

Всероссийская олимпиада школьников по химии 2020-2021 уч.г.

Муниципальный этап

26 ноября 2020 г.

Вологодская область

10 класс

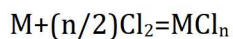
РЕШЕНИЯ И КРИТЕРИИ

(максимум 120 баллов – по 20 баллов за задачу)

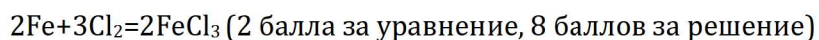
10-1 Некий металл сожгли в хлоре, при этом затрачено 13,44 л хлора (н.у.) и образовалось 64,94 г хлорида. Определите, про какой металл идёт речь. Какую массу диоксида марганца необходимо взять для получения указанного объёма хлора? Запишите соответствующие уравнения реакций.

Решение:

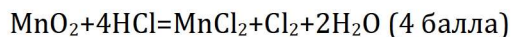
Запишем уравнение реакции горения металла в хлоре в общем виде, обозначая металл за М:



Количество хлора равно 13,44 л/22,4 л/моль=0,6 моль. Соответственно, молярная масса хлорида должна быть равна $64,94 \cdot (n/2) / 0,6 = 54,12n$ г/моль, а атомная масса металла $(54,12 - 35,5)n = 18,62n$. Видно, что при $n=3$ атомная масса равна 55,85, что соответствует железу Fe. Трёхвалентное железо существует и при сгорании железа в хлоре получается именно хлорид железа (III):



Ответим на второй вопрос задачи. Запишем уравнение реакции получения хлора с использованием диоксида марганца:

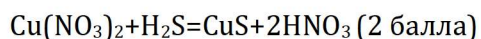
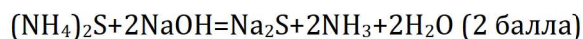
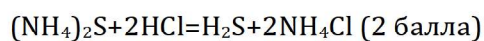


Видно, что $n(MnO_2) = n(Cl_2) = 0,6$ моль, то есть $m(MnO_2) = M(MnO_2) \cdot n(MnO_2) = 87 \cdot 0,6 = 52,2$ г (6 баллов за расчёт).

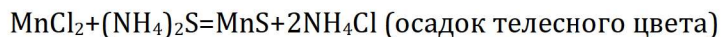
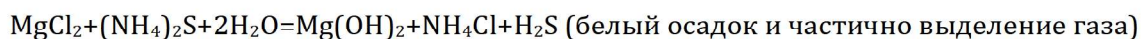
10-2 Водный раствор вещества А часто используется в аналитической химии для проведения качественных реакций на катионы. При добавлении к водному раствору А соляной кислоты выделяется газ Б, а в растворе остаётся соль В. Добавление раствора едкого натра к А приводит к выделению бесцветного газа Г, а в растворе остаётся соль Д. При пропускании газа Б через раствор $Cu(NO_3)_2$ выпадает чёрный осадок вещества Е. Известно, что молярные массы газов Б и Г соотносятся как 2 к 1, а сами они имеют резкий запах. Расшифруйте названия веществ и запишите уравнения реакций, упомянутых в задаче. Каким образом можно с помощью вещества А различить соли магния и марганца? Напишите соответствующие уравнения реакций и их признаки.

Решение:

А- $(NH_4)_2S$, Б – H_2S , В- NH_4Cl , Г- NH_3 , Д- Na_2S , Е- CuS (по 2 балла за вещество)



Соли магния и марганца можно отличить по цвету осадков, образующихся при добавлении к их растворам $(\text{NH}_4)_2\text{S}$:

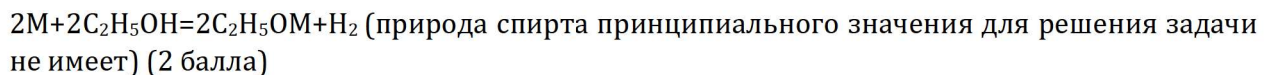
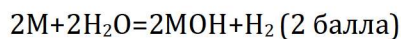


(2 балла за ответ на вопрос об обнаружении)

10-3 В водно-спиртовом растворе (96% спирта) полностью растворили кусочек щелочного металла. Масса раствора при этом увеличилась на 19 г и выделилось 5,6 л газа. Полученный раствор разбавили в 2 раза водой, после чего всю жидкость удалили и образовавшийся остаток просушили. К остатку добавили 156,8 г 25% ортофосфорной кислоты. Запишите уравнения реакций и определите качественный и количественный состав образовавшегося раствора.

Решение:

В водно-спиртовой смеси щелочной металл может реагировать и с водой и со спиртом, при этом более предпочтительна реакция с водой:



Отметим, что масса раствора и в той и в другой реакции будет изменяться за счёт включения щелочного металла за вычетом массы выделившегося водорода. 5,6 л газа соответствует $5,6/22,4=0,25$ моль H_2 , его масса составляет 0,5 г, а масса растворившегося металла таким образом составляет $19+0,5=19,5$ г. Молярная масса металла равна $19,5/0,5=39$ г/моль, что соответствует калию К. (4 балла)

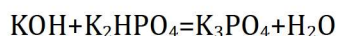
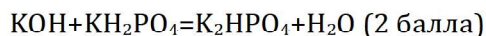
При разбавлении раствора водой в два раза образовавшийся алкоголь гидролизует



Таким образом, после испарения жидкостей в сухом остатке останется только КОН, массу которого можно рассчитать исходя из количества прореагировавшего калия: $0,5 \text{ моль} \cdot (39+16+1)=28 \text{ г}$

Количество фосфорной кислоты можно рассчитать как $0,25 \cdot 156,8/98=0,4$ моль

Взаимодействие КОН и H_3PO_4 может происходить по трём ступеням:



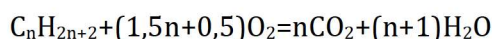
На первой стадии образуется 0,4 моль KH_2PO_4 и остаётся 0,1 моль избытка КОН, избыток КОН реагирует с KH_2PO_4 . Таким образом в системе остаётся 0,3 моль KH_2PO_4 и 0,1 моль K_2HPO_4 . (2 балла)

Рассчитаем массовые доли компонентов в образовавшемся растворе. Общая масса раствора составит $156,8 \text{ г} + 28 \text{ г} = 184,8 \text{ г}$ (сухой остаток КОН плюс масса раствора фосфорной кислоты). Массовая доля дигидрофосфата калия составляет $0,3 \cdot 136/184,8=0,22$, массовая доля гидрофосфата калия равна $0,1 \cdot 174/184,8=0,094$. Остальное составляет вода $1-0,22-0,094=0,686$. (4 балла)

10-4 Смесь из трёх изомерных алканов сожгли в кислороде. На 10 г смеси понадобилось 24,74 л кислорода (н.у.). Установите структурные формулы этих алканов, если известно, что для одного из них (**А**) возможно 5 различных изомерных хлорпроизводных, второго (**Б**) – 3, третьего (**В**) – 2. Кроме того, известно, что при обработке смеси всех хлорпроизводных **Б** спиртовым раствором щёлочи возможно образование не более одного органического продукта. Напишите соответствующие уравнения реакций.

Решение:

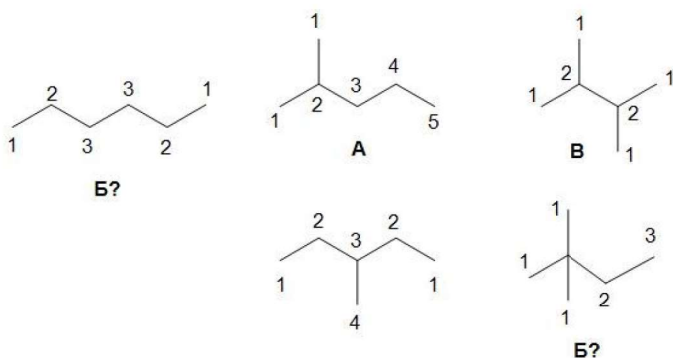
Общая формула алканов C_nH_{2n+2} . Запишем в общем виде уравнение сгорания алканов в кислороде:



Определим n из уравнения $24,74/22,4 = (1,5n + 0,5) \cdot 10 / (14n + 2)$, $n = 6$. Таким образом, искомым алкан – это гексан C_6H_{14} . (4 балла за определение состава алкана)



У гексана 5 изомеров. Изобразим все и отметим разные положения для галогенирования разными цифрами, одинаковые – одинаковыми:

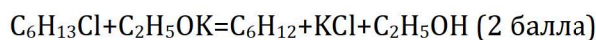


(по 4 балла за определение **А** и **В**)

А – 2-метилпентан

В – 2,3-диметилбутан

Определим какой из изомеров, имеющих по 3 монохлорпроизводных (обозначены «**Б?**»), подходит под условия задачи. При обработке спиртовым раствором щёлочи происходит отщепление HCl (дегидрохлорирование), при этом H отщепляется от соседнего атома углерода:




При отщеплении от производных линейного гексана возможно образование 5 изомеров гексена, при отщеплении от производных 2,2-диметилбутана только один. Таким образом, **Б** – это 2,2-диметилбутан (4 балла за определение **Б**).

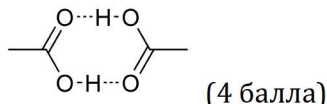
10-5 Известно, что уксусная кислота способна образовывать димеры в газовой фазе. В предварительно вакуумированный сосуд объёмом 260 мл поместили 0,54 г кислоты, после чего нагрели до $160^\circ C$ и дождались установления постоянного давления, которое составило 100 кПа. Приведите структурную формулу уксусной кислоты и её назовите её по номенклатуре. Изобразите структурную формулу димера кислоты и объясните в чём причина его образования. Рассчитайте массовую долю димера в установившейся равновесной смеси. Температура кипения уксусной кислоты $118^\circ C$. Универсальная газовая постоянная равна 8,314 Дж/моль*К.

Решение:

Уксусная кислота по номенклатуре называется этановой кислотой, её структурная формула

такова:  (4 балла)

Димер уксусной кислоты образуется за счёт образования водородных связей



Рассчитаем число частиц в сосуде в соответствии с уравнением Менделеева-Клапейрона: $N = pV/RT = 100000 \cdot 260 / (1000000 \cdot 8,314 \cdot (273 + 160)) = 7,22$ ммоль. (2 балла)

Количество уксусной кислоты, внесённой в систему составило $0,54/60 = 9$ ммоль. Следовательно, часть молекул уксусной кислоты превратилось в димер. (2 балла)

Составим уравнение образования димера $2\text{AcOH} = (\text{AcOH})_2$ (2 балла).

Пусть x -количество димера в сосуде после установления равновесия. Тогда количество мономера равно $7,22 - x$ ммоль. Составим уравнение материального баланса: $9 \text{ ммоль} = (7,22 - x) + 2x$, отсюда $x = 9 - 7,22 = 1,78$ ммоль (4 балла).

Массовая доля димера, таким образом равна $1,78 \cdot 2 \cdot 60 / 0,54 = 1,78 \cdot 2 / 9 = 0,3956$. Мономера уксусной кислоты – $1 - 0,3956 = 0,6044$. (2 балла)

10-6 Мысленный эксперимент В колбы для титрования помещают 15 мл 25%-го водного раствора формальдегида и 100 мл дистиллированной воды, добавляют 2 капли раствора фенолфталеина и нейтрализуют стандартным раствором щёлочи из бюретки до появления слабо-розовой окраски. После этого в колбу добавляют аликвотную часть (2 мл) анализируемого раствора соли аммония А. При этом растворы обесцвечиваются. Через 3 минуты приступают к титрованию, прибавляя по каплям стандартный раствор щёлочи до появления слабо-розовой окраски.

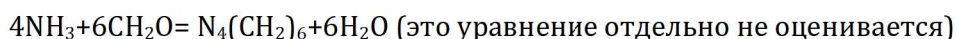
а) Запишите уравнения реакций, происходящих при предварительной подготовке пробы и при титровании. Известно, что при взаимодействии аммиака и формальдегида CH_2O образуются только уротропин $\text{N}_4(\text{CH}_2)_6$ и вода. Уротропин в водном растворе со щёлочью не взаимодействует.

б) Предложите структурную формулу уротропина.

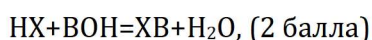
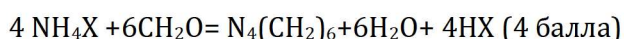
в) Рассчитайте, какую соль аммония А взяли для определения, если известно, что её концентрация в растворе составляет 18,7 г/л, а на титрование ушло 7 мл 0,1 моль/л раствора щёлочи.

Решение:

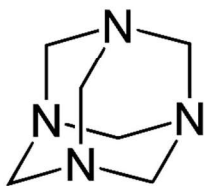
а) Запишем уравнение реакции аммиака и формальдегида по известным из условий задачи данным:



Учитывая это сформулируем уравнение возможного процесса при предварительной подготовке пробы (запишем формулу соли А как NH_4X):



где ВОН – используемая щёлочь, например, NaOH .



б) Формула уротропина Формулу можно предположить, комбинируя 6 одинаковых метиленовых звеньев и 4 атома азота. (4 балла)

в) Фенолфталеин используется для кислотно-основного титрования, появление розовой окраски свидетельствует о появлении избытка щёлочи. Исходя из уравнений реакций в пункте «а» количество вещества $n(\text{A}) = n(\text{HX}) = n(\text{ВОН})$, отсюда $c(\text{A}) \cdot V_{\text{al}}(\text{A}) = c(\text{ВОН}) \cdot V_{\text{t}}(\text{ВОН})$. Рассчитаем отсюда концентрацию А в исходном растворе: $c(\text{A}) = 7 \cdot 0,1 / 2 = 0,35$ моль/л. Это соответствует по условию 18,7 г/л. Таким образом, молекулярная масса А равна $18,7 / 0,35 = 53,4$ г/моль. Таким образом, молекулярная масса аниона Х равна $53,4 - 14 - 4 \cdot 1 = 35,4 \approx 35,5$ что соответствует Cl. Таким образом, соль А представляет собой NH_4Cl – хлорид аммония (10 баллов за расчёт и вывод).