

Всероссийская олимпиада школьников по химии

Муниципальный этап

2022 – 2023 уч. г.

11 класс

Решения и критерии оценивания

В итоговую оценку из 6 задач засчитываются 5 решений, за которые участник набрал наибольшие баллы, то есть одна из задач с наименьшим баллом не учитывается.

**Задача 1**

1.  $\text{NaBiO}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{BiCl}_3 + \text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
2.  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9 + 4\text{HCl} \rightarrow 2\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2 + 9\text{CO}$
3.  $\text{Fe} + 2\text{KNO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{FeO}_4 + 2\text{NO}$
4.  $\text{Pb}_3\text{O}_4 + 4\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
5.  $5\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3 + 8\text{NaMnO}_4 + 12\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 10\text{CH}_3\text{COOH} + 8\text{MnSO}_4 + 4\text{Na}_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$

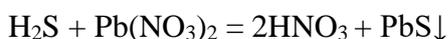
**Критерии оценивания:**

1. Определение каждого пропущенного вещества по 1 баллу
2. Написание уравнения реакции с верными коэффициентами по 2 балла

**Итого 20 баллов**

**Задача 2**

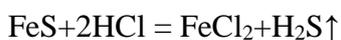
В результате взаимодействия сероводорода с разбавленными растворами солей многих элементов труднорастворимые сульфиды. В частности, при взаимодействии сероводорода с нитратом свинца, протекает реакция:



Найдём количество сероводорода, принявшего участие в этой реакции:

$$v_2(\text{H}_2\text{S}) = v(\text{PbS}) = \frac{m(\text{PbS})}{M(\text{PbS})} = \frac{2,39 \text{ г}}{239 \text{ г/моль}} = 0,01 \text{ моль}$$

Сероводород образовывался по реакции:



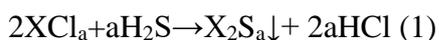
Его количество вещества равно:

$$\nu_1(H_2S) = \nu(FeS) = \frac{m(FeS)}{M(FeS)} = \frac{1,406 \text{ г}}{88 \text{ г/моль}} = 0,016 \text{ моль}$$

Следовательно, с растворами солей элементов X и Y прореагировало

$$\nu(H_2S) = \nu_1(H_2S) - \nu_2(H_2S) = 0,016 \text{ моль} - 0,01 \text{ моль} = 0,006 \text{ моль}$$

Теперь составим уравнения взаимодействия солей с сероводородом в общем виде:



Коэффициенты одинаковы, так как элементы находятся в одной группе, что намекает на одинаковую степень окисления.

Масса выпавших сульфидов может быть определена следующим образом:

$$M(X_2S_a) \cdot \nu(X_2S_a) + M(Y_2S_a) \cdot \nu(Y_2S_a) = 0,586 \text{ г}$$

Исходя из одинаковой молярности растворов (а при одинаковом объёме и количестве моль  $XCl_a$  и  $YCl_a$ ), упрощаем уравнение (3), выразив количества солей через количество сероводорода, принявшего участие в реакциях (1) и (2):

$$(M(X_2S_a) + M(Y_2S_a)) \cdot \frac{\nu(H_2S)}{2a} = 0,586 \text{ г}$$

Переберем значения "а" от 1 до 4 (обычно сульфиды с большей степенью окисления в таких условиях не образуются).

1. При  $a = 1$  суммарная молярная масса  $M(X) + M(Y)$  составляет 65,6 г/моль, что не соответствует ни одной паре элементов, подходящих под условия задачи.
2. При  $a = 2$  суммарная молярная масса  $M(X)+M(Y)$  составляет 131,1 г/моль, что также не соответствует ни одной паре элементов, подходящих под условия задачи.
3. При  $a = 3$  суммарная молярная масса  $M(X)+M(Y)$  составляет 196,7 г/моль, что соответствует паре элементов As и Sb, подходящих под условия задачи.

Таким образом, искомые элементы **X=As, Y=Sb**

**Уравнения всех упомянутых реакций:**

1.  $\text{H}_2\text{S} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{HNO}_3 + \text{PbS}\downarrow$
2.  $\text{FeS} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$
3.  $2\text{AsCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{As}_2\text{S}_3\downarrow$  (жёлтый) +  $6\text{HCl}$
4.  $2\text{SbCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Sb}_2\text{S}_3\downarrow$  (оранжевый) +  $6\text{HCl}$

Молярная концентрация  $c(\text{AsCl}_3)$  по условию равна  $c(\text{SbCl}_3)$  и составляет:

$$v(\text{As}_2\text{S}_3) = \frac{v(\text{H}_2\text{S})}{2a} = \frac{0,006 \text{ моль}}{2 \cdot 3} = 0,001 \text{ моль}$$

$$\frac{v(\text{AsCl}_3)}{V(p - pa)} = \frac{2v(\text{As}_2\text{S}_3)}{V(p - pa)} = \frac{2 \cdot 0,001 \text{ моль}}{0,1 \text{ л}} = \mathbf{0,02 \text{ М}}$$

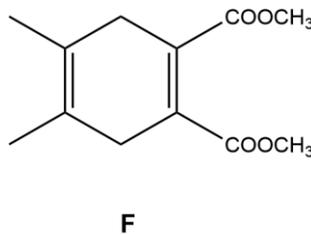
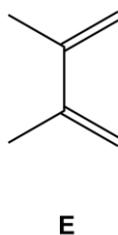
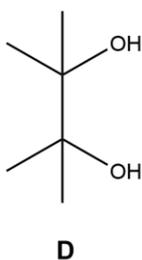
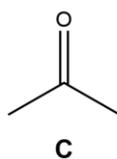
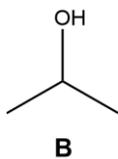
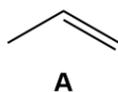
**Критерии оценивания:**

1. Определение элементов X и Y по 4 балла
2. Написание уравнений реакций с верными коэффициентами по 2 балла  
(4 уравнения)
3. Определение молярной концентрации хлоридов 4 балла

**Итого**

**20 баллов**

**Задача 3**



Реакция превращения из **E** в **F** – реакция Дильса-Альдера или диеновый синтез

**Критерии оценивания:**

1. Структурные формулы соединений **A-F** по 3 балла

2. Название реакции превращения **E** в **F**

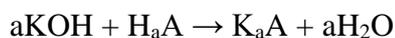
2 балла

**Итого**

**20 баллов**

#### Задача 4

1. Из условия ясно, что **A** обладает кислотными свойствами. По результатам нейтрализации попробуем установить молярную массу и формулу вещества:



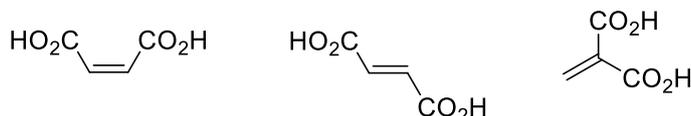
$$m(\text{KOH}) = \rho \cdot V \cdot \omega = 1,1 \text{ г/мл} \cdot 3,07 \text{ мл} \cdot 0,1 = 0,3377 \text{ г}$$

$$n(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{M(\text{KOH})} = \frac{0,3377 \text{ г}}{56 \text{ г/моль}} = 0,006 \text{ моль}$$

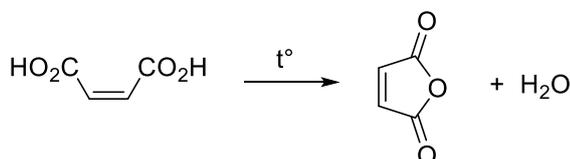
$$n(\text{H}_a\text{A}) = \frac{n(\text{KOH})}{a} = \frac{0,006}{a} \text{ моль}$$

$$M(\text{H}_a\text{A}) = \frac{m(\text{H}_a\text{A})}{n(\text{H}_a\text{A})} = \frac{0,348a \text{ г}}{0,006 \text{ моль}} = 58,0 \text{ г/моль}$$

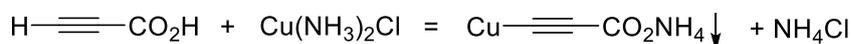
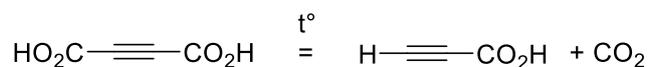
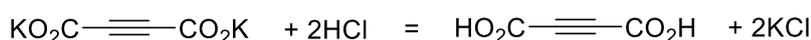
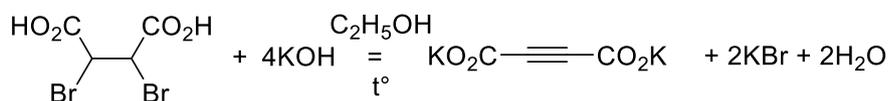
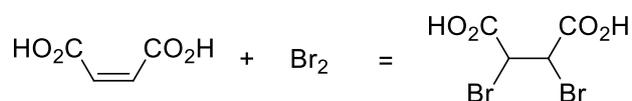
Если кислота одноосновная, то ее молярная масса  $M=58$  г/моль, что не может соответствовать какой-либо карбоновой кислоте. Если же кислота двухосновная, то ее  $M=116$  г/моль, а ее молекулярная формула  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ . Именно эта формула согласуется с результатами сжигания навески **A**. Таким образом, **A** имеет формулу  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ . Для дикислоты такого состава возможно три изомера: малеиновая кислота (цис-1,2-этилендикарбоновая кислота), фумаровая кислота (транс-1,2-этилендикарбоновая кислота) и 2-метиленмалоновая кислота.



2. Потеря массы соответствует одной молекуле воды, поэтому логично предположить, что произошла внутримолекулярная дегидратация с образованием циклического ангидрида. Фумаровая и 2-метиленмалоновая кислоты не удовлетворяют условию задачи, поскольку фумаровая кислота не подвергается внутримолекулярной дегидратации, а из 2-метиленмалоновой кислоты будет образовываться соединение с четырехчленным циклом. Таким образом, **A** – малеиновая кислота, а продукт дегидратации, содержащий цикл из 5 атомов углерода малеиновый ангидрид.



3. Бромирование малеиновой кислоты в хлороформе дает 2,3-диброммалоновую кислоту. Ее кипячение со спиртовым раствором щелочи приводит к дегидрогалогенированию и образованию тройной связи. При пиролизе полученной ацетилендикарбоновой кислоты возможно удаление только одной карбоксильной группы, поскольку в условии сказано, что соединение **X** – кислота (удаление двух карбоксильных групп в результате пиролиза привело бы к образованию ацетилена, который не является кислотой, однако терминальные атомы водорода обладают повышенными, в отличие от алканов, кислотными свойствами). Таким образом **X** – пропиоловая кислота. Добавление избытка  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$  к пропиоловой кислоте дает ацетиленид меди.



### Критерии оценивания:

- |   |            |
|---|------------|
| 1. Установление молекулярной формулы вещества | 2 балла    |
| 2. Определение структурных формул изомеров    | по 2 балла |
| 3. Написание уравнений 1-6                    | по 2 балла |

**Итого**

**20 баллов**

### Задача 5

До сгорания объем этанола в сосуде составлял

$$V = \pi \cdot R^2 \cdot H = 3,14 \cdot 5^2 \cdot 20 = 1570 \text{ см}^3$$

После сгорания магния объем этанола увеличился на

$$V = 3,14 \cdot 1^2 \cdot 5,4 = 17 \text{ см}^3$$

Поскольку объемное расширение жидкостей описывается формулой

$$V = V_0(1 + \alpha \Delta t)$$

где  $\Delta t$  – изменение температуры,  $\alpha$  – коэффициент объемного расширения, то

$$\Delta t = \frac{V - V_0}{\alpha V_0} = \frac{17}{1570 \cdot 0,0011} = 9,8 \text{ К}$$

Определим количество выделившейся теплоты

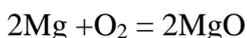
$$m = \rho V = 1,57 \cdot 0,8 = 1,26 \text{ кг}$$

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta t = 1,26 \cdot 2,42 \cdot 9,8 = 29,9 \text{ кДж}$$

Это количество теплоты выделилось при взаимодействии 1,2 г магния и 2,0 г кислорода.

$$n(\text{Mg}) = \frac{m(\text{Mg})}{M(\text{Mg})} = \frac{1,2}{24} = 0,05 \text{ моль}$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{m(\text{O}_2)}{M(\text{O}_2)} = \frac{2,0}{32} = 0,0625 \text{ моль}$$



Кислород взят в избытке. По определению – теплота сгорания - тепловой эффект реакции сгорания одного моля вещества в кислороде до образования оксидов в высшей степени окисления. В расчете на 1 моль тепловой эффект составит

$$Q_b(\text{Mg}) = \frac{Q}{n(\text{Mg})} = \frac{29,9}{0,05} = 598 \text{ кДж/моль}$$

#### Критерии оценивания:

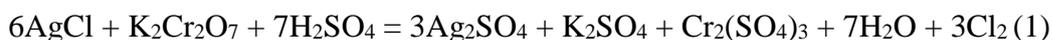
- |   |            |
|---|------------|
| 1. Расчёт объёма этанола до и после сгорания магния | по 2 балла |
| 2. Расчёт повышения температуры этанола             | 5 баллов   |
| 3. Расчёт количества выделяющейся теплоты           | 5 баллов   |
| 4. Расчёт теплового эффекта реакции сгорания магния | 6 баллов   |

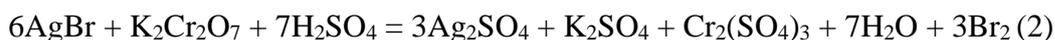
**Итого**

**20 баллов**

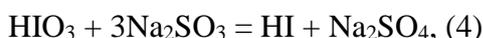
#### Задача 6

При обработке смеси хлорида, бромида и иодида серебра раствором дихромата калия в концентрированной серной кислоте происходят следующие реакции:

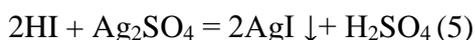
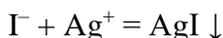




При обработке полученного раствора избытком сульфита натрия **и**одноватая кислота восстанавливается до **и**одоводородной:



которая дает осадок с ионом серебра, присутствующ**и**м в растворе:



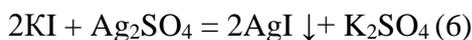
Как видно уравнений 3-5, масса иодида серебра, выпавшего в осадок, равна массе иодида серебра, содержащегося в исходной смеси.

$$m(\text{AgI}) = 0,250 \text{ г}$$

$$\omega(\text{AgI}) = \frac{m(\text{AgI})}{m_{\text{смеси}}} = \frac{0,250 \text{ г}}{0,725 \text{ г}} = 0,3448$$

$$m(\text{AgBr}) + m(\text{AgCl}) = m_{\text{смеси}} - m(\text{AgI}) = 0,725 \text{ г} - 0,250 \text{ г} = 0,475 \text{ г}$$

Действие иодида калия на фильтрат приводит к образованию иодида серебра.



Из уравнений реакций 1, 2 и 6 видно, что:

$$n(\text{AgCl}) = n_1(\text{AgI})$$

$$n(\text{AgBr}) = n_2(\text{AgI})$$

где  $n_1(\text{AgI})$  и  $n_2(\text{AgI})$  количества вещества иодида серебра, образовавшиеся из хлорида и бромида серебра соответственно.

Пусть количество  $\text{AgCl}$  в изначальной смеси составляло  $x$  моль, а количество  $\text{AgBr}$  –  $y$  моль, тогда:

$$\begin{cases} m(\text{AgCl}) + m(\text{AgBr}) = 0,475 \text{ г} \\ m(\text{AgI}) = 0,250 \text{ г} \end{cases}$$

$$\begin{cases} 143,5x + 188y = 0,475 \\ 235x + 235y = 0,250 \end{cases}$$

$$\begin{cases} x = 0,002 \text{ моль} \\ y = 0,001 \text{ моль} \end{cases}$$

$$m(\text{AgCl}) = M(\text{AgCl}) \cdot n(\text{AgCl}) = 143,5 \text{ г/моль} \cdot 0,002 \text{ моль} = 0,287 \text{ г}$$

$$m(\text{AgBr}) = M(\text{AgBr}) \cdot n(\text{AgBr}) = 188 \text{ г/моль} \cdot 0,001 \text{ моль} = 0,188 \text{ г}$$

$$\omega(\text{AgCl}) = \frac{m(\text{AgCl})}{m_{\text{смеси}}} = \frac{0,287 \text{ г}}{0,725 \text{ г}} = 0,3959$$

$$\omega(\text{AgBr}) = \frac{m(\text{AgBr})}{m_{\text{смеси}}} = \frac{0,188 \text{ г}}{0,725 \text{ г}} = 0,2593$$

**Критерии оценивания:**

1. Уравнения реакций 1-3	по 2 балла
Уравнения реакций 4-6	по 1 баллу
2. Расчёт массы иодида серебра	1 балл
Расчёт массовой доли иодида серебра	2 балла
3. Расчёт масс хлорида и бромида серебра	по 2 балла
Расчёт массовых долей хлорида и бромида серебра	по 2 балла
<b>Итого</b>	<b>20 баллов</b>