

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ
РЕГИОНАЛЬНАЯ ПРЕДМЕТНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КОМИССИЯ
ВОЛОГОДСКАЯ ОБЛАСТЬ

КРИТЕРИИ И МЕТОДИКА ОЦЕНИВАНИЯ
ВЫПОЛНЕННЫХ ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА
для 11 классов муниципального этапа всероссийской олимпиады
школьников по химии
2022 - 2023 учебный год

По теоретическому туру максимальная оценка результатов участника возрастной группы (11 классы) определяется арифметической суммой всех баллов, полученных за выполнение заданий и не должна превышать 100 баллов.

ЗАДАНИЕ 1 Решение

По плотности определим молярную массу газа, выделившегося при разложении X: $0,552 \cdot 29 \text{ г/моль} = 16 \text{ г/моль}$. Не так много газов можно «подобрать» под такую массу. Воспользуемся условием, что продукты сгорания у X такие же как и у углеводородов. Среди газов с молекулярной массой 16 как раз находится простейший углеводород – метан CH_4 . (4 балла, 2 балла без расчёта)

Определим, какая жидкость может быть вторым продуктом разложения X. Это негорючая жидкость, но в то же время она должна являться одним из продуктов сгорания углеводородов иначе она останется нетронутой и при сгорании X. При сгорании углеводородов образуется только один жидкий продукт – вода H_2O . (4 балла, 2 балла без объяснения)

Вещество X – гидрат метана $\text{CH}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Определим состав X (величину x). Объём газа 983 мл при температуре 17°C и нормальном атмосферном давлении соответствует 0,0413 моль (расчёт по уравнению состояния идеального газа или пропорцией от н.у.). Таким образом, молярная масса X составит $4,935/0,0413 = 119,5 \text{ (г/моль)}$. Величина $x = (119,5 - 16)/18 = 5,75$. Таким образом, формула X $\text{CH}_4 \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$ – нестехиометрическое соединение. (4 балла, 2 балла без расчёта)

Уравнение сгорания X



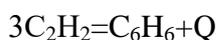
Негативную роль образование X – гидрата метана может играть при транспортировке природного газа по трубам или в виде СПГ. Образующееся твёрдое вещество сужает просвет труб, а то и «забивает» их полностью. Для предотвращения образования гидратов природный газ необходимо осушать на месте добычи (4 балла).

Оценка задания. Максимальная оценка за правильно выполненное задание - 20 баллов.

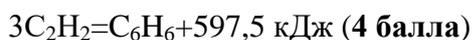
ЗАДАНИЕ 2 Решение

При пропускании ацетилена C_2H_2 над нагретым активированным углем образуется продукт с тем же составом, можно предположить, что Б – олигомер ацетилена. С учётом низкой величины теплоты образования Б можно заключить, что Б – ароматический тример ацетилена, бензол C_6H_6 . (4 балла)

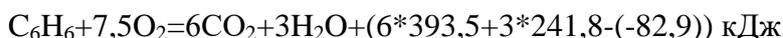
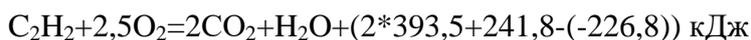
Запишем уравнение:



Согласно закону Гесса Q можно вычислить как $\text{Q} = (-82,9) - (-226,8 \cdot 3) = 597,5 \text{ (кДж)}$



Запишем уравнения сгорания ацетилен и бензола



Пусть сжигаемая смесь содержала x моль ацетилен, а содержание бензола составляло y моль.

Тогда должны быть справедливы уравнения баланса материального

$$26x + 78y = 65 \text{ (г)}$$

и энергетического

$$1255,6x + 3169,3y = 2840,3.$$

Два уравнения образуют систему, решение которой приводит к ответу $y = 0,5$ моль, $x = 1$ моль.

Массовая доля ацетилен равна $26x/65 = x/2,5 = 1/2,5 = 0,4$.

Массовая доля Б (бензола) равна $1 - 0,4 = 0,6$. (4 балла)

Оценка задания. Максимальная оценка за правильно выполненное задание - 20 баллов.

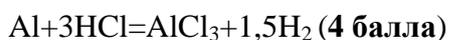
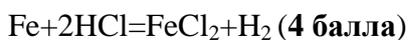
ЗАДАНИЕ 3 Решение

Обозначим x моль – содержание оксида железа (III) в исходной смеси, а y моль – содержание алюминия в исходной смеси. Запишем уравнение реакции (алюминотермия):



Судя по том, что гидроксид калия реагирует с остатком после реакции, алюминий был взят с избытком. После реакции смесь содержала $2x$ моль железа, $y - 2x$ моль алюминия и оксид алюминия.

При добавлении кислоты происходят следующие реакции, приводящие к выделению газа:



По первой реакции выделилось x моль газа, по второй – $1,5 \cdot 0,5 \cdot (y - 2x)$ моль газа

При добавлении щёлочи происходит такая реакция с выделением газа:



В результате выделилось $1,5 \cdot 0,5 \cdot (y - 2x)$ моль газа.

По условию $2 \cdot 1,5 \cdot 0,5 \cdot (y - 2x) = x + 1,5 \cdot 0,5 \cdot (y - 2x)$, откуда $x = 0,3y$

Массовая доля алюминия в термите будет равна

$$27 \cdot y / (27 \cdot y + 160 \cdot x) = 27y / (27y + (160 \cdot 0,3y)) = 27y / (27y + 48y) = 27/75 = 9/25 = 0,36$$

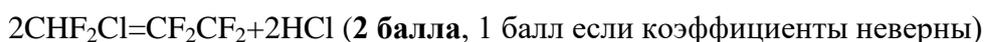
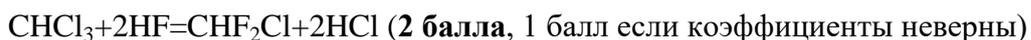
Таким образом, массовая доля алюминия в термите 36% (4 балла)

Оценка задания. Максимальная оценка за правильно выполненное задание - 20 баллов.

ЗАДАНИЕ 4 Решение

Определим молекулярную массу веществ **А**, **В** и **Д** в расчёте на один атом углерода в их составе: $12/0,1=120$, $12/0,139=86,3$, $12/0,24=50$ соответственно. За вычетом массы углерода получается 108, 74,5 и 38. Упоминание неорганических газов, фреона и катализатора SbF_5 подсказывает, что речь идёт о галогензамещённых углеводородах, содержащих фтор и хлор. Вероятно, в первой реакции происходит частичная замена хлора в **А** на фтор – об этом говорят значения молекулярных масс. Из органических хлорсодержащих растворителей под **А** подходит хлороформ $CHCl_3$ с молекулярной массой 119,5. При замене 2 атомов Cl на F получается CHF_2Cl с молекулярной массой 86,5 (вещество **В**). Замена одного заместителя-галогена на другой возможна при взаимодействии с галогенид-анионом, поэтому **Б** – фтороводород HF , а **Г** – хлороводород HCl . Пиролиз соединений приводит к гомолитическому разрыву относительно слабых ковалентных связей в молекуле и образованию частиц с неспаренным электроном-радикалов. В случае **В** – CHF_2Cl наиболее слабыми оказались связи $C-H$ и $C-Cl$, в результате образуется бирадикал карбен $:CF_2$, который довольно быстро рекомбинирует (взаимодействует с такой же частицей) и образует тетрафторэтилен $CF_2=CF_2$ с молекулярной массой 100 и долей углерода 24%. Это вещество **Д**, которое широко используется для производства стойкого полимера политетрафторэтилена (торговая марка Тефлон).

Запишем уравнения реакций:

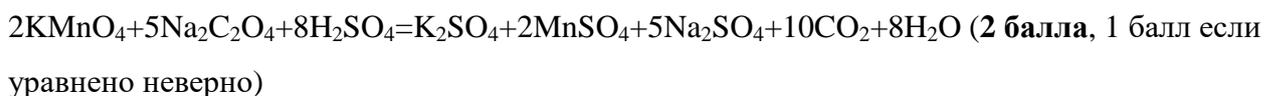


За верные структурные формулы веществ **А**, **В**, **Д** – по 4 балла, **Б** и **Г** – по 2 балла.

Оценка задания. Максимальная оценка за правильно выполненное задание - 20 баллов.

ЗАДАНИЕ 5 Решение

Запишем уравнение реакции стандартизации перманганата калия оксалатом натрия в сернокислой среде:



0,2211 г оксалата натрия реагирует по стехиометрии этой реакции с

$2 \cdot 0,2211 / (5 \cdot 134) = 0,66$ ммоль перманганата калия, которые содержались в 26,4 мл раствора.

В 16,8 мл раствора пропорционально содержалось $0,66 \cdot 16,8 / 26,4 = 0,42$ (ммоль) перманганата.

Запишем уравнение окисления сульфата железа перманганатом:

$2\text{KMnO}_4 + 10\text{FeSO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ (**2 балла**, 1 балл если уравнено неверно)

Избыток железа, в соответствии с этим уравнением, составляет таким образом $0,42 \text{ ммоль} * 5 = 2,1 \text{ ммоль}$.

Исходное количество сульфата железа составляло $50 \text{ мл} * 0,102 \text{ моль/л} = 5,1 \text{ ммоль}$.

Соответственно, дихроматами было окислено $5,1 - 2,1 = 3 \text{ ммоль}$ сульфата железа.

Запишем уравнение взаимодействия сульфата железа с дихроматом в сокращённом виде:

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ (**2 балла** в любой форме, 1 балл если уравнено неверно)

На реакцию с 3 ммоль сульфата железа необходимо 0,5 ммоль дихромата. В расчёт на 1 л исходного раствора дихроматов было $(1000/25) * 0,5 \text{ ммоль} = 0,02 \text{ моль}$. Пусть x моль из них приходилось на дихромат калия, а $0,02 - x$ на дигидрат дихромата натрия. Составим уравнение: $5,94 \text{ г} = 294x + 298(0,02 - x)$. Отсюда $x = 0,005 \text{ моль}$ или 1,47 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (массовая доля 24,75%), а $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ было $0,015 * 262 = 3,93 \text{ г}$ (66,15%), кристаллизационной воды 0,54 г (9,1%) – по **2 балла** за массовую долю и **3 балла** за расчёты.

Запишем уравнение реакции окисления этилового спирта:

$3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 16\text{H}^+ = 3\text{CH}_3\text{COOH} + 4\text{Cr}^{3+} + 11\text{H}_2\text{O}$ (**2 балла** в любой форме, 1 балл если уравнено неверно)

0,02 моль дихромата может окислить 0,03 моль этанола, что соответствует $46 * 0,03 = 1,38 \text{ г}$. (**3 балла**)

Оценка задания. Максимальная оценка за правильно выполненное задание - 20 баллов.