

# Муниципальный этап Всероссийской олимпиады школьников по химии 2023–2024 гг.

## Решения

### Инструкция для жюри

**Жирным шрифтом** выделены правильные ответы, за которые начисляются баллы, и разбалловка.

Во многих расчетных задачах оцениваются промежуточные шаги. Школьник может решать задачу не так, как в авторском решении, при этом, если он получил верный конечный ответ, решение должно быть оценено полным баллом как за этот ответ, так и за все шаги, ведущие к нему в авторском решении.

В многоступенчатых расчетных задачах за одну чисто арифметическую ошибку, приведшую к численно неверному ответу, суммарный балл за весь расчет не должен снижаться более чем наполовину.

Уравнения реакций с неверными или отсутствующими коэффициентами, как правило, оцениваются в половину от максимального количества баллов, а в тех случаях, когда уравнения без коэффициентов приведены в самом условии, в 0 баллов.

Школьники могут использовать при решении как округленные до целого числа, так и точные (1–3 знака после запятой) атомные массы элементов. В последнем случае ответ может содержать больше значащих цифр, чем приведено в данном решении.

При проверке работ одну и ту же задачу у всех участников должен проверять один человек.

Максимальный балл за каждую задачу различен и указан в конце решения. Максимальный балл за все задачи в 8 классе 51 балл, в 9 классе 54 балла, в 10 классе 50 баллов, в 11 классе 62 балла.

### 10 класс

#### Задание 1.

1. Запишем формулу соли, для которой известна массовая доля калия, как  $K_nXO_m$ . Составим уравнение.

$$\frac{39.1n}{39.1n + x + 16m} = 0.3811$$

После сокращений и упрощений можно выразить  $x = 63.5n - 16m$ .

Перебирая типичные формулы оксосолей, для  $n = 2$  и  $m = 3$  получаем  $x = 79$ , то есть X – селен. Тогда искомая соль –  $K_2SeO_3$ , и она может получиться в реакции кислотного оксида селена(IV) со щелочью, но не в реакции с  $KO_2$  – сильнейшим твердофазным окислителем.

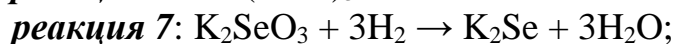
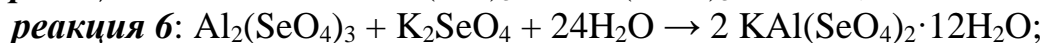
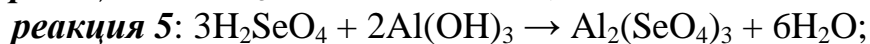
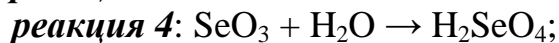
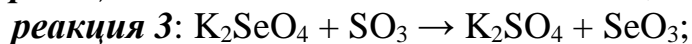
Значит, **А –  $SeO_2$ , Б –  $K_2SeO_3$ , В –  $K_2SeO_4$ .**

Вытеснением из селената калия можно получить оксид селена(VI), образующий с водой селеновую кислоту (аналог серной), а с гидроксидом алюминия – соответствующую среднюю соль, селенат алюминия. Значит, Г –  $\text{SeO}_3$ , Д –  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ , Е –  $\text{Al}_2(\text{SeO}_4)_3$ .

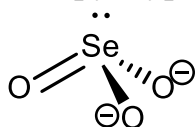
Квасцы – соли общей формулы  $\text{M}^+\text{M}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Поскольку квасцы получаются из селенатов, а не сульфатов, то их формула аналогична, но содержит селенат-ионы вместо сульфат-ионов: Ж –  $\text{KAl}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Селенит калия ( $M = 205.1$  г/моль) при нагревании в водороде дает вещество с молярной массой  $205.1/1.31 = 156.6$  г/моль, что хорошо соответствует потере 3 атомов кислорода и образованию селенида калия. Последний с солями кадмия должен давать селенид кадмия, который действительно применяется в качестве красного красителя. Итак, З –  $\text{K}_2\text{Se}$ , И –  $\text{CdSe}$ .

2. Уравнения реакций:



3. Структурная формула селенит-иона (форма – пирамидальная):



4. Соединения кадмия ядовиты.

1	Формулы А – И – по 0,5 балла	4,5 балла
2	Уравнения 8 реакций – по 0,5 балла	4 балла
3	Структурная формула и указание геометрии – по 1 баллу	2 балла
4	Указание на ядовитость – 1,5 балла	1,5 балла
<b>ИТОГО: 12 баллов</b>		

**Задание 2.**

1. Самый легкий металл – литий. Его типичная степень окисления равна +1, поэтому формула его гидроксида –  $\text{LiOH}$ . Значит, А –  $\text{Li}$ , Б –  $\text{LiH}$ .

Соединение лития с хлором – хлорид лития – имеет формулу  $\text{LiCl}$  (вещество Г).

Гидрид алюминия должен содержать алюминий в степени окисления +3 и водород в степени окисления –1, то есть Д –  $\text{AlH}_3$ .

Тогда реакция имеет вид:  $3\text{LiH} + \text{B} \rightarrow 3\text{LiCl} + \text{AlH}_3$ .

Видно, что состав В –  $\text{AlCl}_3$ .

2. 14 протонов содержит формульная единица гидридов предположительного состава  $\text{AlH}$ ,  $\text{MgH}_2$ ,  $\text{NaN}_3$ . Типичную степень окисления в этих вариантах имеет только магний, значит **Е –  $\text{MgH}_2$ , Ж –  $\text{Mg(OH)}_2$** .

Уравнение реакции:  $\text{MgH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 + 2\text{H}_2$ .

3. Рассчитаем количество выделившегося водорода:

$$n = \frac{8.07}{22.4} = 0.3603 \text{ моль}$$

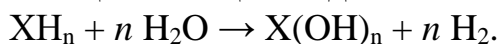
Масса выделившегося водорода равна  $m(\text{H}_2) = 0.3603 \cdot 2 = 0.7206 \text{ г}$ .

Масса образовавшегося раствора равна  $m(\text{р-ра}) = 109.2 \cdot 1.2 = 131.04 \text{ г}$ .

По закону сохранения массы, масса помещенного в раствор **З** равна  $m(\text{З}) = 131.04 + 0.7206 - 123.1 = \mathbf{8.66 \text{ г}}$ .

4. Пусть гидрид имеет формулу  $\text{XH}_n$ . Тогда гидроксид имеет формулу  $\text{X(OH)}_n$ .

Реакция в общем виде имеет вид:



Значит, количество исходного гидрида в  $n$  раз меньше количества полученного водорода:

$$n(\text{MH}_n) = \frac{0.3603}{n}$$

$$M(\text{MH}_n) = \frac{8.66}{\frac{0.3603}{n}} = 24n = M(\text{M}) + n$$

Получаем, что  $M(\text{M}) = 23n$ . Для  $n = 1$  получаем подходящий вариант – натрий. **З –  $\text{NaH}$ , И –  $\text{NaOH}$** .

5. На каждый атом металла **К** приходится  $0.04 \cdot 2 + 0.62 = 0.7$  атомов водорода, то есть гидрид имеет состав  $\text{KH}_{0.7}$ .

$$\frac{0.7}{0.7 + M(\text{K})} = 0.0065$$

$M(\text{K}) = 106.99 \text{ г/моль}$  – наиболее близко к палладию.

**К –  $\text{Pd}$ , гидрид –  $\text{PdH}_{0.7}$** .

6. Реакция получения гидрида имеет вид:  $\text{Pd} + 0.35 \text{H}_2 \rightarrow \text{PdH}_{0.7}$ .

Значит, 1 моль палладия поглощает 0.35 моль водорода. Рассчитаем объём обоих количеств веществ.

$$m(\text{Pd}) = 106.42 \text{ г}$$

$$V(\text{Pd}) = 106.42/12.02 = 8.854 \text{ см}^3$$

$$V(\text{H}_2) = 0.35 \cdot 22.4 = 7.84 \text{ л} = 7840 \text{ см}^3$$

$$V(\text{H}_2)/V(\text{Pd}) = 8558/8.854 = \mathbf{885}$$

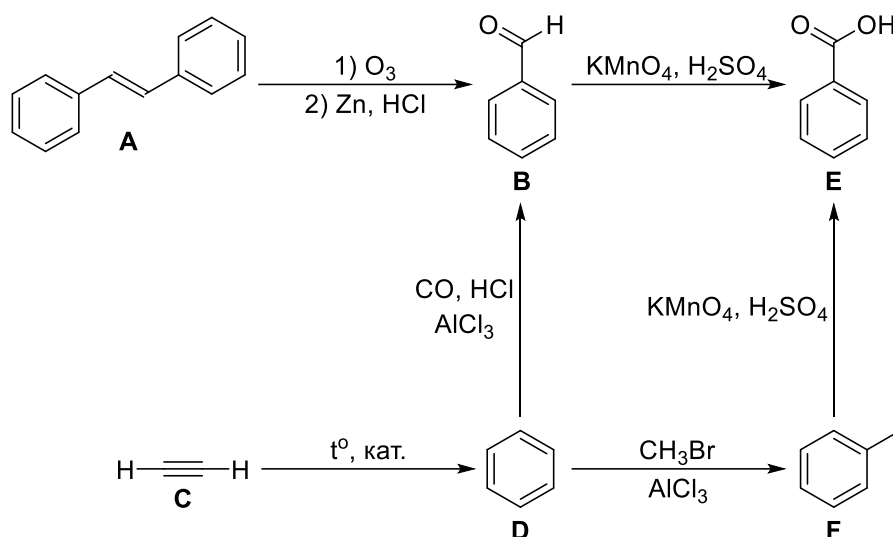
<b>1</b>	5 веществ по 0,5 балла	<b>2,5 балла</b>
<b>2</b>	Формулы 2 веществ – по 0,5 балла Реакция – 0,5 балла	<b>1,5 балла</b>
<b>3</b>	Расчет массы <b>З</b> – 2 балла	<b>2 балла</b>
<b>4</b>	Формулы <b>З</b> и <b>И</b> – по 1 баллу	<b>2 балла</b>
<b>5</b>	Металл <b>К</b> и формула гидрида – по 2 балла	<b>4 балла</b>

Всего максимум 14 баллов.

### Задание 3.

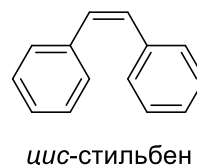
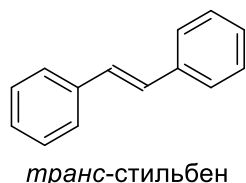
1. Решение задачи удобнее всего начать с установления структур веществ **C** и **D**. Превращение вещества **C** в вещество **D** при нагревании в присутствии катализатора, в качестве одного из вариантов которого указан активированный уголь – вероятно, реакция тримеризации ацетилена с образованием бензола. Кроме того, ацетилен действительно применяется при газовой сварке металлов. Таким образом, вещество **C** – ацетилен, вещество **D** – бензол. При взаимодействии бензола с бромметаном в присутствии хлорида алюминия протекает реакция алкилирования по Фриделю-Крафтсу, в результате которой образуется толуол (вещество **F**). При окислении толуола перманганатом калия в сернокислой среде в качестве органического продукта образуется бензойная кислота (вещество **E**). Теперь перейдём к более сложной части задачи – установлению структурных формул веществ **A** и **B**.

Известно, что углеводород **A** содержит 93,29% углерода по массе, следовательно, остальная часть молекулярной массы приходится на водород. Путем несложных расчетов получаем, что простейшая брутто-формула вещества **A** –  $C_7H_6$ . В условиях мягкого озонлиза в качестве продуктов реакции из алкенов могут образовываться альдегиды и кетоны. Кроме того, нам известно, что вещество **B** окисляется перманганатом калия до бензойной кислоты. Тогда логично предположить, что вещество **B** является бензальдегидом. Тогда углеводород **A** должен содержать в своём составе фенильные циклы. С учетом этого невозможно подобрать соединение с брутто-формулой  $C_7H_6$ . Однако, если удвоить брутто-формулу и «вычесть» два фенил-радикала, остаётся фрагмент  $C_2H_2$ . Таким образом, получаем, что вещество **A** – это стильбен. Что касается реакции получения бензальдегида из бензола – это одна из простейших реакций формилирования ароматических соединений, известная также как реакция Гаттермана-Коха. Структурные формулы всех зашифрованных соединений приведены на схеме:



За каждую верную структуру 1,5 балла.

2. Стильбен может существовать в виде двух геометрических изомеров – *цис*-стильбена и *транс*-стильбена:



За каждую верную структуру 1 балл.

3. Хлорид алюминия – кислота Льюиса – используется в данных реакциях в качестве катализатора (1 балл).

Всего максимум 12 баллов.

#### Задание 4.

1. Для ответа на первый и третий вопрос отметим, что температурная зависимость стандартной энергии Гиббса имеет вид  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ ; следовательно, число, стоящее перед температурой – изменение энтропии реакции, взятое с обратным знаком, а свободный член зависимости – изменение энтальпии реакции.

Поскольку  $-RT \ln K = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ , то,  $\ln K = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$ . Знак энтальпии

реакции определяет, растёт или убывает константа равновесия реакции с ростом температуры. Все приведённые в условии реакции экзотермичны, следовательно, их константы равновесия будут убывать. Ответ на первый вопрос – реакции 1, 2, 3 и 4 (по 0.5 балла за каждый выбранный пункт).

2. То, какое влияние на положение равновесия будет оказывать изменение давление, определяется количеством газообразных веществ в левой и правой частях уравнения. В реакции 1 газов слева и справа по 1 моль; во всех остальных реакциях газов в левой части уравнения больше, чем в правой,

поэтому увеличение общего давления будет способствовать смещению равновесия реакции вправо. Ответ – реакции 2, 3 и 4 (по 0.5 балла за каждый выбранный пункт, – 0.5 балла за выбор пункта 1).

3. Для удобства вынесем термодинамические характеристики реакций в отдельную таблицу:

№	Реакция	$\Delta_r H^\circ$ / Дж/моль	$\Delta_r S^\circ$ / Дж/моль/К
1	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-393500	2.9
2	$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	-566000	-173.1
3	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O_{(ж)}$	-571600	-326.7
4	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O_{(г)}$	-483600	-88.9

а) Чтобы получить величины  $\Delta_r H^\circ$  и  $\Delta_r S^\circ$  реакции  $CO + H_2O_{(г)} \rightarrow CO_2 + H_2$ , необходимо найти разность соответствующих величин реакций 2 и 4 и поделить результат на 2:

$$\Delta_r H^\circ(a) = (-566000 - (-483600))/2 = -41\ 200 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta_r S^\circ(a) = (-173.1 - (-88.9))/2 = -42.1 \text{ Дж/моль/К}$$

$$\text{Тогда } \Delta_r G^\circ(a) = -41\ 200 + 42.1 \cdot (T/\text{К}) \text{ (2 балла)}$$

б) Мольная энтальпия испарения воды – половина разности энтальпий реакций 4 и 3:

$$\Delta_r H^\circ(b) = (-483600 - (-571600))/2 = 44\ 000 \text{ Дж/моль (1,5 балла)}$$

в) Энтальпия образования углекислого газа – это просто энтальпия реакции 1, то есть -393500 Дж/моль (1 балл).

Энтальпия образования CO соответствует реакции  $C + 0.5O_2 \rightarrow CO$  и может быть получена из энтальпий реакций 1 и 2:

$$\Delta_r H^\circ(v) = \Delta_r H^\circ(1) - 0.5\Delta_r H^\circ(2) = -393500 + 566000/2 = -110\ 500 \text{ Дж/моль (2 балла)}$$

г) Описанное условие соответствует ситуации, когда для реакции  $CO + H_2O_{(г)} \rightarrow CO_2 + H_2$   $\Delta_r G^\circ = -41\ 200 + 42.1 \cdot T > 0$ . Искомая температура равна  $41200/42.1 \approx 980 \text{ К}$  (2 балла).

**Всего максимум 12 баллов.**