

**ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ
ПО ХИМИИ 2025–2026 уч. г.
МУНИЦИПАЛЬНЫЙ ЭТАП. 11 КЛАСС.**

КЛЮЧИ

Время выполнения 180 минут. Максимальное кол-во баллов – 100.

Задача 11-1.

1. Анализируя текст задачи, можно предположить, что один из изомеров альдегид (дает реакцию с гидроксидом меди), второй, вероятнее всего, кетон, а третий - ненасыщенный одноатомный спирт. Вещества изомеры, их общая формула $C_nH_{2n}O$.

Масса каждой порции = $17.4/3 = 5.8$ г. Допустим, $n(\text{альдегида}) = x$ моль, $n(\text{кетона}) = y$ моль, $n(\text{спирта}) = z$ моль.

$$n(Br_2) = 384 \times 0.025/160 = 0.06 \text{ моль.}$$

1. $C_nH_{2n}O + Br_2 \rightarrow C_nH_{2n}Br_2O$ (реакция спирта – присоединение по кратной связи)

2. $C_nH_{2n}O + Br_2 + H_2O \rightarrow C_nH_{2n}O_2 + 2HBr$ (реакция альдегида – окисление)

3. $K_2CO_3 + 2C_nH_{2n}O_2 \rightarrow 2C_nH_{2n-1}O_2K + H_2O + CO_2 \uparrow$

Учитывая количества, получим уравнение $x + z = 0.06$

4. $C_nH_{2n}O + 2Cu(OH)_2 \rightarrow C_nH_{2n}O_2 + Cu_2O + 2H_2O$ (реакция с альдегидом)

$$n(Cu_2O) = 5.76/144 = 0.04 \text{ моль.}$$

Учитывая количества, получим уравнение $x = 0.04$

$$m(H_2) = 6.0 - 5.8 = 0.2 \text{ г } n(H_2) = 0.2/2 = 0.1 \text{ моль}$$

5. $C_nH_{2n}O + H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}O$ (реакция спирта, альдегида и кетона).

Учитывая количества, получим уравнение $x + y + z = 0.1$.

Решение системы трех уравнений дает $x = y = 0.04, z = 0.02$.

Молярная масса изомеров = $5.8/0.1 = 58$ г/моль, следовательно,

$$14n + 16 = 58, n = 3.$$

Изомеры:

$CH_3CH_2C(O)H$ - пропаналь,

$CH_2=CHCH_2OH$ - пропен-2-он или аллиловый спирт,

$CH_3C(O)CH_3$ – ацетон.

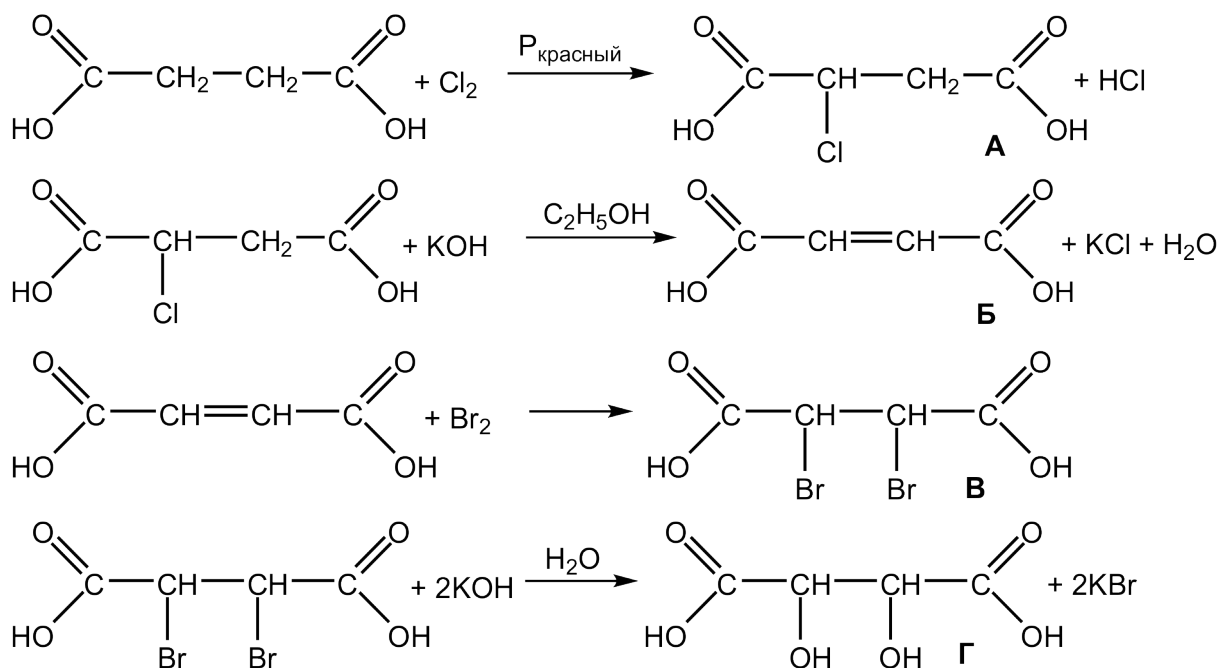
Массовые доли пропаналя и ацетона по 40%, массовая доля аллилового спирта 20%

Критерии оценивания

За написание 5 реакций – по 2 балла	10 баллов
За расчет молярной массы и определение индекса	5 баллов
За расчет выхода	4 балла
За определение соединений, их структурные формулы и названия - по 2 балла	6 баллов
Всего	25 бал

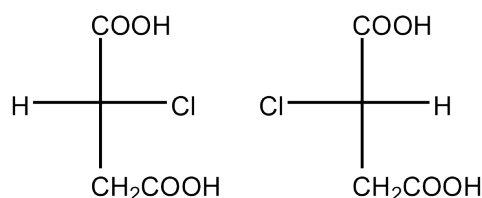
Задача 11-2.

1. Расшифровка цепочки превращений:

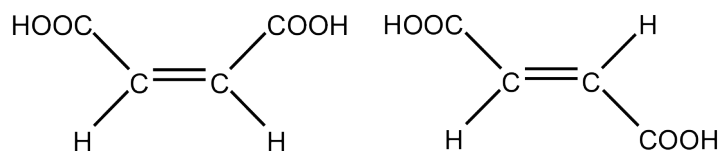


2. Названия веществ:

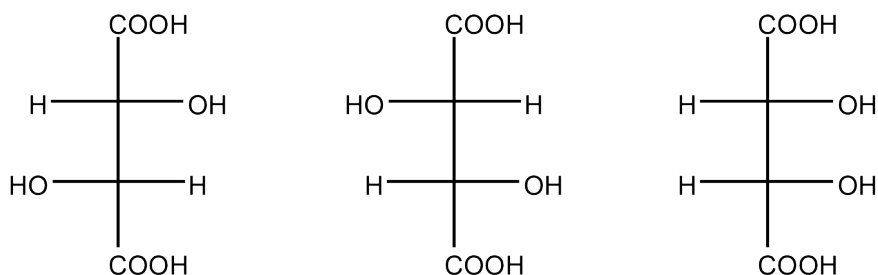
А – хлорбутандиовая кислота; **Б** – бутендиовая кислота (малеиновая кислота или фумаровая кислота); **В** – 2,3-дибромбутандиовая кислота; **Г** – 2,3-дигидроксидибутандиовая кислота (или винная кислота).

3. Вещество **А** имеет два оптических изомера

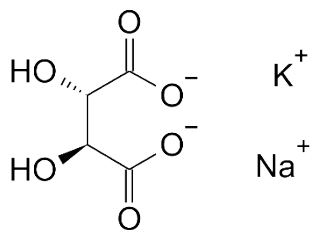
Вещество **Б** имеет два геометрических изомера:



Вещество **Г** имеет 3 оптических изомера:



4. Бутандиовая (янтарная) кислота и *транс*-изомер **Б** – фумаровая кислота - последовательно образуются в цикле Кребса, реализуемом при дыхании клеток.



5. Вещество **В** – винная кислота, а ее двойная калиево-натриевая соль носит название сегнетовой соли и является компонентом Фелинговой жидкости, в составе которой он используется в качественном анализе для обнаружения углеводов.

Критерии оценивания

За уравнения реакций по 3 баллу за каждое (если в цепочке приведены не кислоты, а соли, то оценивается также по 3 балла за уравнение)	12 баллов
За названия веществ А-Г по 0.5 балла за каждое	2 баллов
За формулу каждого пространственного изомера по 1 баллу	7 баллов
За связь между янтарной и фумаровой кислотами и циклом Кребса	2 баллов
За связь между винной кислотой и сегнетовой солью	2 баллов
Всего	25 баллов

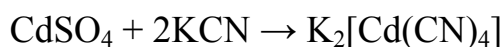
Задача 11-3.

1. Кадмирование – это нанесение тонкой пленки кадмия на поверхности металлических изделий с целью защиты их от коррозии при применении в условиях солевого тумана и в агрессивных средах.

2. Комплексные соединения кадмия можно получить, действуя избытком раствора цианида щелочного металла на цианид кадмия. Сначала получают осадок цианида кадмия:



Затем растворяют его:

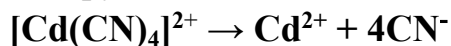


3. Диссоциация тетрагидроксиадамата калия происходит по схеме:



Комплекс диссоциирует как сильный электролит на комплексный ион и ионы внешней сферы. Таким образом, концентрация ионов калия составит $[\text{K}^+] = 0.05$ моль/л.

4. Комплексный ион диссоциирует незначительно:



Равновесие процесса диссоциации комплексного иона в присутствии избытка цианид-ионов будет смещено влево.

Пусть продиссоциировало x моль/л комплексного иона, тогда образовалось x моль/л ионов Cd^{2+} и $4x$ моль/л цианид-ионов. Составим баланс:

	$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \rightarrow$	Cd^{2+}	+	4CN^-
Было	0.03	-		-
В реакции	$-x$	$+x$		$+4x$
В равновесии	$0.03-x$	x		$(4x + 0.2)$

Суммарная концентрация цианид-ионов равна $(4x + 0.2)$ моль/л. Концентрация недиссоциированного комплексного иона $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ составляет $(0.03-x)$ моль/л.

Концентрация цианид-ионов, связанная с диссоциацией комплексного иона, ничтожно мала по сравнению с избытком цианида калия, т.е. $4x + 0.2 \gg 0.2$. Доля комплексного иона, подвергшегося диссоциации, также ничтожно мала, и $0.03 - x \gg 0.03$. Значит,

$$K_{\text{H}} = \frac{x (4x + 0.2)^4}{0.03 - x} \frac{x 0.2^4}{0.03} = 7.810^{18}$$

$$\text{и } x = 1.5 \times 10^{-16}$$

Следовательно, $[\text{Cd}^{2+}] = 1.5 \times 10^{-16}$ моль/л.

5. Осадок образуется, если раствор становится пересыщенным по отношению к гидроксиду кадмия и сульфиду кадмия, то есть произведение концентраций ионов кадмия и гидроксид-ионов и ионов кадмия и сульфид-ионов должно быть больше, чем произведение растворимости при данной температуре, т.е.

$$[\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-] > \text{PP}_{\text{Cd}(\text{OH})_2} = 4.3 \times 10^{-15}, \text{ а}$$

$$[\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] > \text{PP}_{\text{CdS}} = 7.9 \times 10^{-27}.$$

Найдем концентрацию $[\text{Cd}^{2+}]$, как было показано выше, и получим

$$K_{\text{H}} = \frac{x (4x + 0.1)^4}{0.05 - x} \frac{x 0.1^4}{0.05} = 7.810^{18}$$

$$\text{и } x = 3.9 \times 10^{-15}$$

Следовательно, $[\text{Cd}^{2+}] = 3.9 \times 10^{-15}$ моль/л.

Далее найдем концентрацию гидроксид-ионов, необходимую для образования осадка гидроксида кадмия.

$$\text{PP}_{\text{Cd}(\text{OH})_2} = [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2, \text{ отсюда}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{\text{PP}_{\text{Cd}(\text{OH})_2}}{[\text{Cd}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{4.310^{15}}{3.910^{15}}} = 1.1 \text{ моль/л.}$$

Таким образом, если концентрация гидроксид-ионов (т.е. щелочи) составляет менее 1.1 моль/л, осадок гидроксида кадмия не образуется.

Аналогичным образом найдем концентрацию сульфид-ионов, необходимую для образования осадка сульфида кадмия.

$$\text{PP}_{\text{CdS}} = [\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 7.9 \times 10^{-27}, \text{ откуда}$$

$$[S^{2-}] = \frac{PP_{CdS}}{[Cd^{2+}]} = \frac{7.9 \cdot 10^{-27}}{3.9 \cdot 10^{-15}} \gg 2.0 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

Получим, что даже при следовом содержании сульфид-ионов будет происходить осаждение сульфида кадмия.

6. Константа нестойкости связана с изменением функции Гиббса диссоциации $[Cd(CN)_4]^{2-}$ уравнением изотермы Вант-Гоффа: $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_n$.

Тогда при $T = 298 \text{ К}$ получаем:

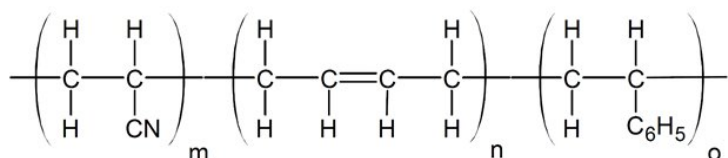
$$\Delta_r G^\circ(298) = -8.314 \text{ Дж/моль} \times K \times 298 \text{ К} \times \ln 7.8 \times 10^{-18} = 97597 \text{ Дж} = 97.6 \text{ кДж.}$$

Критерии оценивания

За объяснение процесса защиты от коррозии кадмированием	2 баллов
За уравнения реакций, используемых для получения тетрацианокадмата калия (по 1 балла за каждое уравнение, 0.5 балла – при отсутствии коэффициентов)	2 баллов
За верное определение концентрации ионов калия в растворе	3 баллов
За верное определение концентрации ионов кадмия в растворе	6 баллов
За обоснование возможности выпадения осадка – 2 балла, за правильно проведенные вычисления – 6 баллов	8 баллов
За расчет изменения функции Гиббса диссоциации комплексного иона	4 баллов
Всего	25 баллов

Задача 11-4.

Формула сополимера:



Примем за 100 г образец АБС-пластика.

Тогда в нем содержится азота:

$$m = 100 - 87.67 - 7.99 = 4.34 \text{ г или } n = 4.34 \text{ г} : 14 \text{ г/моль} = 0.31 \text{ моль.}$$

Поскольку в каждом звене акрилонитрила содержится 1 атом азота, а в других мономерных звеньях его нет, то в образце содержится 0.31 моль звеньев акрилонитрила или

$$m = 0.31 \text{ моль} \times 53 \text{ г/моль} = \mathbf{16.4 \text{ г}}$$

Из 87.67 г углерода и 7.99 г водорода на содержащихся в акрилонитрильных звеньях приходится:

$$\text{C: } 0.31 \text{ моль} \times 3 \times 12 \text{ г/моль} = \mathbf{11.16 \text{ г}}$$

$$\text{H: } 0.31 \text{ моль} \times 3 \times 1 \text{ г/моль} = \mathbf{0.93 \text{ г}}$$

Тогда на звенья бутадиена и стирола приходится:

$$87.67 \text{ г} - 11.16 \text{ г} = 76.51 \text{ г углерода}$$

$$7.99 \text{ г} - 0.93 \text{ г} = 7.06 \text{ г водорода}$$

Пусть x – число моль звеньев бутадиена, а y – число моль звеньев стирола.

Тогда:

$$76.51 = 12 \times 4x + 12 \times 8y$$

$$7.06 = 6x + 8y$$

Решая данную систему уравнений получим:

$$x = 0.342 \text{ моль}$$

$$y = 0.626 \text{ моль}$$

Таким образом, массы звеньев бутадиена и стирола равны, соответственно:

$$0.342 \text{ моль} \times 54 \text{ г/моль} = 18.5 \text{ г}$$

$$0.626 \text{ моль} \times 104 \text{ г/моль} = 65.1 \text{ г}$$

Массовая доля:

$$\omega(\text{АН}) = 16.4 / (16.4 + 18.5 + 65.1) = 0.164 \text{ или } 16.4\%$$

$$\omega(\text{БД}) = 18.5 / (16.4 + 18.5 + 65.1) = 0.185 \text{ или } 18.5\%$$

$$\omega(\text{СТ}) = 65.1 / (16.4 + 18.5 + 65.1) = 0.651 \text{ или } 65.1\%$$

Мольная доля:

$$\chi(\text{АН}) = 0.31 / (0.31 + 0.342 + 0.626) = 0.242$$

$$\chi(\text{БД}) = 0.342 / (0.31 + 0.342 + 0.626) = 0.268$$

$$\chi(\text{СТ}) = 0.626 / (0.31 + 0.342 + 0.626) = 0.49$$

Критерии оценивания

За формулу АБС-пластика	5 баллов
За расчет массовой доли	12 баллов
За расчет мольной доли	8 баллов
Всего	25 баллов