

Все вопросы, связанные с проверкой МЭ ВсОШ по предмету «химия», можно задать председателю региональной предметно-методической комиссии всероссийской олимпиады школьников в Красноярском крае Дмитриеву Д.Н.;

Контакты: 89371792774, 89130496521 (телефон), @ddn063 (телеграм, лучше писать [здесь](#))

РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ МЭ ВСОШ ПО ХИМИИ 25/26 ГОДА

11 КЛАСС

Задача 1

Растворимость при 100°C: $k_{100} = 1,020$ (102,0 г/100 г воды)

Растворимость при 70°C: $k_{70} = 0,893$ (89,3 г/100 г воды)

Растворимость при 40°C: $k_{40} = 0,634$ (63,4 г/100 г воды)

Масса исходного раствора: 216 г

Первый осадок (70°C): $m_1 = 20,91$ г

Второй осадок (40°C): $m_2 = 79,05$ г

Найти n и m для кристаллогидратов $\text{SrCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrCl}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$

Исходный раствор при 100°C, масса раствора 216 г.

Пусть x — масса соли, y — масса воды.

$$\begin{aligned}x + y &= 216 \\ \frac{x}{y} &= 1,020\end{aligned}$$

Из первого: $y = 216 - x$.

$$\begin{aligned}\frac{x}{216 - x} &= 1,020 \\ x &\approx 109,069 \text{ г } \text{SrCl}_2 \\ y &\approx 216 - 109,069 = 106,931 \text{ г } \text{H}_2\text{O}\end{aligned}$$

Охлаждение до 70°C — находим n :

Первый осадок: $m_1 = 20,91$ г.

Пусть a_1 — масса безводной соли в нём, b_1 — масса воды в нём.

После выпадения:

Соль: $109,069 - a_1$

Вода: $106,931 - b_1$

Отношение при 70°C:

$$\frac{109,069 - a_1}{106,931 - b_1} = 0,893$$

Также $a_1 + b_1 = 20,91$.

Решаем:

$$a_1 \approx 17,037 \text{ г соли}$$

$$b_1 \approx 20,91 - 17,037 = 3,873 \text{ г воды}$$

Молярная масса SrCl_2 : $87,62 + 2 \times 35,45 = 158,52 \text{ г/моль}$.

Молярная масса H_2O : $18,015 \text{ г/моль}$.

Моли соли: $\frac{17,037}{158,52} \approx 0,10746$

Моли воды: $\frac{3,873}{18,015} \approx 0,21496$

$$n = \frac{0,21496}{0,10746} \approx 2,00$$

Первый кристаллогидрат: $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Охлаждение от 70°C до 40°C — находим m :

После первого охлаждения:

Соль: $109,069 - 17,037 = 92,032 \text{ г}$

Вода: $106,931 - 3,873 = 103,058 \text{ г}$

Второй осадок: $m_2 = 79,05 \text{ г}$.

Пусть a_2 — масса соли в нём, b_2 — масса воды в нём.

После выпадения:

Соль: $92,032 - a_2$

Вода: $103,058 - b_2$

Отношение при 40°C :

$$\frac{92,032 - a_2}{103,058 - b_2} = 0,634$$

Также $a_2 + b_2 = 79,05$.

Решаем:

$$a_2 \approx 46,995 \text{ г соли}$$

$$b_2 \approx 79,05 - 46,995 = 32,055 \text{ г воды}$$

Моли соли: $\frac{46,995}{158,52} \approx 0,2965$

Моли воды: $\frac{32,055}{18,015} \approx 1,779$

$$m = \frac{1,779}{0,2965} \approx 6,00$$

Второй кристаллогидрат: $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Итоговый ответ:

При охлаждении до 70°C выпадает $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
при охлаждении до 40°C выпадает $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Комментарий к проверке: ответы у школьников могут немного отличаться в зависимости от округления в промежуточных расчетах. Вне зависимости от округлений при правильном решении ставится полный балл. Также в представленном решении брали более точные значения атомных масс, школьники округляли их до целых.

Комментарий к проверке: решения, в которых предоставлен только **ответ** без каких-либо расчетов и рассуждений оценивается **0 баллами**.

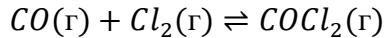
Комментарий к проверке: решать подобные задачи через массовые доли слишком грубо, засчитывать решения только через соотношения $\frac{m(\text{соли})}{m(\text{воды})}$.

Критерии оценивания:

Расчет массы воды и соли в начальном растворе по 2 балла	4 балла
Запись системы уравнений (как в решении или ей подобной) через соотношение масс соли и воды при 70°C	2 балла
Определение числа n	2 балла
Запись системы уравнений (как в решении или ей подобной) через соотношение масс соли и воды при 40°C	2 балла
Определение числа t	2 балла
Всего	12 баллов

Задача 2

1. Расчёт $\Delta_r H_{298}^\circ$ и $\Delta_r S_{298}^\circ$



$$\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_f H^\circ(COCl_2) - [\Delta_f H^\circ(CO) + \Delta_f H^\circ(Cl_2)]$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = -220,1 - [(-110,5) + 0] = -220,1 + 110,5 = -109,6 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_r S_{298}^\circ = S^\circ(COCl_2) - [S^\circ(CO) + S^\circ(Cl_2)]$$

$$\Delta_r S_{298}^\circ = 283,8 - (197,7 + 223,1) = 283,8 - 420,8 = -137,0 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

2. Константа равновесия K_p при 510 К

По условию $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ не зависят от T .

$$\Delta_r G_{510}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T\Delta_r S_{298}^\circ$$

$$\Delta_r G_{510}^\circ = (-109,6 \times 1000) - 510 \times (-137,0)$$

$$\Delta_r G_{510}^\circ = -109600 + 69870 = -39730 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta_r G_{510}^\circ = -RT \ln K_p$$

$$-39730 = -8,314 \times 510 \times \ln K_p$$

$$\ln K_p \approx 9,37$$

$$K_p \approx e^{9,37} \approx 11750$$

3. Парциальное давление CO в равновесной смеси

Из условия равновесия при 510 К:

$$K_p = \frac{p(COCl_2)}{p(CO) \cdot p(Cl_2)}$$

Дано: $p_{Cl_2} = 1,1$ бар, $p_{COCl_2} = 3,4$ бар.

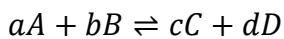
$$11750 = \frac{3,4}{p(CO) \times 1,1}$$

$$p(CO) = \frac{3,4}{1,1 \times 11750} \approx \frac{3,4}{12925} \approx 2,63 \times 10^{-4} \text{ бар}$$

4. Направление реакции при начальных условиях

Вспомним теорию. Уравнение изотермы химической реакции (Вант-Гоффа)

Для реакции



в газовой фазе при постоянной температуре:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_p$$

где:

- $\Delta_r G$ — изменение энергии Гиббса при данных парциальных давлениях,
- $\Delta_r G^\circ$ — стандартное изменение энергии Гиббса (при $p^\circ = 1$ бар),
- $Q_p = \frac{(p_C/p^\circ)^c \cdot (p_D/p^\circ)^d}{(p_A/p^\circ)^a \cdot (p_B/p^\circ)^b}$ — стандартное выражение для коэффициента реакции (безразмерная величина),
- $p^\circ = 1$ бар (стандартное давление).

Если $p^\circ = 1$ бар и давления в барах, то $Q_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$.

В равновесии $\Delta_r G = 0$, поэтому

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p$$

Подставляя:

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q_p}{K_p}$$

Критерий направления реакции:

- Если $Q_p < K_p$, то $\Delta_r G < 0$ — реакция идёт в прямом направлении (\rightarrow продукты),
- Если $Q_p > K_p$, то $\Delta_r G > 0$ — реакция идёт в обратном направлении (\leftarrow продукты),
- Если $Q_p = K_p$, то система в равновесии.

Начальные давления:

$$p_0(CO) = 0,25, p_0(Cl_2) = 0,7, p_0(COCl_2) = 1,1 \text{ бар.}$$

$$Q_p = \frac{p_0(COCl_2)}{p_0(CO) \cdot p_0(Cl_2)} = \frac{1,1}{0,25 \times 0,7} = \frac{1,1}{0,175} \approx 6,286$$

Сравниваем с $K_p = 11750$:

$Q_p < K_p \Rightarrow$ реакция пойдёт **вправо** (в сторону образования фосгена).

Реакция пойдёт в прямом направлении.

Комментарий к проверке: ответы у школьников могут немного отличаться в зависимости от округления в промежуточных расчетах. Вне зависимости от округлений при правильном решении ставится полный балл.

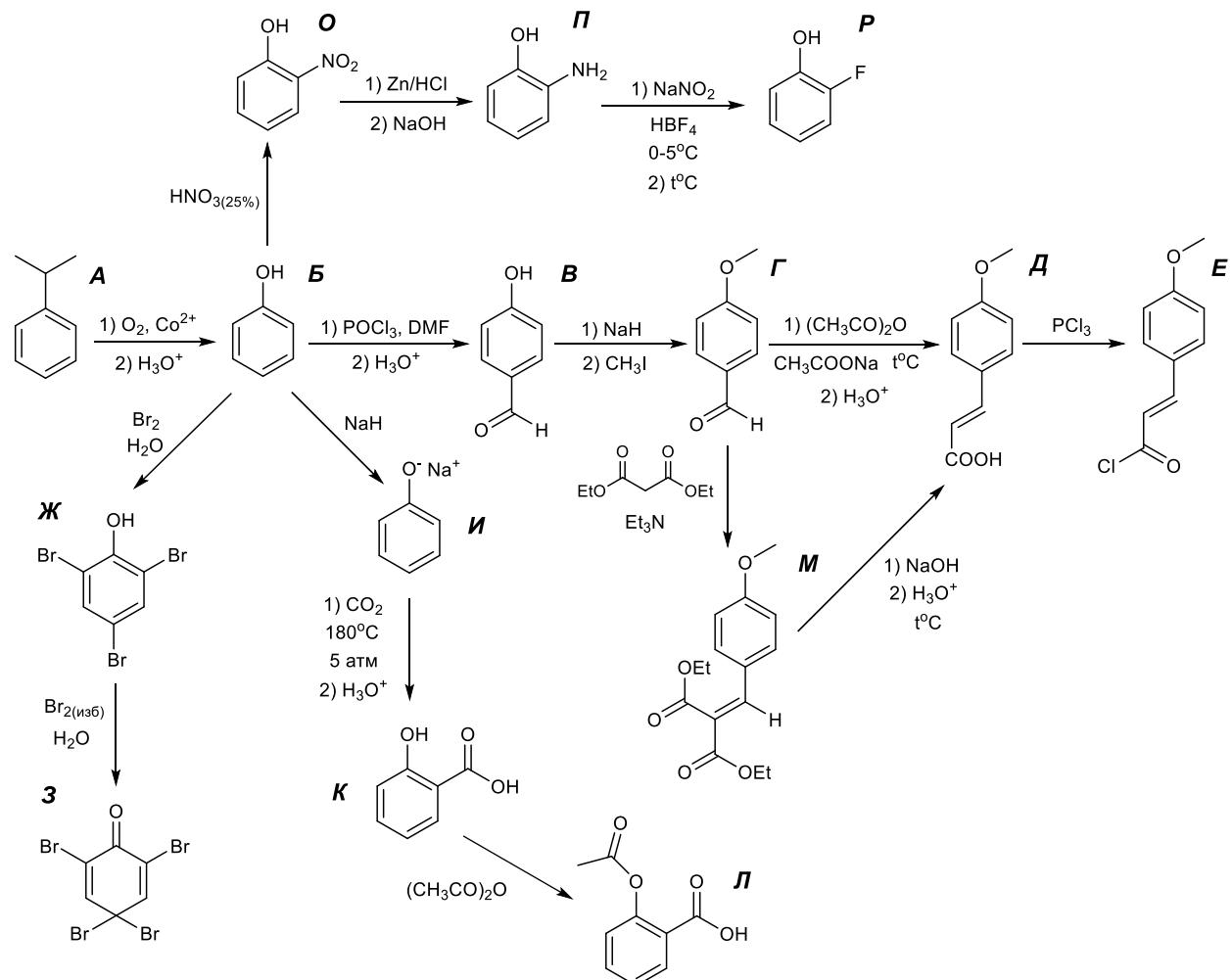
Комментарий к проверке: решения, в которых предоставлен только **ответ** без каких-либо расчетов и рассуждений оценивается **0 баллами**.

Критерии оценивания:

Расчет $\Delta_r H^\circ_{298}$ и $\Delta_r S^\circ_{298}$ по 2.5 балла	5 баллов
Определение K_p при 510 К	2 балла

<i>Парциальное давление угарного газа</i>	<i>2 балл</i>
<i>Обоснование направления реакции с помощью уравнения изотермы</i>	<i>4 балла</i>
<i>Всего</i>	<i>13 баллов</i>

Задача 3



K – салициловая кислота, **Л** – аспирин (ацетилсалициловая кислота)

Критерии оценивания:

Вещества A-P по 1 баллу (вещества Н нет)	15 баллов
K – салициловая кислота	1 балл
Л – аспирин (1 балл), если указана только ацетилсалициловая кислота, то 0.5 балла	1 балл
Всего	17 баллов

Задача 4

Решение задачи можно начать с установление классовой принадлежности некоторых веществ: вещества **B** – хлорид (простое вещество взаимодействует с хлором), **D** – оксид (простое вещество взаимодействует с кислородом), **K** – сульфид (простое вещество взаимодействует с серой). Решение можно начинать с анализа любого из этих соединений.

К примеру, начнем с вещества **B**. Общая формула хлоридов XCl_n . Зная молекулярную массу **B** из условия задачи и перебирая число атомов хлора, находим, что $X = Mo$.

Остальные вещества рассчитываются или подтверждаются численными данными.

Вещества:

A= Mo

B= $MoCl_5$

B= $MoOCl_4$

G= $Mo(CO)_6$

D= MoO_3

E= $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$

K= $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$

3= Na_2MoO_4

H= MoO_2

K= MoS_2

L= MoO_2Cl_2

M= $MoCl_4$

1) $2Mo + 5Cl_2 \rightarrow 2MoCl_5$

2) $MoCl_5 + Al + 6CO \rightarrow Mo(CO)_6 + AlCl_3$

3) $2Mo + 3O_2 \rightarrow 2MoO_3$

4) $Mo + 2S \rightarrow MoS_2$

5) $Mo + 2CO_2 \rightarrow MoO_2 + 2CO$

6) $MoO_2 + 2Cl_2 \rightarrow MoO_2Cl_2$

7) $MoS_2 + 2H_2O \rightarrow MoO_2 + 2H_2S$

8) $MoO_2 + 2CCl_4 \rightarrow MoCl_4 + 2COCl_2$

9) $2MoCl_5 + O_2 \rightarrow 2MoOCl_4 + Cl_2$

10) $2MoS_2 + 7O_2 \rightarrow 2MoO_3 + 4SO_2$

11) $2MoCl_5 + 12HNO_3 \rightarrow 2MoO_3 + 5Cl_2 + 12NO_2 + 6H_2O$

12) $Mo(CO)_6 + 12HNO_3 \rightarrow MoO_3 + 6CO_2 + 12NO_2 + 6H_2O$

13) $MoO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2MoO_4 + H_2O$

14) $7MoO_3 + 6NH_3 + 3H_2O \rightarrow (NH_4)_6Mo_7O_{24}$

15) $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 7NH_4H_2PO_4 + 36HNO_3 \rightarrow 3(NH_4)_3PMo_{12}O_{40} + 36NH_4NO_3 + 24H_2O$

Комментарий к проверке: решения, в которых предоставлен только **ответ** без каких-либо расчетов, рассуждений и подтверждений веществ по математическим данным задачи оценивается **0 баллами**.

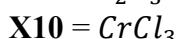
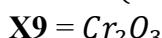
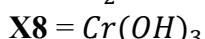
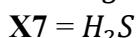
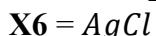
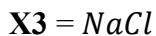
Комментарий к проверке: если уравнение химической реакции написано без коэффициентов, то ставиться половина баллов за данную реакции при условии правильного написание продуктов и реагентов.

Критерии оценивания:

<i>Вещества A-M по 1 баллу за вещество</i>	<i>12 баллов</i>
<i>Реакции 1-15 по 1 баллу за реакцию (если реакция не уравнена, то по 0.5 баллов)</i>	<i>15 балла</i>
<i>Всего</i>	<i>27 балла</i>

Задача 5

Решение задачи удобно начать с анализа качественной информации. Белый творожистый осадок – хлорид серебра (начальное вещество X1 содержит в своем составе атомы хлоры), прокаливание с углем в токе наводит на мысли о реакции карбохлорирования (вещество X9 – оксид, X10 - хлорид). Желто-оранжевые цвета солей наводят на мысли о хромат-дихроматах, действительно подкисление желтого осадка (видимо нерастворимо хромата), приводит к образованию более растворимого дихромата оранжевого цвета. Хроматы щелочноземельных элементов плохо растворимы в воде.



Уравнения реакций:

- $CrO_2Cl_2 + 4NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + 2NaCl + 2H_2O$
- $Na_2CrO_4 + Sr(NO_3)_2 \rightarrow SrCrO_4 \downarrow + 2NaNO_3$
- $2SrCrO_4 + 2CH_3COOH \rightarrow SrCr_2O_7 + Sr(CH_3COO)_2 + H_2O$
- $AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl \downarrow + NaNO_3$
- $8Na_2CrO_4 + 3H_2S + 8H_2O \rightarrow 4Cr(OH)_3 \downarrow + 3Na_2SO_4 + 10NaOH$
- $2Cr(OH)_3 \xrightarrow{t} Cr_2O_3 + 3H_2O$
- $Cr_2O_3 + 3C + 3Cl_2 \xrightarrow{t} 2CrCl_3 + 3CO$
- $Na_2CrO_4 + 2KCl + 2H_2SO_4 \rightarrow CrO_2Cl_2 + Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2H_2O$

Комментарий к проверке: решения, в которых предоставлен только **ответ** без каких-либо расчетов, рассуждений и подтверждений веществ по математическим данным задачи оценивается **0 баллами**.

Комментарий к проверке: если уравнение химической реакции написано без коэффициентов, то ставиться половина баллов за данную реакции при условии правильного написание продуктов и реагентов.

Критерии оценивания:

Вещества X1-X10 по 1 баллу за вещество	10 баллов
Реакции 1-8 по 1 баллу за реакцию	8 балла
Всего	18 баллов

Задача 6

Один из вариантов рассуждений:

	AlCl ₃ изб/нед	ZnSO ₄ изб/нед	AgNO ₃ изб/нед	NH ₃ изб/нед	NaOHизб/нед	KI	Pb(NO ₃) ₂ изб/нед
AlCl ₃ нед/изб		—	AgCl	Al(OH) ₃	—/Al(OH) ₃	—	PbCl ₂
ZnSO ₄ нед/изб	—		Ag ₂ SO ₄	—/Zn(OH) ₂	—/Zn(OH) ₂	—	PbSO ₄
AgNO ₃ нед/изб	AgCl	Ag ₂ SO ₄		—/Ag ₂ O	Ag ₂ O	AgI	—
NH ₃ нед/изб	Al(OH) ₃	Zn(OH) ₂ /—	Ag ₂ O/—		—	—	Pb(OH) ₂
NaOHнед/изб	Al(OH) ₃ /—	Zn(OH) ₂ /—	Ag ₂ O	—		—	Pb(OH) ₂ /—
KI	—	—	AgI	—	—		PbI ₂
Pb(NO ₃) ₂ нед/изб	PbCl ₂	PbSO ₄	—	Pb(OH) ₂	—/Pb(OH) ₂	PbI ₂	

- 1) Единственное соединение, дающее 2 желтых осадка – KI.
- 2) Один желтый осадок и один белый осадок, который растворяется в избытке реагента, соответствует нитрату свинца, не растворяющемуся в избытке аммиака, но растворяющемуся в избытке NaOH.
- 3) Два коричневых осадка указывают на соль серебра, т.е. AgNO₃.
- 4) Оксид серебра растворяется в избытке аммиака, что указывает на раствор аммиака.
- 5) Способен растворить три белых осадка в избытке лишь NaOH.
- 6) Без желтых осадков и с одним осадком, который растворяется в избытке реагента – это AlCl₃.
- 7) По исключению (или: не образует желтых осадков. Растворяется в избытке как аммиачного раствора, так и NaOH).

Реакции:

- 1) $AlCl_3 + 3AgNO_3 \rightarrow Al(NO_3)_3 + 3AgCl \downarrow$
- 2) $AlCl_3 + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow + 3NH_4Cl$
- 3) $AlCl_3 + 3NaOH \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow + 3NaCl$
- 4) $Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow Na[Al(OH)_4]$
- 5) $2AlCl_3 + 3Pb(NO_3)_2 \rightarrow 2Al(NO_3)_3 + 3PbCl_2 \downarrow$
- 6) $ZnSO_4 + 2AgNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + Ag_2SO_4 \downarrow$
- 7) $ZnSO_4 + 2NaOH \rightarrow Zn(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$

- 8) $Zn(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4]$
 9) $ZnSO_4 + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 \downarrow + (NH_4)_2SO_4$
 10) $Zn(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_4](OH)_2$
 11) $ZnSO_4 + Pb(NO_3)_2 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + PbSO_4 \downarrow$
 12) $AgNO_3 + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]NO_3$
 13) $2AgNO_3 + 2NH_3 + H_2O \rightarrow Ag_2O \downarrow + 2NH_4NO_3$
 14) $2AgNO_3 + 2NaOH \rightarrow Ag_2O \downarrow + 2NaNO_3 + H_2O$
 15) $AgNO_3 + KI \rightarrow AgI \downarrow + KNO_3$
 16) $2NH_3 + Pb(NO_3)_2 + 2H_2O \rightarrow Pb(OH)_2 \downarrow + 2NH_4NO_3$
 17) $Pb(NO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow Pb(OH)_2 \downarrow + 2NaNO_3$
 18) $Pb(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2[Pb(OH)_4]$
 19) $Pb(NO_3)_2 + 2KI \rightarrow PbI_2 \downarrow + 2KNO_3$

Итоговый ответ:

- 1) Раствор 1 – KI; раствор 2 – Pb(NO₃)₂; раствор 3 – AgNO₃; раствор 4 – NH₃_(водн);
 раствор 5 – NaOH; раствор 6 – AlCl₃; раствор 7 – ZnSO₄

Комментарий к проверке: если уравнение химической реакции написано без коэффициентов, то ставиться половина баллов за данную реакции при условии правильного написание продуктов и реагентов.

Критерии оценивания:

Определение номера каждого из веществ (по 0.5 балла)	3.5 баллов
Химические реакции по 0.5 балла, если нет коэффициентов, то по 0.25 балла (19 реакций)	9.5 балла
Всего	13 баллов