

**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.

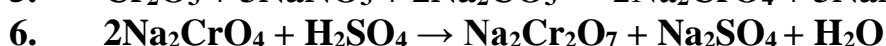
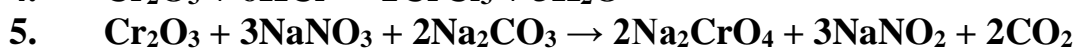
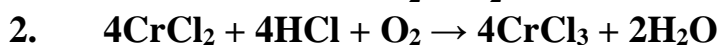
Максимальный балл за каждую задачу различен и указан в конце решения. Максимальный балл за все задачи в 8 классе 51 балл, в 9 классе 54 балла, в 10 классе 50 баллов, в 11 классе 62 балла.

9 класс

Задание 1.

1. А – CrCl₂, В – CrCl₃, С – Cr₂O₃, D – Na₂Cr₂O₇, Е – CrO₃, F – (NH₄)₂Cr₂O₇, G – Cr₂(SO₄)₃, H – Cr(OH)₃ (по 1 баллу за формулу)

2. Уравнения реакций:



7. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{CrO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 8. $2\text{CrO}_3 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
 9. $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
 10. $2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 6\text{FeSO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$
 11. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{CO}_2 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$
 12. $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
 (по 0.5 балла за уравнение)

3. Аргон используется для вытеснения растворенного в воде кислорода, что препятствует окислению хрома до степени окисления +3 по реакции 2 (1 балл).

Всего максимум 15 баллов.

Задание 2.

Решение:

1. Реакция образования осадка с серебром:



Электролиз раствора, содержащего анион:



2. Если NaX содержит 46.9 % натрия, то молярная масса NaX равна $23/0.469 = 49$ г/моль, а молярная масса X = $49 - 23 = 26$ г/моль, что может соответствовать CN^- (1 балл). Аналогично получаем, что $M(Y) = 58$ г/моль. Y образуется из X при действии простого вещества жёлтого цвета – серы. Этому условию удовлетворяет SCN^- (1 балл).

3. HX – это HCN. Смесь HCN и вещества C в соотношении 1 к 3 имеет среднюю молярную массу $4.125 \cdot 2 = 8.25$ г/моль. Свяжем эту величину с молярными массами HCN и C:

$$8.25 = 0.25 \cdot 27 + 0.75 \cdot M(\text{C})$$

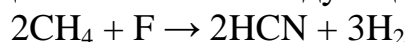
Откуда $M(\text{C}) = 2$ г/моль. Это водород (1 балл).

Тогда правая часть первого уравнения имеет вид:



Учитывая большое количество водорода в правой части уравнения, разумно предположить, что A и B – водородные соединения, то есть CH_4 и NH_3 . Однако установить соответствие на данном этапе затруднительно.

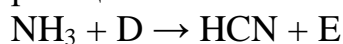
Обратимся к третьей реакции. Она имеет следующий вид:



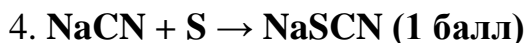
Простое вещество F – N_2 .

A – CH_4 , B – NH_3 , F – N_2 (по 1 баллу).

Остановимся на оставшейся реакции:



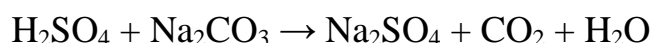
соединение E должно содержать водород (не менее двух атомов), а D должно содержать углерод (один атом). Этим условиям соответствуют CO (D, 1 балл) и H₂O (E, 1 балл).



Всего максимум 11 баллов.

Задание 3.

1. Если карбонат натрия добавлять в раствор серной кислоты, то серная кислота всегда будет находиться в избытке по отношению к карбонату, и будет идти реакция:



Рассчитаем количества реагентов:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = V \cdot \rho \cdot \omega / M = 5 \cdot 1.07 \cdot 0.1 / 98 = 0.00546 \text{ моль}$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 10 \cdot 1.10 \cdot 0.1 / 106 = 0.0104 \text{ моль}$$

Карбонат натрия находится в избытке, поэтому прореагирует вся серная кислота, и количество CO₂ составит 0.00546 моль, а его объём будет равен $22.4 \cdot 0.00546 = 0.122$ л, или **122 мл (1 балл)**.

2. При медленном добавлении серной кислоты к раствору карбоната натрия **серная кислота будет находиться в недостатке (объяснение – 1 балл)**, поэтому сначала будет протекать реакция:



которая не сопровождается выделением газа, и только после её протекания, при наличии избытка серной кислоты, гидрокарбонат натрия разложится с образованием газа:



Количества реагентов такие же, как в первом опыте. Поскольку $2n(\text{H}_2\text{SO}_4) > n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$, после завершения реакции останется серная кислота в количестве $0.00546 - 0.0104/2 = 0.00026$ моль, которая в ходе реакции с образовавшимся карбонатом даст вдвое большее количество углекислого газа, то есть 0.00052 моль. Соответствующий объём – **12 мл (1 балл)**. На деле стоит ожидать, что объём выделившегося газа превысит рассчитанный, поскольку локальная концентрация серной кислоты в месте смешения будет достаточно высока.

3. Массовая доля кислорода равна $100 - 52.05 - 6.57 - 2.06 = 39.32$ %. Представим общую формулу в виде Cu_aS_cH_bO_d и рассчитаем соотношение индексов в данном веществе:

$$a : b : c : d = w(\text{Cu})/64 : w(\text{S})/32 : w(\text{H})/1 : w(\text{O})/16 = 52.05/64 : 6.57/32 : 2.06/1 : 39.32/16 = 0.81 : 0.21 : 2.06 : 2.46 = 4 : 1 : 10 : 12.$$

Тогда брутто-формула вещества **Cu₄SH₁₀O₁₂ (1 балл)**. Потеря массы при небольшом нагревании связана, вероятно, с потерей кристаллизационной воды. Молярная масса вещества равна 490 г/моль, а 7.4 % от этой величины -

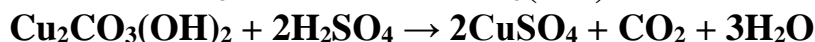
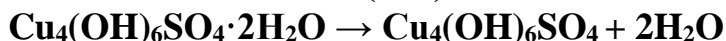
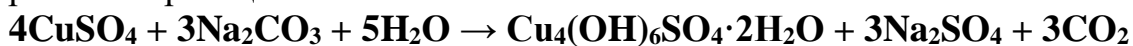
36 г/моль, что соответствует двум молекулам воды. Упростим формулу до $\text{Cu}_4\text{SH}_6\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ещё одна структурная единица, которую можно выделить – сульфат-ион. Тогда оставшиеся атомы водорода и кислорода дадут 6 гидроксильных групп. Таким образом, голубой осадок в первом опыте – $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1 балл).

1.500 г осадка, полученного во втором опыте, содержат $0.152/22.4 = 0.0068$ моль, или 0.204 г карбонат-ионов, и $1.079/80 = 0.0135$ моль меди. Видно, что количество меди вдвое превышает количество карбонат-ионов. Оставшимися противоионами могут быть сульфат-ионы либо гидроксид-ионы, то есть состав осадка можно выразить $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_{1-0.5x}$:

$$\frac{1.500}{1.079} = \frac{284 - 31x}{160}$$

Откуда $x = 2$. Тогда второй осадок – это малахит $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (1 балл).

4. Уравнения реакций:



(по 1 баллу за уравнение)

5. Зелёный цвет (1 балл).

Всего максимум 13 баллов.

Задание 4.

1. Средняя молярная масса смеси X и Y равна $0.476\cdot 22.4 = 10.66$ г/моль. Один из газов должен иметь молярную массу меньше этого значения. Среди газов с $M < 10$ г/моль подходит только водород. Y – H_2 (1 балл). Второй газ должен содержать углерод и кислород, так как эти элементы содержатся в продуктах превращения синтез-газа. Можно сразу предположить, что это CO или CO_2 , и проверить эти гипотезы, а можно оттолкнуться от дробного значения средней молярной массы, которая заканчивается на 0.66 – остаток от деления на 3, что позволяет предположить, что газы X и Y смешаны либо в соотношении 1 к 2, либо в соотношении 2 к 1. Проверим оба варианта:

$$10.66 = 2/3M(\text{X}) + 1/3M(\text{H}_2)$$

В первом случае $M(\text{X}) = 15$ г/моль, что не имеет смысла.

Во втором случае:

$$10.66 = 1/3M(\text{X}) + 2/3M(\text{H}_2)$$

откуда $M(\text{X}) = 28$ г/моль, что соответствует CO (1 балл).

2. Для синтеза этиленгликоля оптимально взять газы в соотношении 1 к 1:



Средняя молярная масса такой смеси равна $0.5 \cdot 2 + 0.5 \cdot 28 = 15$ г/моль, а её плотность при н.у. равна $15/22.4 = 0.670$ г/л (1 балл).

3. Запишем реакцию получения каждого из веществ:



Согласно первому следствию из закона Гесса, теплота реакции равна разности теплот образования продуктов и реагентов с учётом коэффициентов. Тогда:

$$Q_1 = Q_{\text{обр}}(\text{CH}_3\text{OH}_{(г.)}) - Q_{\text{обр}}(\text{CO}) = 200.7 - 110.5 = 90.2 \text{ кДж/моль} \quad (1.5 \text{ балла})$$

$$Q_2 = Q_{\text{обр}}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}_{(г.)}) - 2Q_{\text{обр}}(\text{CO}) = 388.7 - 110.5 \cdot 2 = 167.7 \text{ кДж/моль} \quad (1.5 \text{ балла})$$

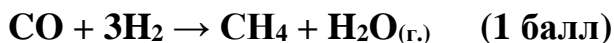
4. Обозначим энергию тройной связи в молекуле CO за x , а энергию связи Н-Н за y , и свяжем теплоты газофазных реакций с энергиями связи реагентов и продуктов:

$$Q_1 = 3E(\text{C-H}) + E(\text{C-O}) + E(\text{O-H}) - x - 2y = 414 \cdot 3 + 351 + 464 - x - 2y = 90.2$$

$$Q_2 = 4E(\text{C-H}) + E(\text{C-C}) + 2E(\text{C-O}) + 2E(\text{O-H}) - 2x - 3y = 414 \cdot 4 + 346 + 351 \cdot 2 + 464 \cdot 2 - 2x - 3y = 167.7$$

Решая эту систему уравнений, получим $x = E(\text{C}\equiv\text{O}) = 1028.2$ кДж/моль (2 балла), $y = E(\text{H-H}) = 469.3$ кДж/моль (2 балла).

5. Уравнение реакции синтеза метана имеет вид:



Свяжем теплоту этой реакции с энергиями связи в продуктах и реагентах:

$$Q_3 = 4E(\text{C-H}) + 2E(\text{O-H}) - 3E(\text{H-H}) - E(\text{C}\equiv\text{O}) = 414 \cdot 4 + 464 \cdot 2 - 469.3 \cdot 3 - 1028.2 = 147.9 \text{ кДж/моль} \quad (2 \text{ балла})$$

Всего максимум 15 баллов