**Всероссийская олимпиада школьников**

**Муниципальный этап**

***Задания по химии***

***11 класс***

**Теоретический тур**

**Задание 11-1 *(10 баллов)***

При окислении смеси бензола и пара-ксилола сернокислым раствором перманганата натрия образовалось 11,62 г органической кислоты. При взаимодействии этой кислоты с избытком пищевой соды выделяется газ, который занимает объем в 18 раз меньший, чем газ, образовавшийся при полном сгорании такого же количества исходной смеси углеводородов. Определите массовые доли веществ в исходной смеси.

***Система оценивания:***

|  |  |
| --- | --- |
| **Содержание верного ответа и указания по оцениванию**  *(допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)* | **Баллы** |
| 1. Составлено уравнение окисления п-ксилола:  5H3C-C6H4-CH3 + 12NaMnO4 + 18H2SO4 = 5HOOC-C6H4-COOH +  + 12MnSO4 + 6Na2SO4 +28H2O (1) | 1 балл |
| 2. Определены количества вещества терефталевой кислоты и  п-ксилола:  n(HOOC-C6H4-COOH) = = 0,07 моль;  n(H3C-C6H4-CH3) = n(HOOC-C6H4-COOH) = 0,07 моль | 1 балл |
| 3. Составлено уравнение взаимодействия терефталевой кислоты с избытком гидрокарбоната натрия:  HOOC-C6H4-COOH + 2NaHCO3 = NaOOC-C6H4-COONa + 2СО2 +  + 2H2O (2)  Определено количество вещества углекислого газа, образовавшегося в результате данной реакции:  n(СО2) = 2n(HOOC-C6H4-COOH) = 0,14 моль | 2 балла |
| 4. Составлены уравнения реакций горения бензола и п-ксилола:  2С6Н6 + 15О2 = 12СО2 + 6H2O; (3)  2C8H10 + 21О2 = 16СО2 + 10H2O (4) | 2 балла |
| 5. Определено количество вещества углекислого газа, образовавшегося в результате реакций горения смеси углеводородов:  n(СО2)при горении УВ = 18n(СО2)по реакции (2) = 18 ∙ 0,14 моль = 2,52 моль | 1 балл |
| 6. Определено количество вещества углекислого газа, образовавшегося в результате реакций горения бензола и  п-ксилола:  n(СО2)по реакции (4) = 8n(H3C-C6H4-CH3) = 8 ∙ 0,07 моль = 0,56 моль;  n(СО2)по реакции (3) = 2,52 – 0,56 = 1,96 моль | 1 балл |
| 7. Определены массы бензола и п-ксилола ву исходной смеси:  n(С6Н6) = = = 0,3267 моль;  m(С6Н6) = 0,3267 моль ∙ 78 г/моль = 25,48 г;  Определено масса п-ксилола:  m(С8Н10) = 0,07 моль ∙ 106 г/моль = 7,42 г | 1 балл |
| 8. Определены массовые доли веществ в исходной смеси:  m(смеси) = m(С6Н6) + m(С8Н10) = 25,48 + 7,42 = 32,9 г;  ω(С6Н6) = = 0,774 (или 77,4%);  ω(С8Н10) = = 0,226 (или 22,6%) | 1 балл |
| Все элементы ответа записаны неверно | 0 баллов |
| **Максимальный балл за задание** | **10 баллов** |

**Задание 11-2 *(15 баллов)***

При анализе образца массой 7,5 г технической соли неизвестного состава, загрязнённого нерастворимыми примесями, было установлено, что ее раствор при взаимодействии с разбавленным раствором хлорида бария даёт белый кристаллический осадок, не растворимый в кислотах. Для определения природы металла соли ее раствор был подвергнут электролизу. При этом в два последовательно соединенных электролизера поместили раствор исследуемой соли (электролизер 1) и избыток раствора нитрата серебра (электролизер 2). В результате электролиза в первом электролизёре выделилось 1,5875 г металла красного цвета, а во втором 5,4 г серебра. Затем электролиз продолжили. По окончании электролиза во втором электролизере выделилось еще 5,4 г серебра. Объем газов, выделившихся в первом электролизере, в два раза превысил объем газов, выделившихся в нем же в течение первого опыта.

а) Определите состав неизвестной соли. Докажите природу аниона уравнением реакции.

б) Напишите уравнения всех электрохимических реакций в первом и втором опытах при электролизе.

в) Рассчитайте массу соли, подвергшуюся электролизу в 1 электролизере.

г) Определите содержание металла в анализируемом образце технической соли.

(*Примечание: на один электрон, участвующий в электрохимической реакции, приходится 96500 Кл электричества*).

***Система оценивания:***

|  |  |
| --- | --- |
| **Содержание верного ответа и указания по оцениванию**  *(допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)* | **Баллы** |
| 1. Установлена природа аниона с подтверждением уравнением реакции.  Качественный анализ раствора соли указывает на содержание в растворе сульфат-анионов согласно уравнению  Ba2+ + SO42- = BaSO4↓ | 1 балл  *(без уравнения – 0,5 баллов)* |
| 2. Составлены электрохимические уравнения и суммарное молекулярное уравнение электролиза нитрата серебра:  *Катод:* Ag+ + ē = Ag  *Анод:* 2H2O -4ē = O2 + 4Н+  4AgNO3 + 2H2O = 4Ag + 4HNO3 + O2↑ (1) | 2 балла  *(за суммарное уравнение – 1 балл)* |
| 3. Определена природа металла в составе соли на основании проведенных расчетов.  На выделение 1 моль серебра расходуется 96500 Кл электричества.  В результате первой половины электролиза было получено n(Ag) = 5,4/108 = 0,05 моль и через раствор прошло Q = 96500×0,05 = 4825 Кл электричества.  Количество электричества, прошедшего через последовательно соединенные электролизеры, одинаково, и на катоде (электролизер 1) должно выделиться  n(Me) = 0,05 моль металла, если его ионы однозарядные Ме+, или n(Me) = 0,025 моль металла, если ионы двухзарядные Ме2+.  В первом случае М(Ме) = 1,5875 / 0,05 = 31,75 г/моль, такого металла не существует.  Во втором случае М(Ме) = 1,5875 / 0,025 = 63,5 г/моль, что близко к молярной массе меди. Следовательно, в первом электролизере находился раствор сульфата меди (II). | 2 балла  *(без расчета – 0,5 баллов)* |
| 4. Составлены электрохимические уравнения и суммарное молекулярное уравнение электролиза сульфата меди (II) и проведены расчеты количеств веществ О2 и CuSO4 (в первой части электролиза).  *Катод:* Cu2+ + 2ē = Cu  *Анод:* 2H2O -4ē = O2 + 4Н+  2CuSO4 + 2H2O = 2Cu + 2H2SO4 + O2↑ (2)  Выделению n(Cu) = 0,025 моль соответствует выделение n(О2)в 1 части электролиза = 0,0125 моль и разложение  n(CuSO4)1 = 0,025 моль | 3 балла  *(за суммарное уравнение – 1 балл)* |
| 5. Учтено разложение воды, составлены электрохимические уравнения и суммарное молекулярное уравнение электролиза воды. Проведен расчет количества (или объема) газов, выделившихся во второй части электролиза.  При продолжении электролиза во втором электролизере выделились те же 5,4 г серебра и должны были выделиться те же количества меди и кислорода. Однако, по условию задачи объем газа V2 = 2V1. Это возможно только в том случае, когда по окончании разложения всего сульфата меди протекает электролиз воды (2 моль электронов на 1 моль Н2О):  *Катод:* 2Н2О + 2ē = Н2 + 2ОН-  *Анод:* 2H2O -4ē = O2 + 4Н+  2Н2О = 2Н2↑ + О2↑ (3)  V2 = 2V1 означает, что n(газа)2 = 0,0125×2 = 0,025 моль | 3 балла  *(за упоминание о возможности электролиза воды – 0,5 баллов;*  *за суммарное уравнение – 1 балл)* |
| 6. Составлена и решена система уравнений для нахождения количества вещества CuSO4, участвующего во второй части электролиза.  Если перед началом второй части электролиза в растворе находилось n(CuSO4)2 = *х* моль, то на его разложение затрачено Q1 = 2×96500*х* Кл электричества и выделилось n(О2)во 2 части электролиза = 0,5*х* моль (уравнение (2)).  На разложение n(H2O) = *у* моль требуется  Q2 = 2×96500*у* Кл электричества и при этом выделится  n(газов)из воды = 1,5*у* моль (уравнение (3)).  Составим систему:  Q1 + Q2 = 193000*x* + 193000*y* = 4825 (4)  n(О2)часть 2 + n(газов)из воды = 0,5*х* + 1,5*у* = 0,025 (5)  Решая систему уравнений (4) и (5), находим  *х* = n(CuSO4)2 = 0,0125 моль. | 2 балла |
| 7. Найдены общее количество вещества и масса CuSO4 в исходном растворе.  n(CuSO4)общ. = 0,025 + 0,0125 = 0,0375 моль;  m(CuSO4)общ. = 160×0,0375 = 6 г | 1 балла |
| 8. Определена массовая доля меди в образце технической соли.  Общее количество меди равно количеству сульфата меди (II) n(Cu) = n(CuSO4)общ. = 0,0375 моль, следовательно, масса выделившейся меди во втором электролизёре равна  m(Cu)общ. = 64×0,0375 = 2,4 г,  тогда содержание меди в образце составляет  ω(Cu) = 2,4/7,5=0,32 (32%). | 1 балл |
| Все элементы ответа записаны неверно | 0 баллов |
| **Максимальный балл за задание** | **15 баллов** |

**Задание 11-3 *(10 баллов)***

Элементный анализ соединения А показал, что оно содержит в своем составе 20,53% натрия, 0,89% водорода, 57,14% кислорода (по массе) и еще один элемент, число атомов которого в формульной единице в два раза больше числа атомов натрия. Определите химический состав соединения, к какому классу веществ оно относится, изобразите его структурную формулу, верно отражающую природу и порядок химических связей. Что произойдет при нагревании соединения А с концентрированной серной кислотой?

***Система оценивания:***

|  |  |
| --- | --- |
| **Содержание верного ответа и указания по оцениванию**  *(допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)* | **Баллы** |
| 1. Определено соотношение числа атомов Na, H и О.  Обозначим неизвестный элемент как Э.  Найдем количество вещества каждого элемента в 100 г соединения А.  n(Na) = 20,53/23 = 0,893 моль;  n(H) =0,89/1 = 0,89 моль;  n(O) =57,14/16 = 3,571 моль;  n(Э) = 2×n(Na) = 1,786 моль.  Следовательно, соотношение  n(Na) : n(H) : n(O) : n(Э) = 0,893 : 0,89 : 3,571 : 1,786 =  = 1 : 1 : 4 : 2 | 1 балл |
| 2. Определен неизвестный элемент (углерод) через нахождение его молярной массы:  Масса элемента Э в 100 г А равна  m(Э) = 100 - 20,53 - 0,89 - 57,14 = 21,44 г.  М(Э) = 21,44/1,786 = 12,0 г/моль. Элемент – углерод. | 1 балл |
| 3. Составлена правильная молекулярная формула соединения:  NaHC2O4 | 1 балл |
| 4. Составлена правильная структурная формула: | 1 балл |
| 5. Указано название вещества:  гидрооксалат натрия | 1 балл |
| 6. Определен класс веществ:  это кислая соль двухосновной карбоновой (щавелевой) кислоты. | 1 балл |
| 7. Составлены 2 уравнения реакции и суммарное уравнение.  При нагревании с концентрированной серной кислотой происходят следующие реакции:  NaHC2O4 + H2SO4 = NaHSO4 + H2C2O4  H2C2O4  CO2 + CO + H2O  Или суммарно:  NaHC2O4 + H2SO4(конц) → NaHSO4 + CO2 + CO + H2O | 4 балла  *(по 1 баллу за каждое)*  *(за суммарное - 2 балла)* |
| Все элементы ответа записаны неверно | 0 баллов |
| **Максимальный балл за задание** | **10 баллов** |

**Задание 11-4 *(10 баллов)***

Химический реактор объемом 120 л разделен герметической перегородкой на 2 равные части. Одна половина заполнена аммиаком под давлением 603,2 кПа, другая – хлороводородом под давлением 442,4 кПа, температура обоих газов 17°С. Перегородку убрали. Оставшийся после реакции газ был полностью поглощен 1032 г раствора с массовой долей ортофосфорной кислоты 27,03%. Определите, какие вещества содержатся в полученном растворе и каковы их массовые доли.

***Система оценивания:***

|  |  |
| --- | --- |
| **Содержание верного ответа и указания по оцениванию**  *(допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)* | **Баллы** |
| 1. Определены количества вещества газов с помощью уравнения Менделеева-Клапейрона  pV = nRT; n =  n(NH3) = = 15 моль  n(HCl) = = 11 моль | 1 балл |
| 2. Составлено уравнение реакции:  NH3 + HCl = NH4Cl (1) | 1 балл |
| 3. Определено, что аммиак в избытке.  По уравнению (1)  n(NH3)израсх. в р.1 = n(HCl) = 11 моль  n(NH3)ост. после р.1 = 15 – 11 = 4 моль | 1 балл |
| 4. Составлены уравнения реакций, протекающие при поглощении аммиака раствором фосфорной кислоты:  NH3 + Н3РО4 = NH4Н2РО4 (2)  NH3 + NH4Н2РО4 = (NH4)2НРО4 (3) | 2 балла |
| 5. Определено количество Н3РО4 в растворе:  n(Н3РО4) = = 2,85 моль | 1 балл |
| 6. Определены вещества, которые будут находиться в растворе после протекания реакций (2) и (3).  По уравнению (2):  n(NH3) = n(Н3РО4) = n(NH4Н2РО4) = 2,85 моль  n(NH3)ост. после р.2 = 4 – 2,85 = 1,15 моль  По уравнению (3):  n(NH3) = n(NH4Н2РО4) = n((NH4)2НРО4) = 1,15 моль  После реакции (3) в растворе находятся  n(NH4Н2РО4) = 2,85 – 1,15 = 1,7 моль  n((NH4)2НРО4) = 1,15 моль | 2 балла |
| 7. Рассчитаны массовые доли NH4Н2РО4 и (NH4)2НРО4 в растворе.  m(кон. р-ра) = m(р-ра Н3РО4) + m(NH3) = 1032 + 68 = 1100 г  m(NH3) = 17 г/моль ∙ 4 моль = 68 г  m(NH4Н2РО4) = 115г/моль · 1,7 моль = 195,5 г  m((NH4)2НРО4) = 132 г/моль ∙ 1,15 моль = 151,8 г  ω(NH4Н2РО4) = = 0,178 (17,8%)  ω((NH4)2НРО4) = = 0,138 (13,8%) | 2 балла |
| Все элементы ответа записаны неверно | 0 баллов |
| **Всего** | **10 баллов** |

**Задание 11-5 *(10 баллов)***

Теплотой образования вещества называется тепловой эффект образования 1 моль его из соответствующих простых веществ при определённых условиях. Однако, осуществить подобные превращения напрямую не всегда представляется возможным. Гораздо проще провести реакцию горения вещества и определить ее тепловой эффект в калориметре. Например, при сгорании 100 мл пропана в избытке кислорода выделяется 9911 Дж тепла, а при сгорании 10 г *н-*октана в тех же условиях выделяется 480 кДж тепла.

Вычислите теплоты образования пропана и *н-*октана в кДж/моль, если теплоты образования Н2О и СО2 равны 286 кДж/моль и 394 кДж/моль соответственно (тепловые эффекты приведены для стандартной температуры 250С, первоначальный объем пропана измерен при н.у.). Дайте объяснение различий в величинах теплоты образования пропана и *н-*октана.

***Система оценивания:***

|  |  |
| --- | --- |
| **Содержание верного ответа и указания по оцениванию**  *(допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)* | **Баллы** |
| 1. Вычислены теплоты сгорания 1 моль пропана и *н-*октана (по 1 баллу).  Теплота сгорания 1 моль пропана:  Q1 = 9911×22,4/0,1 = 2220064 Дж/моль = 2220,064 кДж/моль ≈ ≈ 2220 кДж/моль  Теплота сгорания 1 моля *н-*октана (М(С8Н18) = 114 г/моль):  Q2 = 480 × 114 / 10 = 5472 кДж/моль | 2 балла |
| 2. Составлены термохимические уравнения реакций горения (*по 1 баллу за каждое уравнение*).  Пропан горит по уравнению:  С3Н8(г) + 5О2(г) = 3СО2(г) + 4Н2О(ж) + 2220 кДж (1)  Уравнение сгорания *н-*октана  С8Н18(г) + 12,5О2(г) = 8СО2(г) + 9Н2О(ж) + 5472 кДж (2) | 2 балла |
| 3. Рассчитана теплота образования пропана.  Тепловой эффект рассчитывают как разность между теплотами образования продуктов и реагентов с учетом коэффициентов, т.е. для реакции (1):  Qреакции 1 = 3Qобразов(СО2) + 4Qобразов(Н2О) - Qобразов(С3Н8), отсюда  Qобразов(С3Н8) = 3Q(СО2) + 4Q(Н2О) – Qреакции 1  Qобразов(С3Н8) = 3 ∙ 394 + 4 ∙ 286 – 2220 = 106 кДж/моль | 2 балла |
| 4. Рассчитана теплота образования *н-*октана.  Аналогично, исходя из уравнения сгорания *н-*октана (2), вычислим теплоту образования *н-*октана:  Qобразов(С8Н18) = 8Qобразов(СО2) + 9Qобразов(Н2О) – Qреакции 2  Qобразов(С8Н18) = 8 × 394 + 9 × 286 – 5472 = 254 кДж/моль | 2 балла |
| 5. Объяснено, почему теплоты образования молекул пропана и *н-*октана имеют разные значения.  В пропане 2 связи С–С и 8 связей С–Н, в то время как в молекуле *н-*октана - 7 связей С–С и 18 связей С–Н, что обусловливает различие в теплотах образования молекул пропана и *н-*октана. | 2 балл |
| Все элементы ответа записаны неверно | 0 баллов |
| **Максимальный балл за задание** | **10 баллов** |

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ**

**(15 баллов)**

Все знают фразу «Каждый охотник желает знать, где сидит фазан», которая символизирует цвета радуги. Из предложенных реактивов создайте «химическую радугу» в пробирках в соответствии с условиями:

Красный (раствор)

Оранжевый (раствор)

Желтый (раствор)

Зелёный (раствор)

Голубой (осадок)

Синий (раствор)

Фиолетовый (раствор)

Напишите уравнения протекающих реакций, укажите условия проведения эксперимента, поясните наблюдаемые явления. Определите вещества в неподписанных бюксах.

*Оборудование*: штатив для пробирок, 10 пробирок, шпатель (или ложечка для твердых веществ), ), пипетка глазная для отбора проб, стакан для промывания пипетки.

*Реактивы*.

В подписанных склянках: 5 % растворы FeCl3, NH3 (раствор), вода дистиллированная.

В подписанных бюксах: KCNS (тв.), СоСl2×6H2O (тв.), NaСl (тв.).

В пронумерованных бюксах (1-2): K2Cr2O7 (тв.), CuSO4×5H2O(тв.).

**Решение:**

1) FeCl3 (р-р) + 3KCNS (тв.) → Fe(CNS)3 + 3KCl (красный раствор, качественная реакция на железо(III)) (1)

2) K2Cr2O7 (тв.) + вода → оранжевый раствор, растворение соли

3) K2Cr2O7 (р-р) + 2NH3 + H2O (по каплям) → (NH4)2CrO4 + K2CrO4 (желтый раствор, в щелочной среде дихромат-ионы переходят в хромат-ионы жёлтого цвета) (2)

4) CuSO4 (конц.) + 4NaCl (тв.) → Na2[CuCl4] + Na2SO4 (зелёный раствор за счет образования комплексных анионов) (3)

(*возможно такое объяснение:* CuSO4(конц.) + 2NaCl (тв.) → CuCl2 + Na2SO4 (зелёный раствор счет образования хлорида меди (II) в концентрированном растворе, где недостаточно молекул воды для гидратации ионов меди (II))

5) CuSO4 (р-р) + 2NH3 + 2H2O (по каплям) → Cu(OH)2↓ + (NH4)2SO4 (голубой осадок гидроксида меди (II) в условиях недостатка раствора аммиака) (4)

6) CuSO4 (р-р) + 4NH3 (избыток раствора аммиака) → [Cu(NH3)4]SO4 (васильково-синий раствор комплексного катиона) (5)

7) CoCl2(р-р) + 2KCNS(тв.) → Co(CNS)2 + 2KCl (фиолетовый раствор роданида кобальта) (6)

***Система оценивания:***

|  |  |
| --- | --- |
| **Содержание верного ответа и указания по оцениванию**  *(допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)* | **Баллы** |
| 1. За правильные уравнения реакций 1-6 (по 1 баллу за каждое уравнение) | 6 баллов |
| 2. За правильное определение веществ в пронумерованных бюксах (по 1 баллу за каждое вещество) | 2 балла |
| 3. За представление пробирки с веществом заданного цвета и агрегатного состояния (7 пробирок × 0,5 балла) | 3,5 балла |
| 4. За указание условий проведения эксперимента и пояснение наблюдаемых явлений (7 опытов × 0,5 балла) | 3,5 балла |
| Все элементы ответа записаны неверно | 0 баллов |
| **Всего** | **15 баллов** |

**Максимальный балл за выполнение всех заданий – 70 баллов**