**Муниципальный этап Всероссийской олимпиады**

**школьников по химии в 2020/2021 учебном году**

**Теоретический тур (решения)**

**11 КЛАСС**

***Задача 1.***

**Красно-оранжевый пигмент** – один из первых синтетических красителей, представляет собой смешанный оксид тяжелого токсичного металла. Основное назначение − защита металлических конструкций от коррозии. Кроме того, соединение применяется в производстве некоторых марок оптического стекла и хрусталя.

Доказательством того, что пигмент является смешанным оксидом, этого является реакция соединения с азотной кислотой.

**Белый пигмент** (соединение того же металла), известен с глубокой древности. На воздухе очень медленно реагирует с сероводородом, часто содержащимся в загрязненной атмосфере. При этом образуется соединение металла черного цвета, что обусловливает постепенное потемнение некоторых произведений искусства. Однако, при обработке таких старых картин пероксидом водорода соединение черного цвета окисляется до продукта белого цвета. На этой реакции основан метод восстановления картин, выполненных масляными красками.

**Синий пигмент** известен с XVIII века. Он представляет собой нерастворимое в воде соединение насыщенного синего цвета. При его получении используют соединения элемента, широко распространенного в промышленности и быту, без которого нельзя представить наш современный мир.

**Зеленый пигмент** (амфотерный оксид) нашел широкое применение как в лакокрасочной промышленности, так и при изготовлении витражных стекол. В мелкодисперсном состоянии он растворяется в соляной кислоте. При сплавлении пигмента с щелочами в присутствии окислителя образуется желтое соединение, которое становится оранжевым при изменении среды с щелочной на кислую.

1. Определите, какими веществами являются упомянутые пигменты.

2. Напишите уравнение реакции взаимодействия красно-оранжевого пигмента с азотной кислотой.

3. Напишите уравнения реакций, протекающих при потемнении и при восстановлении старых картин.

4. Напишите 2 способа получения синего пигмента и объясните, почему они приводят к образованию одного и того же соединения.

5. Напишите уравнение реакции растворения зеленого пигмента в соляной кислоте. Какие реакции происходят при сплавлении зеленого пигмента с щелочью в присутствии окислителя? Каковы причины изменения окраски желтого соединения при подкислении среды?

**20 баллов**

***Решение:***

**Красно-оранжевый пигмент –** Pb3O4 (PbO∙PbO2) свинцовый сурик **(1б.)**

Реакция взаимодействия с азотной кислотой

PbO∙PbO2  + 2HNO3 = Pb(NO3)2 + PbO2 + H2O.  **(2б.)**

**Белый пигмент** − (PbOH)2CO3 − свинцовые белила.  **(1б.)**

Реакция, приводящая к потемнению картин:

(PbOH)2CO3 + 2H2S = 2PbS + CO2 + 3H2O **(1,5б.)**

Реакция при восстановлении картин

PbS + 4H2O2= PbSO4 + 4H2O **(1,5б.)**

**Синий пигмент** – Fe4[Fe(CN)6]3 или KFe[Fe(CN)6] − берлинская лазурь  **(1б.)**

Способы получения:

4KFe(SO4)2 + 3K4[Fe(CN)6] = Fe4[Fe(CN)6]3↓ + 8K2SO4 (*засчитываются любые растворимые соли железа (III))* **(2б.)**

FeSO4 + K3[Fe(CN)6] = KFe[Fe(CN)6]↓ + K2SO4

(*засчитываются любые растворимые соли железа (II))* **(2б.)**

При смешении растворов, содержащих ионы происходит окислительно-восстановительная реакция: 1 электрон от иона Fe2+ переходит к иону [Fe(CN)6]3− и в результате получаются ионы Fe3+ и [Fe(CN)6]4− .  **(2б.)**

**Зеленый пигмент** – Cr2O3 − хромовая зелень **(1б.)**

Реакция растворения (упрощенная):

Cr2O3 + 6HCl = 2CrCl3 + 3H2O  **(1б.)**

При сплавлении с щелочью протекает реакция:

Cr2O3 + 4NaOH + O2 = 2Na2CrO4 + 2H2O **(2б.)**

В кислой среде хромат-ион димеризуется и образуется дихромат-ион:

2CrO42– + 2H+ = Cr2O72– + H2O.

Желтая окраска пигмента изменяется на оранжевую. **(2б.)**

***Задача 2.***

При хлорировании образца фуллерена неизвестного состава масса продукта оказалась больше массы исходного вещества на 68,26%. При бромировании 0,01 моль такого же фуллерена получено 23,76г продукта. Элементный анализ показал, что число атомов хлора в первом продукте равно числу атомов брома во втором. Установите и запишите брутто-формулу фуллерена.

**20 баллов**

***Решение.***

1. Хлорирование фуллерена протекает по схеме:

Сх + у/2Cl2 = CxCly **(1б.)**

Масса продукта на 68,26% больше массы исходного вещества, поэтому

М(CxCly) = 1,6826 М(Сх).

М(CxCly) = 12х + 35,45y = 1,6826∙12х **(5б.)**

1. Поскольку число атомов хлора и атомов брома в продуктах одинаково, то Сх + у/2Br2 = CxBry  **(1б.)**

M (CxBry) = m(CxBry)/0,01 = 23,76/ 0,01 = 2376,0 г/моль.

M (CxBry) = 12х + 80y =2376 **(5б).**

1. Получим систему уравнений

12х + 35,45y = 1,6826∙12х

12х + 80y =2376

Из первого уравнения следует, что 0,6826∙12х = 35,45у

8,1912х = 35,35у

х = 4,3278у.

Подставим это выражение во второе уравнение:

12∙4,3278у +80у = 2376

51,9336у +80у = 2376

у =18

Тогда х = 4,3278∙18 = 78. **(8б.)**

Итог: Фуллерен С78 присоединяет 18 атомов хлора и 18 атомов брома.

***Задача 3.***

В открытом тигле покалили образец цинковой руды массой 15г. После прокаливания масса образца уменьшилась на 3,4г. Другой образец такой же руды массой 15г обработали избытком соляной кислоты, а выделившийся газ пропустили через раствор перманганата калия, подкисленный серной кислотой. При этом в реакцию вступило 4,74 г перманганата калия, и образовалось эквивалентное количество простого вещества (одного из продуктов).

Определите количественный состав (формулу) руды, если известно, что она содержит сульфид цинка, карбонат цинка и оксид кремния (IV).

**20 баллов**

***Решение.***

1. При прокаливании в **открытом** тигле протекают реакции

ZnCO3 = ZnO + CO2 **(1б.)**

2ZnS + 3O2 = 2ZnO + 2SO2 **(2б.)**

1. С раствором соляной кислоты взаимодействуют и сульфид цинка

ZnCO3 + 2HCl = ZnCl2 + CO2 + H2O **(1б.)**

2ZnS + 2HCl = ZnCl2 + H2S **(1б.)**

1. С KMnO4 взаимодействует только сероводород по уравнению (простое вещество − сера)

5H2S + 2KMnO4 + 3 H2SO4 = MnSO4 + K2SO4 + 5S + 8H2O **(3б.)**

1. Найдем количество и массу ZnS

ν(ZnS) =ν(H2S) = 2,5ν(KMnO4) = 2,5∙m(KMnO4)/М(KMnO4) = 2,5∙4,74/158 = 0,075 моль

m(ZnS) = M(ZnS)∙ν(ZnS) = 96 0,075 = 7,2г **(2б.)**

1. Уменьшение массы тигля происходит за счет выделения углекислого газа и диоксида серы.

Согласно уравнению 2ZnS + 3O2 = 2ZnO + 2SO2 изменение массы происходит за счет связывания кислорода массой

ν(O2) = 1,5ν(ZnS) = 1,5∙0,075 = 0,1125 моль.

m(O2) = M(O2) ν(O2) = 32∙0,1125 = 3,6г.

Кроме того, образуется SO2

ν(SO2) = ν(ZnS)

m(SO2) = M(SO2) ν(SO2) = 64∙0,075 = 4,8 г.

Масса тигля за счет окисления ZnS уменьшается

Δm = +3,6 − 4,8 = −1,2г. **(5б.)**

Изменение массы тигля за счет выделения CO2 составит 3,4 − 1,2 = 2,2г

 **(1б.)**

1. Найдем количество и массу ZnCO3.

ν(СO2) = m(СO4)/М(СO4) = 2,2/44 = 0,05 моль.

ν(ZnCO3) = ν(СO2) = 0,05 моль.

m(ZnСO3) = M(ZnCO3)∙ν(ZnCO3) = 124∙0,05 = 6,2г. **(2б.)**

1. Масса диоксида кремния m(SiO2) = 15 −7,2 − 6,2 = 1,6г

ν(SiO2) = m(SiO2)/M(SiO2) = 1,6/60 = 0,027 моль **(1б.)**

1. Количественное соотношение компонентов руды равно

ν(ZnS) : ν(ZnCO3) : ν(SiO2) = 0,075 : 0,05 : 0,027 = 3 : 2 : 1.

Состав руды 3ZnS∙2ZnCO3∙SiO2. **(1б.)**

***Задача 4.***

Смесь бензола с циклогесеном массой 4,39г обесцвечивает бромную воду массой 125 г с массовой долей брома 3,2%. Определите массоые доли компонентов смеси. Какая масса такой смеси потребуется на нагревание 1,5л воды от 20°С до температуры кипения, если удельная теплоемкость воды равна 4,184 Дж/(г∙град)? При сгорании 1 моль циклогексена выделяется 3787 кДж теплоты, а при сгорании 1 моль бензола −

3267кДж. Плотность воды равна 1г/мл.

**20 баллов**

***Решение.***

1. С бромной водой взаимодействует циклогексен

 

 **(2б.)**

ν(Br2) = $\frac{ω\left(Br\_{2}\right)∙m\left(Br\_{2\left(aq\right)}\right)}{M\left(Br\_{2}\right)}=\frac{0,032∙125}{160}=$ 0,025 моль.

ν(C6H10) = ν(Br2) = 0,025 моль

m(C6H10) = M(C6H10)∙ ν(C6H10) = 82∙0,025 = 2,05г. **(2б.)**

1. m(C6H10) = m (смеси) − m(C6H10) = 4,39 −2,05 =2,34г. **(1б.)**
2. Массовые доли компонентов исходной смеси:

ω(C6H10) = $\frac{m(С\_{6}Н\_{10})}{m}=\frac{2,05}{4,39}=$ 0,467

ω(C6H10) = 1 − 0,467 = 0,533. **(2б.)**

1. Количество теплоты, необходимое на нагревание воды, равно

Q = Cуд(H2O)∙ m(H2O)∙Δt = 4,184∙1500 ∙1∙(100 − 80) = 125520 Дж = 125,52 кДж.

 **(3б.)**

1. Обозначим массу смеси «m». Тогда масса циклогексена равна 0,467 m, а масса бензола равна 0,533m.

При сгорании 1г бензола выделяется 3268/78 = 41,90 кДж/г, а при сгорании 1г циклогексена − 3787/82 = 46,18 кДж/г теплоты.

При сгорании компонентов смеси выделится кДж теплоты

41,90∙0,467m + 46,18∙0,533m, которая будет затрачена на нагревание воды.

41,90∙0,467m + 46,18∙0,533m =125,52

(41,90∙0,467 + 46,18∙0,533)m = 125,52

m = 2,85г. **(10б.)**

***Задача 5.***

При окислении 32,4 г бензилового спирта (С6H5−СH2−OH) была получена смесь продуктов. Определите качественный и количественный состав смеси (массовые доли продуктов), если при обработке половины полученной смеси избытком водного раствора гидрокарбоната натрия выделилось 2,24 л газа (н.у.) При обработке другой половины смеси избытком аммиачного раствора оксида серебра образовалось 5,4г осадка.

**20 баллов**

***Решение:***

1. Из условия задачи следует, что часть спирта окислилась до бензальдегида, часть более глубоко − до бензойной кислоты.

Уравнения реакций

1. С6H5−СH2−OH$ →$ С6H5−СOH $ →$ С6H5−СOОH **(2б.)**
2. С6H5−СOОH + NaHCO3 → С6H5−СOОNa + H2O + CO2 **(2б.)**
3. С6H5−СOH + 2[Ag(NH3)2]OH → С6H5−СOОH + 2Ag + 4NH3+ H2O **(2б.)**
4. По уравнению (2) определим количество и массу образовавшейся кислоты

ν(к-ты) = ν(CO2) = V(CO2)/VM = 2,24/22,4 = 0,1 моль.

ν(к-ты) в смеси = 2∙0,1 = 0,2 моль.

 m(к-ты) = M(к-ты)∙ ν(к-ты) = 122∙0,2 = 24,4г. **(3б.)**

1. Из уравнения (3) следует, что

ν(альд.) = ½ ν(Ag) = ½ m(Ag)/M(Ag) = ½ ∙5,4 /108 = 0,025 моль.

ν(альд.) в смеси = 2∙0,025 = 0,05 моль.

m(альд.) = M(альд.)∙ ν(альд.) = 106∙0,05 = 5,3г. **(3б.)**

1. Определим исходное количество спирта

ν(сп.) = m(сп.)/M(сп.) = 32,4/108 = 0,3 моль.

Согласно схеме (1) при полном окислении спирта должно образоваться 0,3 моль кислоты.

ν(прод.) = 0,2 + 0,05 = 0,25 моль, т.е часть спирта не окислилась.

ν(неокисл. сп.) = 0,3 −0,25 = 0,05 моль.

m(неокисл. сп.) = 108∙0,05 = 5,4 г. **(5б.)**

1. Таким образом, масса смеси продуктов равна

m(см.) = 5,4 + 5,3 + 24,4 = 35,1г.

Массовые доли продуктов:

бензиловый спирт – 15,4% (5,4∙100%/35,1);

бензальдегид – 15,1% (5,3∙100%/35,1);

бензойная кислота – 69,5% (24,4∙100%/35,1). **(3б.)**