

91 Санкт-Петербургская олимпиада школьников по химии 2025 года
Заключительный этап. Теоретический тур
10 класс

Решения

Задача 1

простое вещество и вода	$2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$ $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
металл и оксид неметалла	$3\text{N}_2\text{O} + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{N}_2$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} \rightarrow 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2$
две кислоты	$8\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} \rightarrow 4\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{IF}_5 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{HF} + \text{HIO}_3$
кислород и соль кислородсодержащей кислоты	$2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$
оксид металла и диоксид азота	$4\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 \rightarrow 8\text{CuO} + \text{N}_2$ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{NO}_2$

Принимаются альтернативные варианты, за исключением случаев, в которых указанные пары веществ не являются единственными.

Рекомендации к оцениванию:

1. Уравнение соответствующей реакции по 1 баллу 10 баллов
*за обратимые реакции или возможные реакции, протекающие без
указания принципиально важных условий ставится 0.5 балла

ИТОГО: 10 баллов

Задача 2

Различные результаты титрования с фенолфталеином и с метилоранжем указывают на образование в растворе соли слабой кислоты. Тогда с фенолфталеином оттитровывается щелочь и соль по одной ступени, с метилоранжем – щелочь и соль по двум ступеням. Солями, удовлетворяющими условию, являются карбонат и фосфат. Разница в количестве вещества кислоты, пошедшей на титрование, как раз и будет равна количеству вещества соли.

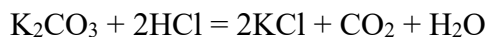
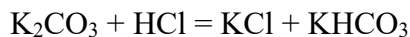
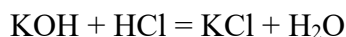
Определим количество кислоты, идущей на титрование гидрокарбоната до раствора углекислого газа или гидрофосфата до дигидрофосфата. Оно составляет:

$$n = 0,85 \cdot 0,25 / 36,5 = 0,0058 \text{ моль}$$

Если предположить, что внесенное вещество – оксид, то для оксида фосфора масса должна была бы составить $m = 0,0058 \cdot 142 \cdot 2 = 1,647 \text{ г}$. Для оксида углерода она составит $m = 0,0058 \cdot 44 \cdot 2 = 0,51 \text{ г}$. Следовательно, исходное вещество – сухой лед, твердый диоксид углерода.

Уравнения протекающих реакций:





После добавления сухого льда в растворе осталось $n = 0,2 \cdot 1,25 - 2 \cdot 0,01136 = 0,2273$ моль KOH.

Поскольку в воде углекислый газ растворяется плохо, результаты первого эксперимента не могут быть использованы для расчета.

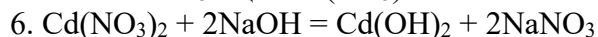
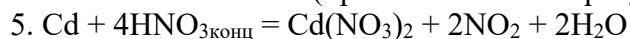
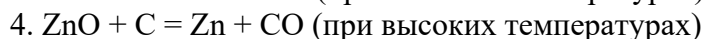
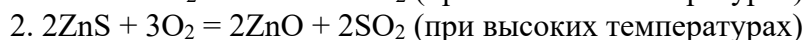
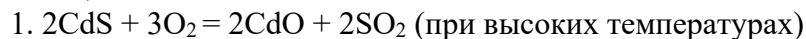
Рекомендации к оцениванию

Предположение о соли слабой кислоты, титруемой в несколько ступеней	3 балла
Выход на сухой лед, подтвержденный расчетом	4 балла
	(без расчета – 2 балла)
Уравнения реакций по 0,5 балла	2 балла
Расчет количества вещества оставшейся щелочи	1 балл
Итого	10 баллов

Задача 3

1. A – Cd, A₁ – ZnS(соответственно, другой элемент, находящийся в той же группе - Zn), A₂ – Cd(NO₃)₂, A₃ – Cd(OH)₂.

Реакции:



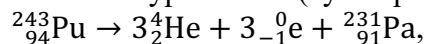
В минерале сфалерите (ZnS) 0,4% по массе CdS – значит, если было взято 100 г сфалерита, то $m(\text{CdS}) = 100 \text{ г} \cdot 0,004 = 0,4 \text{ г}$; $n(\text{CdS}) = \frac{0,4 \text{ г}}{128,409 \text{ г/моль}} = 3,115 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$. По уравнениям (1) и (2) $n(\text{CdS}) = n(\text{CdO}) = n(\text{Cd})$. Отсюда $n(\text{NO}_2) = 2n(\text{Cd}) = 6,23 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$.

По закону Менделеева-Клапейрона: $pV = nRT$, откуда $V = \frac{nRT}{p} = \frac{6,23 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 273,15 \text{ К}}{100,5 \text{ кПа}} = 0,140777 \text{ л}$, или 140,78 мл, что соответствует задаче.

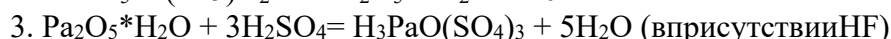
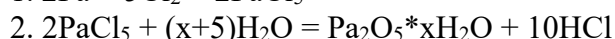
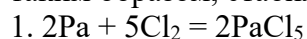
$\omega(\text{Cd})_{\text{гидроксид кадмия}} = \frac{112,411}{146,425} = 0,7677$, что соответствует задаче.

2. B – Pa, B₁ – PaCl₅, B₂ – Pa₂O₅, B₃ – H₃PaO(SO₄)₃

Напишем уравнение (суммарное) полураспада:



таким образом, стабильный изотоп - ²³¹₉₁Pa. Уравнения реакций:



$n(\text{Pa}) = \frac{0,01 \text{ г}}{231,0358 \text{ г/моль}} = 4,328 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$; $n(\text{Pa}) = n(\text{PaCl}_5)$ – значит, $m(\text{PaCl}_5) = 4,328 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot 408,2858 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 0,01767 \text{ г}$.

Для вещества B₃ составим таблицу:

Элемент	Масса элемента в 100 г соед.	Количество элемента в 100 г соед.	НОД	Соотношение
---------	------------------------------	-----------------------------------	-----	-------------

H	0,561 г	0,55655 моль	0,18579	3
Pa	42,924 г	0,18579 моль	0,18579	1
O	38,642 г	2,41528 моль	0,18579	13
S	17,873 г	0,55738 моль	0,18579	3

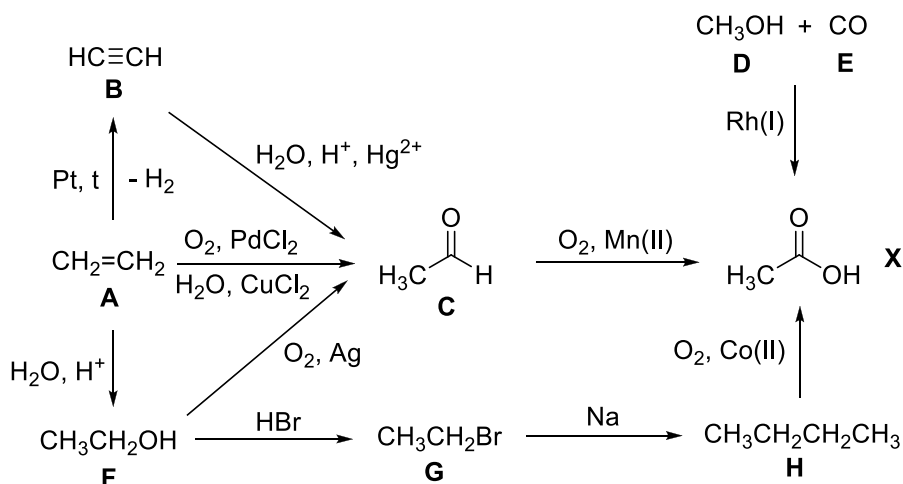
Соотношение атомов H:Pa:O:S = 3:1:13:3, что соответствует формуле $\text{H}_3\text{PaS}_3\text{O}_{13}$, или $\text{H}_3\text{PaO}(\text{SO}_4)_3$.

Рекомендации к оцениванию

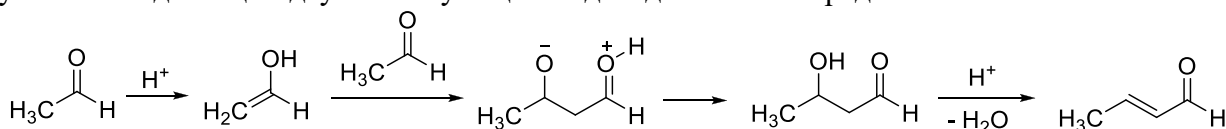
Элемент А	0,5 балла
Вещества А1 – А3 по 0,5 балла	1,5 балла
Уравнения реакций – по 0,5 балла	3 балла
Элемент В	1 балл
Вещества В1 – В2 по 0,5 балла	1 балл
Соединение В3	1,5 балла
Уравнения реакций – по 0,5 балла	1,5 балла
Итого	10 баллов

Задача 4

На схеме зашифрованы различные промышленные методы получения уксусной кислоты (**X**). Она также может быть получена в результате процесса брожения. Ключом к решению является реакция Кучерова (гидратация алкина в присутствии соединений ртути). **A** – этилен, **B** – ацетилен, **C** – ацетальдегид, **D** – метанол, **E** – монооксид углерода, **F** – этанол, **G** – бромэтан, **H** – бутан.



- 1) Побочный продукт реакции **B** → **C** – непредельный альдегид (кротоновый), образующийся в результате конденсации двух молекул ацетальдегида в кислой среде:



2) Превращение этилена в ацетальдегид осуществляется кислородом в водном растворе в присутствии хлорида палладия(II) и хлорида меди(II), так называемый «Вакер-процесс».

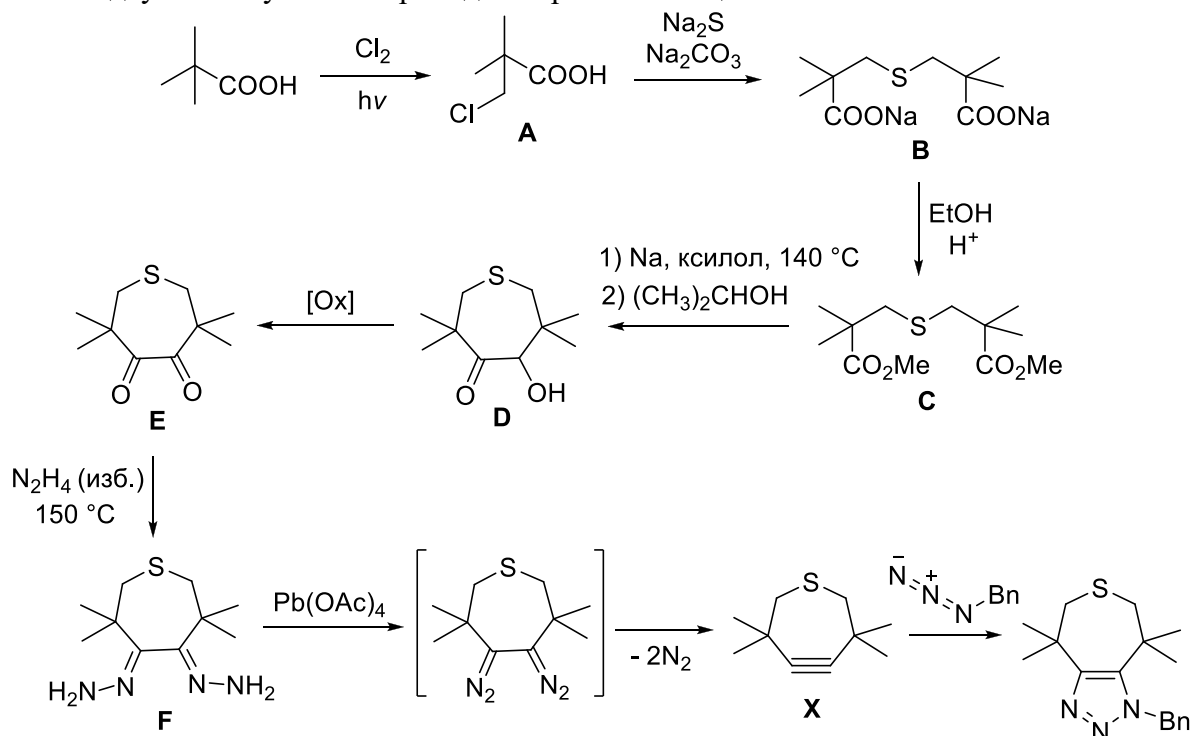
3) Ледяная уксусная кислота. Название связано с тем, что безводная уксусная кислота при обычной температуре твердая и похожа на лёд (температура плавления около 17 °C). На название «ледяная» указывает эпиграф к задаче.

Рекомендации к оцениванию:

Формулы веществ A–C, F–H, X – по 1 баллу	7 баллов
Формулы веществ D, E – по 0.5 балла	1 балл
Побочный продукт (структура + механизм) – по 0.5 балла	1 балл
Условия A → C (обязательно упоминание кислорода и хлорида палладия)	0.5 балла
Название «ледяная»	0.5 балла
ИТОГО:	10 баллов

Задача 5

Задача посвящена академику А.Е. Фаворскому, являющемуся основоположником химии ацетилена, поэтому логично предположить, что в задаче фигурируют алкины. По числу атомов углерода в соединениях **D** – **F** и **X** видно, что в их формировании участвуют две молекулы триметилуксусной кислоты. Первая стадия – её хлорирование на свету. Затем следует двойное нуклеофильное замещение хлора сульфид-анионом и реакция этерификации. Формальная непредельность в соединении **D** равна 2. Так как на стадии **C** → **D** замыкается цикл (это ацилоиновая конденсация), то остается одна единица непредельности, т.е. двойная связь (C=C или C=O). Далее происходит окисление в соединение дикетон **E**. Вещество **D** содержит атом серы, также способный окисляться, поэтому на этой стадии возможно использование только мягких окислителей (соли Cu(II), соли Fe(III), MnO₂ и т.п.). На следующей стадии в реакцию вступают две молекулы гидразина и отщепляется две молекулы воды – образуется дигидразон **F**, который окисляется тетраацетатом свинца в неустойчивое диазосоединение. Отщепление двух молекул азота приводит образованию циклического алкина **X**.



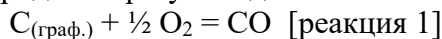
«Клик»-химия – концепция синтеза органических молекул путём мгновенного, «по щелчку» (от англ. click), соединения отдельных молекулярных блоков, при котором не образуется побочных продуктов, а гетероатомные молекулярные системы получаются с высоким выходом и в мягких условиях. Из-за углового напряжения в цикле соединения **X**, тройная связь в нем является реакционноспособной и быстро и без побочных продуктов вступает в реакцию циклоприсоединения с бензилазидом с образованием 1,2,3-триазола.

Рекомендации к оцениванию:

1. Структурные формулы веществ A–F,X – по 1 баллу (за формулу D со связью C=C и двумя группами OH – 0.5 балла)	7 баллов
2. Выбор реагента для окисления	1 балл
3. Определение понятия «клик»-химии	1 балл
4. Продукт с бензилазидом	1 балл
ИТОГО: 10 баллов	

Задача 6

1) При реакции графита с кислородом образуется два основных продукта – CO и CO₂.



Необходимо установить какое из этих веществ соответствует **A**, а какое – **B**. В молекуле CO₂ больше атомов, а также больше степеней свободы, чем для молекулы CO, при этом оба вещества являются газами при стандартных условиях, поэтому энтропия CO₂ должна быть больше чем CO. По данным таблицы из условия энтропия вещества **B** больше, чем вещества **A**, из чего делаем вывод, что вещество **A** – CO, а вещество **B** – CO₂. Дополнительным подтверждением этому служит и энтальпия образования из простых веществ, которая меньше в случае CO₂, поскольку в нем больше связей C–O, чем в CO.

2) Рассчитаем стандартные изменения энтальпии и энтропии реакций по закону Гесса. Для первой реакции имеем:

$$\begin{aligned} \Delta_{r1} H_{298.15K}^0 &= \Delta_f H_{298.15K}^0(CO) - \Delta_f H_{298.15K}^0(C_{\text{граф}}) - \frac{1}{2} \Delta_f H_{298.15K}^0(O_2) = \\ &= -110.5 - 0 - \frac{1}{2} \cdot 0 = -110.5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \\ \Delta_{r1} S_{298.15K}^0 &= S_{298.15K}^0(CO) - S_{298.15K}^0(C_{\text{граф}}) - \frac{1}{2} S_{298.15K}^0(O_2) = \\ &= 197.5 - 5.7 - \frac{1}{2} \cdot 205.0 = 89.3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \end{aligned}$$

Для второй реакции:

$$\begin{aligned} \Delta_{r2} H_{298.15K}^0 &= \Delta_f H_{298.15K}^0(CO_2) - \Delta_f H_{298.15K}^0(C_{\text{граф}}) - \Delta_f H_{298.15K}^0(O_2) = \\ &= -393.5 - 0 - 0 = -393.5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \\ \Delta_{r2} S_{298.15K}^0 &= S_{298.15K}^0(CO_2) - S_{298.15K}^0(C_{\text{граф}}) - S_{298.15K}^0(O_2) = \\ &= 213.7 - 5.7 - 205.0 = 3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \end{aligned}$$

Стандартные энергии Гиббса реакций рассчитываются по формуле:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0$$

Поскольку в условии сказано, что зависимостью $\Delta_r H_T^0$ и $\Delta_r S_T^0$ от температуры можно пренебречь, получаем:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0 = \Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298.15K}^0 - T \Delta_r S_{298.15K}^0$$

Для температуры в 1000 К.

$$\Delta_{r1} G_{1000K}^0 = -110500 - 1000 \cdot 89.3 = -199800 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta_{r2} G_{1000K}^0 = -393500 - 1000 \cdot 3 = -396500 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

Зная стандартные энергии Гиббса реакций можно вычислить константы равновесия:

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K$$

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}}$$

$$K_1 = e^{\frac{-199800}{8.314 \cdot 1000}} = 2.73 \cdot 10^{10}$$

$$K_2 = e^{\frac{-396500}{8.314 \cdot 1000}} = 5.15 \cdot 10^{20}$$

3) Константы равновесия K_1 и K_2 выражаются через давления газов в сосуде следующим образом:

$$K_1 = \frac{p_{CO}}{p_{O_2}^{\frac{1}{2}}} = \frac{p_{CO}}{\sqrt{p_{O_2}}}$$

$$K_2 = \frac{p_{CO_2}}{p_{O_2}}$$

где все давления имеют размерность атмосфер.

Если присоединить к этим двум уравнениям уравнение материального баланса на атомы кислорода:

$$2n_{\text{до реакции}}(O_2) = 2n_{\text{в равновесии}}(O_2) + 2n_{\text{в равновесии}}(CO_2) + n_{\text{в равновесии}}(CO)$$

и выразить количества каждого газа через его парциальное давление в равновесии

$$n_i = \frac{p_i V}{RT} \sim p_i$$

$$2p_{\text{до реакции}}(O_2) = 2p_{\text{в равновесии}}(O_2) + 2p_{\text{в равновесии}}(CO_2) + p_{\text{в равновесии}}(CO)$$

$$2p_{\text{до реакции}}(O_2) = 2p_{O_2} + 2p_{CO_2} + p_{CO}$$

то получается система из трех уравнений с тремя неизвестными:

$$\begin{cases} K_1 = \frac{p_{CO}}{\sqrt{p_{O_2}}} \\ K_2 = \frac{p_{CO_2}}{p_{O_2}} \\ 2p_{\text{до реакции}}(O_2) = 2p_{O_2} + 2p_{CO_2} + p_{CO} \end{cases}$$

Заметим, что все упомянутые давления относятся к температуре 1000 К, и давление $p_{\text{до реакции}}(O_2)$ в том числе. Оно не равно тому давлению, при котором был закачан кислород при комнатной температуре (3 атм.), а должно быть пересчитано на 1000 К

$$p_{\text{до реакции}}(O_2) = \frac{1000}{298} \cdot 3 = 10.07 \text{ атм.}$$

Выразим p_{CO} и p_{CO_2} из первого и второго уравнений системы:

$$p_{CO} = K_1 \sqrt{p_{O_2}}$$

$$p_{CO_2} = K_2 p_{O_2}$$

и подставим в третье уравнение

$$2p_{\text{до реакции}}(O_2) = 2p_{O_2} + 2K_2 p_{O_2} + K_1 \sqrt{p_{O_2}}$$

Произведем замену $t = \sqrt{p_{O_2}}$ и получаем квадратное уравнение:

$$2t^2(1 + K_2) + K_1 t - 2p_{\text{до реакции}}(O_2) = 0$$

Решением которого являются два корня:

$$t = \frac{K_1}{4(K_2 + 1)} \left(-1 \pm \sqrt{1 + \frac{16(K_2 + 1)p_{\text{до реакции}}(O_2)}{K_1^2}} \right)$$

Один из этих корней отрицательный, а другой положительный. По смыслу под квадратный корень из давления подходит только положительный корень.

$$t = \frac{K_1}{4(K_2 + 1)} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{16(K_2 + 1)p_{\text{до реакции}}(O_2)}{K_1^2}} \right)$$

Данное выражение можно упростить, приняв во внимание то, что $K_2 \gg 1$:

$$t \approx \frac{K_1}{4K_2} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{16K_2 p_{\text{до реакции}}(O_2)}{K_1^2}} \right)$$

В то же время:

$$\begin{aligned} \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} &= \frac{K_2 p_{O_2}}{K_1 \sqrt{p_{O_2}}} = \frac{K_2}{K_1} \sqrt{p_{O_2}} = \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{K_1}{4K_2} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{16K_2 p_{\text{до реакции}}(O_2)}{K_1^2}} \right) = \\ &= \frac{1}{4} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{16K_2 p_{\text{до реакции}}(O_2)}{K_1^2}} \right) \end{aligned}$$

Остается подставить числа:

$$\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = \frac{1}{4} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{16 \cdot 5.15 \cdot 10^{20} \cdot 10.07}{(2.73 \cdot 10^{10})^2}} \right) = 2.39$$

Рекомендации к оцениванию:

1. Правильное определение веществ **A** и **B** с обоснованием (по 0.5 балла за 1 балл каждое вещество)
2. Правильный расчет $\Delta_{r1}H_{298.15K}^0, \Delta_{r1}S_{298.15K}^0, \Delta_{r2}H_{298.15K}^0, \Delta_{r2}S_{298.15K}^0$ (по 0.5 балла за каждую величину, с неправильными или отсутствующими размерностями – 0 баллов)
Правильный расчет K_1 и K_2 – (по 0.5 баллов за каждую)
3. Записана система из трех уравнений (см. решение) или её эквивалент – 2 балла
Выведена формула для расчета отношения давлений CO_2 и CO или её эквивалент – 2 балла
Правильно рассчитано численное значение отношения давлений CO_2 и CO – 2 балла

ИТОГО: 10 баллов