂ H ₄ Cl ₂ + 2H ₂ O (15) Ж → Е CH ₂ OCH ₂ + H ₂ O = C ₂ H ₄ (OH) ₂ (16)	8 баллов
6. Указаны условия окисления этилена кислородом	1 балл
ИТОГО	20 баллов

Внимание! Задачи могут быть решены разными способами. Не следует снижать оценку, если задача решена оригинальным способом

Задание 11-5 (мысленный эксперимент)

Опыт 1

Термогравиметрический анализ включает измерение массы образца при нагревании. Соединение А разлагается при повышении температуры с образованием ряда соединений В, С и D, каждое из которых содержит кальций. На каждой стадии также выделяется небольшая молекула (обозначенная молекулами 1, 2 и 3 соответственно), что приводит к уменьшению массы каждого последующего соединения.



Масса каждого соединения, выраженная в процентах от первоначальной массы вещества А, указана в таблице ниже.

Соединение	Процент оставшегося от первоначальной массы А
А	100,0
В	87,67
С	68,50
Д	38,38

Газ, выделившийся при нагревании вещества С, пропустили через известковую воду, в результате выпал осадок, который растворился при дальнейшем пропускании газа.

Вопросы.

1. Определить все соединения, представленные на схеме, привести названия и формулы данных соединений.
2. Представить необходимые расчеты.
3. Написать уравнения всех реакций.

Опыт 2

1,946 г дигидрата щавелевой кислоты растворили в воде и довели объем раствора до 250,0 мл в мерной колбе. Для полной нейтрализации на 20,00 мл раствора щавелевой кислоты, указанного выше, требуется 18,57 мл раствора гидроксида натрия.

Вопросы

1. Определить концентрацию гидроксида натрия (моль/л)
2. Привести уравнение реакции

Критерии оценивания

Содержание правильного ответа	Балл
Опыт 1	
1. Взаимодействие газа, выделившегося при нагревании С, с известковой водой указывает на то, что молекула 3 - это углекислый газ – CO ₂	1 балл
2. Используя данные о потере массы, рассчитываем молярные массы веществ С и Д. $M(D) = 44 / (68,50 - 38,38) \cdot 38,8 = 56,01$ г/моль	3 балла

Содержание правильного ответа	Балл
$M(C) = 44 / (68,50 - 38,38) \cdot 68,5 = 100,07$ г/моль Так как, и С и Д содержат кальций, следовательно, в соединении Д кроме кальция есть кислород ($56 - 40 = 16$) Д – CaO С – CaCO ₃ Молекула 3 - CO ₂	
3. Рассчитываем молярную массу молекулы В $M(B) = (100 / 68,50) \cdot 87,67 = 128,0$ г/моль $M(\text{молекулы } 2) = 128 - 100 = 28$ г/моль Молекула 2 – CO (оксид углерода (II)) Соединение В имеет формулу CaC ₂ O ₄ и при нагревании отщепляет CaCO ₃ В – (COO) ₂ Ca – оксалат кальция	2 балла
4. Определяем молярную массу соединения А $M(A) = (128 / 87,67) \cdot 100 = 146$ г/моль $M(A) - M(B) = 146 - 128 = 18$ г/моль Молекула 1 – H ₂ O А - (COO) ₂ Ca·H ₂ O – гидрат оксалата кальция	2 балла
5. Приведены уравнения реакций $\text{CO}_2 + \text{Ca(OH)}_2 = \text{CaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(HCO}_3)_2$ $(\text{COO})_2\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{COO})_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ $(\text{COO})_2\text{Ca} \rightarrow \text{CO} + \text{CaCO}_3$ $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	5 баллов
Опыт 2	
1. Представлено уравнение реакции $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1 балл
2. Определено количество моль щавелевой кислоты и её молярная концентрация $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1,946 / 126,068 = 0,01544$ моль $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,01544 / 0,2500 \text{ л} = 0,06174$ моль/л	2 балла
3. Определено количество моль гидроксида натрия $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,06174 \cdot 20,00 \text{ мл} = 1,235$ ммоль $n(\text{NaOH}) = 2 \cdot 1,235 \text{ ммоль} = 2,470$ ммоль	2 балла
4. Определена молярная концентрация гидроксида натрия $c(\text{NaOH}) = 2,470 \text{ ммоль} / 18,57 \text{ мл} = 0,1330$ моль/л	2 балла
ИТОГО	20 баллов