

## Решения заданий муниципального этапа ВсОШ 2023-24, Липецкая область

### 10 класс

Задача 10-1. Всё — яд, всё — лекарство

Химический элемент X встречается в природе главным образом в виде минералов, содержащих также серу (как бинарных, так и более сложного состава). Примерами таких минералов являются А, Б, В, Г, Д, данные о составе которых приведены в таблице:

Минерал	А	Б	В	Г	Д
$\omega(X)$ , %	61,0	70,1	46,0	45,2	45,2
$\omega(S)$ , %	39,0	29,9	19,6	19,3	19,3

1. Основываясь на данных о составе минералов, определите элемент X.

Из таблицы видно, что А и Б – бинарные соединения (сумма массовых долей серы и X составляет 100%). Элемент X удобно определить именно по их составу.

Пусть А содержит 1 атом серы, тогда  $M(A)=32/0,39=82$  г/моль. Тогда в случае состава XS атомная масса X составит  $82-32=50$  (ближе всего ванадий, но его атомная масса ближе к 51), а при составе  $X_2S - 25$ , такого одновалентного элемента нет).

Если А содержит 2 атома серы, то  $M(A)=2*32/0,39=164$ , при составе  $XS_2$  атомная масса X составит  $164-32*2=100$ , подходящего элемента тоже нет.

При трёх атомах серы  $M(A)=3*32/0,39=246$ , вычитая 3 атома серы, получим  $246-96=150$ , состав может быть  $XS_3$  или  $X_2S_3$ , X – шестивалентный элемент с атомной массой 150 (такого нет) или трёхвалентный с атомной массой 75 – мышьяк.

Этот же результат можно было получить, применив к А закон эквивалентов (получилось бы  $M_3(X)=25$ , при  $Z=3 X - As$ ).

2. Определите химические формулы А-Д, если дополнительно известно, что Б имеет молекулярное строение и при нагревании возгоняется с образованием паров, которые почти в 15 раз тяжелее воздуха, а при растворении В,Г,Д в азотной кислоте раствор приобретает жёлтую, розовую и зелёную окраску соответственно

Состав А уже практически определён в п.1 ( $As_2S_3$ ).

Б состоит из тех же элементов. Тогда в 100 г этого вещества  $n(S)=29,9/32=0,934$ ;  $n(As)=70,1/75=0,935$ ;  $n(S):n(As)=1:1$ , простейшая формула  $AsS$ . Этой формуле соответствует молекулярная масса 107, а для того, чтобы пары были тяжелее воздуха в 15 раз, требуется 435, что требует умножения простейшей формулы на 4 (получится 428, но в условии сказано «почти в 15 раз»). Итак, Б –  $As_4S_4$ .

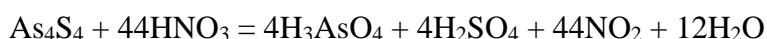
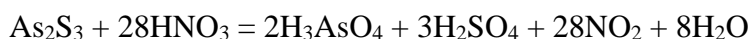
Определим соотношение мышьяка и серы в веществе В. В 100 г вещества  $n(S)=19,6/32=0,613$ ;  $n(As)=46,0/75=0,613$ ;  $n(S):n(As)=1:1$ ,  $M(B)=32/0,196=163$  (или  $75/0,46=163$ ),  $163-(32+75)=56$ , что соответствует железу, и тогда В –  $FeAsS$ . Вариант ответа с двумя атомами кремния вместо железа не подходит, так как не получится окрашенного раствора при растворении в азотной кислоте.

Аналогично находим для Г и Д  $M=166$  и отношение  $n(S):n(As)=1:1$ . После вычитания из молекулярной массы атомных масс серы и мышьяка остаётся 59, что может соответствовать

кобальту или никелю. Но, учитывая цвет растворов после реакции с азотной кислотой, Г – CoAsS, Д - NiAsS.

3. Напишите уравнения реакций А-Д с избытком концентрированной азотной кислоты при нагревании.

При написании уравнений реакций следует учитывать, что избыток концентрированной азотной кислоты переведёт сульфидную серу в серную кислоту, мышьяк – в мышьяковую кислоту, железо – в нитрат железа (III), кобальт и никель – в нитраты Me (II), азотная кислота восстановится до NO<sub>2</sub>.



В написании уравнений возможна некоторая вариативность, например, железо, кобальт и никель могут быть записаны в виде сульфатов, а не нитратов. Такие уравнения при условии верной расстановки коэффициентов и правильных степеней окисления всех элементов следует засчитывать как правильные. Также можно засчитать и образование арсенатов металлов, хотя оно маловероятно в присутствии избытка сильных кислот.

4. Соединения элемента X ядовиты, смертельная доза составляет 1,4 мг X на килограмм массы тела. Тем не менее, в ультрамикроколичествах он, по-видимому, необходим организму. Его соединения содержатся в некоторых природных минеральных водах. Например, в абхазской минеральной воде «Ауадхара» содержится элемент X в виде аниона кислой соли, в которой этот элемент проявляет промежуточную степень окисления. Концентрация этого иона может достигать  $4 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Оцените объём этой минеральной воды, в котором содержится количество X, смертельное для человека массой 70 кг.

Кислота с промежуточной степенью окисления – мышьяковистая H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> (в случае HAsO<sub>2</sub> нет кислых солей), анион – H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup> или HAsO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Расчёт по первому из этих анионов: в 1 литре воды  $m(\text{H}_2\text{AsO}_3^-) = cM = 4 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot 125 \text{ г/моль} = 0,005 \text{ г}$ ;  $m(\text{As}) = 0,005 \cdot 75/125 = 0,003 \text{ г} = 3 \text{ мг}$ . Смертельная доза  $1,7 \cdot 70 = 119 \text{ мг}$ ;  $119 \text{ мг} : 3 \text{ мг/л} = 39,7 \text{ л}$ .

Расчёт по аниону HAsO<sub>3</sub><sup>2-</sup> даёт близкую величину 40,2 л. Принимаются оба варианта.

Так что отравиться стаканом такой минералки не получится, но ПДК мышьяка в питьевой воде ниже на 3 порядка, использовать такую воду повседневно в качестве столовой не следует – её дозировка должна быть ограниченной и назначаться врачом...

Система оценивания: п.1 – 1 балл за установление элемента с расчётом, без расчёта не оценивается.

П.2 – по 1 баллу за каждое вещество при условии подтверждения расчётом. Без расчёта не оценивается. Всего 5 баллов.

П.3 – по 1 баллу за каждое уравнение с правильными степенями окисления в продуктах и правильными коэффициентами. В случае ошибки в коэффициентах 0,5 балла. При неправильных степенях окисления в продуктах 0 баллов. Всего 5 баллов.

П.4 – 1 балл.

Итого 12 баллов.

Задача 10-2. Квантовые точки

5 октября 2023 года Шведская королевская академия наук присудил Нобелевскую премию по химии Алексею Екимову, Луису Брюсу и Мунги Бавенди за открытие и синтез квантовых точек – полупроводниковых нанокристаллов. Особенностью таких частиц является зависимость их свойств от размера. Это позволяет, меняя способ получения квантовых точек, управлять их характеристиками.

Впервые квантовые точки были получены Екимовым. Они представляли собой наночастицы CuCl в стекле. Было обнаружено, что их спектр поглощения зависит от радиуса квантовых точек, при этом смещение энергии поглощаемого фотона, вызванное квантовыми эффектами, определяется по следующей формуле:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2},$$

где  $\hbar$  с чертой - приведённая постоянная Планка, равная  $\hbar/2\pi = 1,055 \cdot 10^{-34}$  Дж·с;  $h$  – постоянная Планка,  $6,63 \cdot 10^{-34}$  Дж·с;  $m$  - эффективная масса электрона,  $1,093 \cdot 10^{-30}$  кг;  $a$  – радиус квантовой точки, м.

1. Выведите формулу для разницы  $\Delta\lambda$  между пиками поглощения для частиц с радиусами  $a_1$  и  $a_2$ , если известно, что энергия фотона связана с его длиной волны следующим образом:

$$E = \frac{hc}{\lambda},$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $6,63 \cdot 10^{-34}$  Дж·с,  $c$  - скорость света в вакууме,  $3 \cdot 10^8$  м/с.

$$\Delta\lambda = \frac{hc}{\Delta E_1} - \frac{hc}{\Delta E_2}$$

Теперь выразим  $\Delta E$  через радиусы частиц:

$$\Delta E_k = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma_k^2} \Rightarrow \Delta\lambda = \frac{2hcma_1^2}{\hbar^2 \pi^2} - \frac{2hcma_2^2}{\hbar^2 \pi^2} = \frac{2hcm}{\hbar^2 \pi^2} (a_1^2 - a_2^2)$$

Если же учесть соотношение между обычной и приведенной постоянными Планка, получим:

$$\Delta\lambda = \frac{2hcm}{(\hbar/2\pi)^2 \pi^2} (a_1^2 - a_2^2) = \frac{8cm(a_1^2 - a_2^2)}{h} \quad (\text{допускаются оба варианта ответа})$$

Частицы CuCl образовывались в результате высокотемпературного прогрева стёкол, содержащих медь- и хлорсодержащие соединения, при этом средний радиус образующихся квантовых точек пропорционален кубическому корню из времени прогрева:

$$a = k\sqrt[3]{t},$$

где  $k$  – некий коэффициент.

2. Выведите зависимость смещения длины волны пика поглощения квантовых точек от времени прогрева стекла.

$$\Delta\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{2hcma^2}{\hbar^2\pi^2} = \frac{2k^2hcm}{\hbar^2\pi^2} \cdot t^{\frac{2}{3}}$$

Или  $\Delta\lambda = (8k^2cm/h) \cdot t^{2/3}$

3. Определите металл X и вещество A, если массовая доля X в A равна 77,78%, напишите уравнение реакции его образования.

Скорее всего, взаимодействие хлорида X с сульфидом аммония сопровождается образованием сульфида X состава  $XS_{n/2}$ , где  $n$  – валентность X. Тогда:

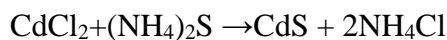
$$\omega(X) = \frac{M(X)}{M(X) + \frac{n}{2}M(S)} = \frac{M(X)}{M(X) + 16n} = 0,7778$$

$$M(X) = 0,7778M(X) + 12,445n \Rightarrow M(X) = 56n$$

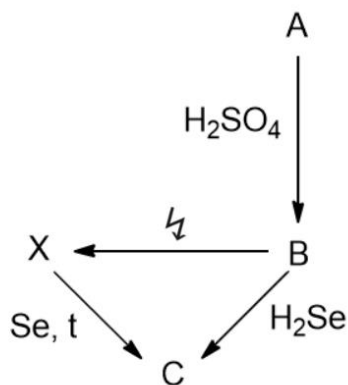
Переберём возможные значения  $n$  и сопоставим полученные X:

<b>n</b>	<b>M(X)</b>	<b>X</b>
1	56	Fe
2	112	Cd
3	168	-
4	224	-
5	280	-
6	336	-

Валентность 1 для железа сомнительна, следовательно, X – Cd, A – CdS.

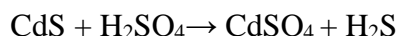


4. Другое соединение X, из которого часто делают квантовые точки – C. Ниже приведена схема его получения.



Определите вещества В и С, напишите уравнения всех реакций, приведённых на схеме.

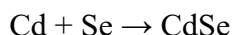
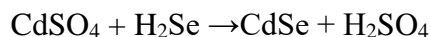
Логично предположить, что при растворении сульфида в серной кислоте образуется сульфид кадмия:



При электролизе выделяются кадмий и кислород:



Наиболее логичным вариантом С является селенид кадмия:



Система оценивания: п.1 – 2 балла за любую из двух конечных формул.

П.2 – 2 балла за любую из двух конечных формул.

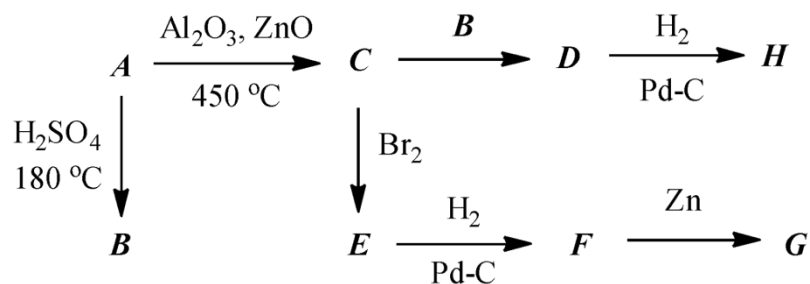
П.3 – по 2 балла за элемент X и вещество А, всего 4 балла.

П.4 – по 1 баллу за каждое из 4 уравнений реакций, по 1 баллу за формулы веществ В и С, всего 6 баллов.

Итого 14 баллов.

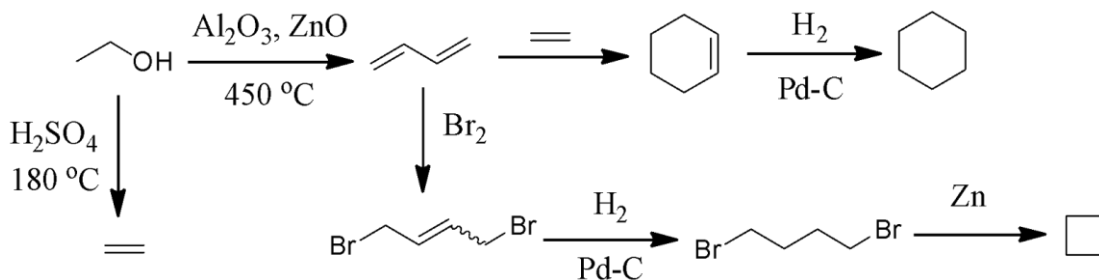
### Задача 10-3. Синтез циклоалканов

Расшифруйте схему синтеза циклоалканов **G** и **H**, если известно, что молярная масса **H** в 1,5 раза больше молярной массы **G**, вещество **A** содержит 52,14% углерода, 13,13% водорода и ещё один элемент, а реакцию С с бромом проводят при повышенной температуре и недостатке брома.



Назовите все зашифрованные вещества.

Решение



- A** – этанол  
**B** – этен (этилен)  
**C** – бутадиеи-1,3  
**D** – циклогексен  
**E** – 1,4-дибромбутен-2  
**F** – 1,4-дибромбутан

Система оценивания:

6 формул по 1 баллу (6 баллов); 6 названий по 0,5 балла (3 балла), подтверждение расчётом состава А (1 балл), проверка соотношения молярных масс G и H (1 балл), всего 11 баллов.

Задача 10-4. О сущности ароматичности бензола и не только

Используя приведённые в таблице средние энергии связей, а также энтальпию испарения воды (44,0 кДж/моль) и стандартную энтальпию сгорания газообразного бензола (–3267,4 кДж/моль), оцените:

- 1) энтальпию образования газообразной воды;
- 2) энтальпию образования жидкой воды;
- 3) стандартную энтальпию сгорания газообразного циклогексана (с образованием газообразной воды);
- 4) энтальпию реакции гидрирования бензола до циклогексана в допущении трёх изолированных двойных связей в молекуле бензола;
- 5) энергию стабилизации ароматического кольца бензола за счёт сопряжения связей;
- 6) энтальпию гидрирования 1,4-дигидронафталина.

Связь	H–H	O=O	C–C	C=C	O–H	C–H	C=O (в CO <sub>2</sub> )
E, кДж/моль	436	497	348	612	463	397	803

Решение

В соответствии с законом Гесса, тепловой эффект реакции можно выразить как разность энергий разрывааемых и образующихся связей. Вследствие этого имеем:

$$1) \text{H}_2(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г}) = \text{H}_2\text{O}(\text{г}); \Delta_f \text{H}^0_{298}(\text{H}_2\text{O}_{\text{г}}) = E(\text{H}-\text{H}) + 0,5E(\text{O}=\text{O}) - 2E(\text{O}-\text{H}) = -241,5 \text{ кДж/моль};$$

$$2) \text{H}_2(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г}) = \text{H}_2\text{O}(\text{ж}); \Delta_f \text{H}^0_{298}(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) = \Delta_f \text{H}^0_{298}(\text{H}_2\text{O}_{\text{г}}) - \Delta \text{H}_{\text{исп}} = -285,5 \text{ кДж/моль};$$

$$3) \text{C}_6\text{H}_{12}(\text{г}) + 9\text{O}_2(\text{г}) = 6\text{CO}_2(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{ж});$$

$$\Delta_c \text{H}^0_{298}(\text{C}_6\text{H}_{12})_{\text{г}} = 6E_{\text{C}-\text{C}} + 12E_{\text{C}-\text{H}} + 9E_{\text{O}=\text{O}} - 12E_{\text{C}=\text{O}} - 12E_{\text{O}-\text{H}} = 6 \cdot 348 + 12 \cdot 397 + 9 \cdot 497 - 12 \cdot 803 - 12 \cdot 463 = -3867 \text{ кДж/моль}$$

$$4) \text{C}_6\text{H}_6(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = \text{C}_6\text{H}_{12}(\text{г});$$

если исходить из трёх изолированных двойных связей, то

$$\Delta_r H_{298}^0 = 3E_{C=C} + 3E_{H-H} - 3E_{C-C} - 6E_{C-H} = -282 \text{ кДж/моль};$$


5)  $C_6H_{6(g)} + 3H_{2(g)} = C_6H_{12(g)}$ ; чтобы найти энергию стабилизации ароматического кольца, найдём энтальпию этой реакции, используя экспериментальную теплоту сгорания бензола.

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_c H_{298}^0(C_6H_6) + 3\Delta_c H_{298}^0(H_2) - \Delta_c H_{298}^0(C_6H_{12}) = -3267,4 - 3 \cdot 241,5 + 3867 = -124,9 \text{ кДж/моль};$$

То есть теплоты выделится меньше, чем в предположении трёх изолированных C=C связей.

Разница  $\Delta_r H_{298}^0$  в пп.4 и 5 даёт энергию стабилизации ароматического кольца

$$E_{\text{стаб.}} = -157,1 \text{ кДж/моль}.$$

6)  $C_{10}H_{10} + 4 H_{2(g)} = C_{10}H_{18}$ ; у исходного вещества  есть ароматическое кольцо и одна изолированная двойная связь, поэтому энтальпию гидрирования можно оценить как:  
 $\Delta_r H_{298}^0 \approx \Delta_r H_{298}^0$  (из п.5) +  $1/3 \Delta_r H_{298}^0$  (из п.4) =  $-124,9 - 282/3 = -218,9 \text{ кДж/моль}$ .

Система оценивания:

П.1,2 – по 2 балла; п. 3-6 по 3 балла, всего 16 баллов. Если принцип расчёта правильный, но допущены вычислительные ошибки, за соответствующие пункты решения выставляется по 1 баллу.