

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**

### **II 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  $\text{SrCl}_2$ :  $87,62 + 2 \times 35,45 = 158,52 \text{ г/моль}$ .

Молярная масса  $\text{H}_2\text{O}$ :  $18,015 \text{ г/моль}$ .

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

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

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

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

Охлаждение от  $70^\circ\text{C}$  до  $40^\circ\text{C}$  — 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  $40^\circ\text{C}$ :

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

Также  $a_2 + b_2 = 79,05$ .

Решаем:

$$a_2 \approx 46,995 \text{ г соли}$$

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

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

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

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

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**.

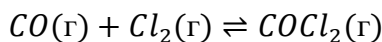
**Комментарий к проверке:** решать подобные задачи через массовые доли слишком грубо, засчитывать решения только через соотношения  $\frac{m(\text{соли})}{m(\text{воды})}$ .

**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 $m$	2 балла
Всего	12 баллов

## Задача 2

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



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

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

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

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

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 СО 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.

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

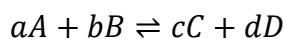
$$p(CO) = \frac{3,4}{1,1 \times 11750} \approx \frac{3,4}{12925} \approx 2,63 \times 10^{-4} \text{ бар}$$

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  $Q_p = \frac{p_C \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$ .

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:

$p_0(\text{CO}) = 0,25$ ,  $p_0(\text{Cl}_2) = 0,7$ ,  $p_0(\text{COCl}_2) = 1,1$  бар.

$$Q_p = \frac{p_0(\text{COCl}_2)}{p_0(\text{CO}) \cdot p_0(\text{Cl}_2)} = \frac{1,1}{0,25 \times 0,7} = \frac{1,1}{0,175} \approx 6,286$$

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.*

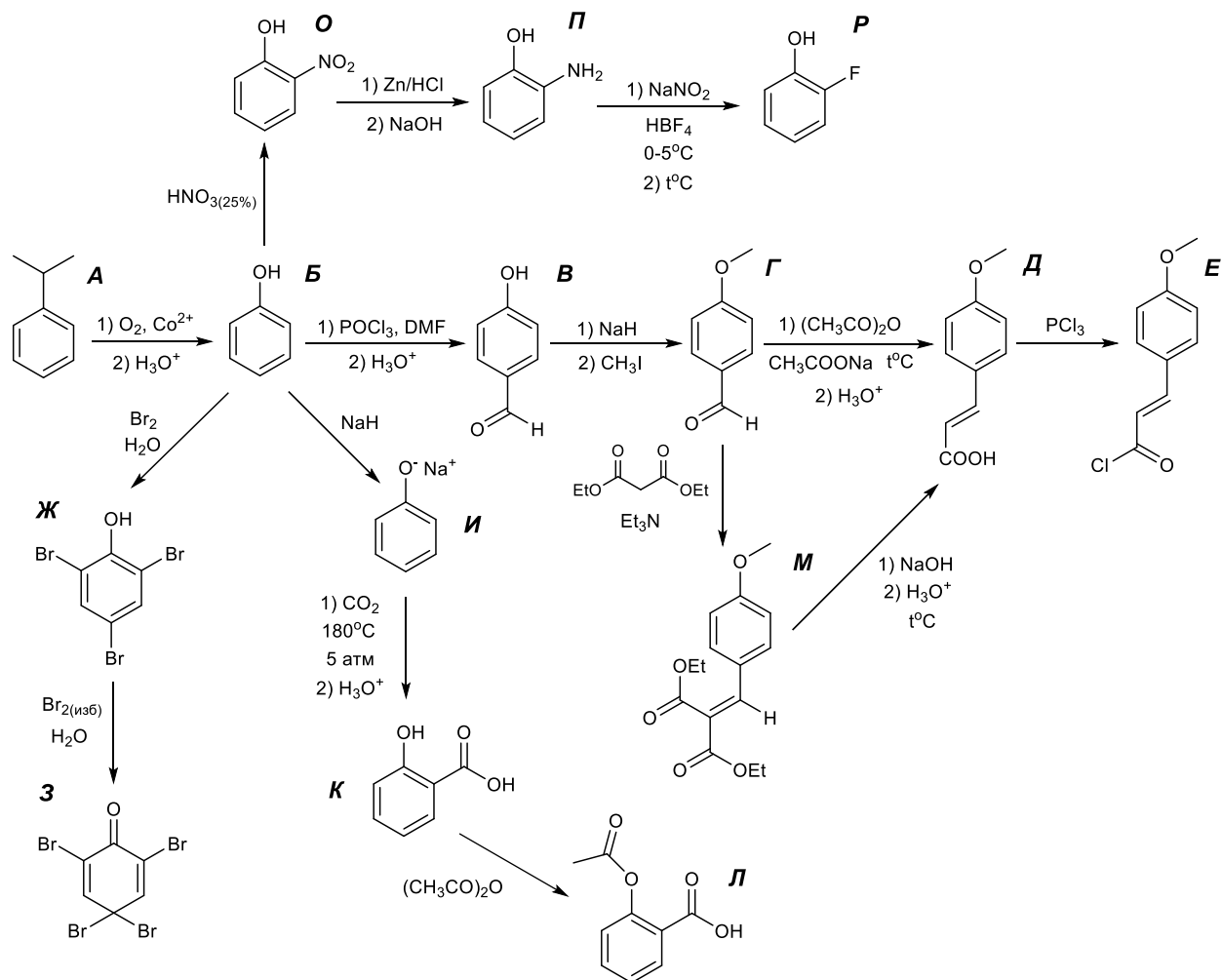
***Комментарий к проверке:** решения, в которых предоставлен только **ответ** без каких-либо расчетов и рассуждений оценивается **0 баллами**.*

**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



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

**Критерии оценивания:**

<b>Вещества А-Р по 1 баллу (вещества Н нет)</b>	<b>15 баллов</b>
<b>К – салициловая кислота</b>	<b>1 балл</b>
<b>Л – аспирин (1 балл), если указана только ацетилсалициловая кислота, то 0.5 балла</b>	<b>1 балл</b>
<b>Всего</b>	<b>17 баллов</b>

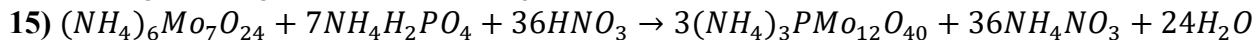
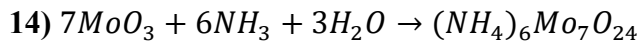
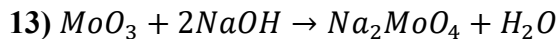
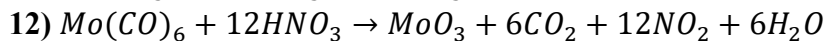
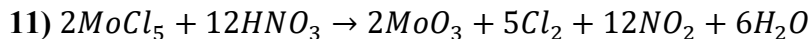
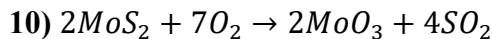
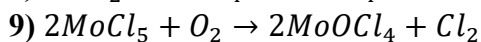
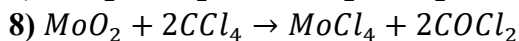
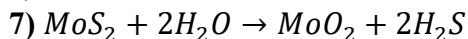
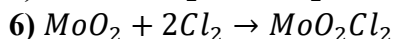
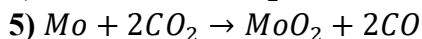
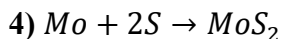
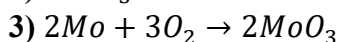
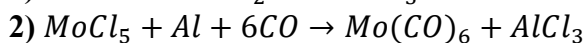
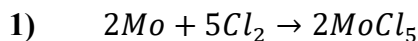
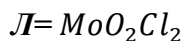
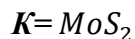
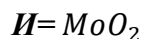
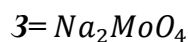
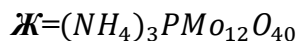
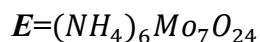
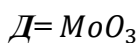
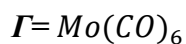
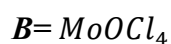
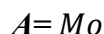
#### Задача 4

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

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

Остальные вещества рассчитываются или подтверждаются численными данными.

#### Вещества:





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

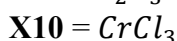
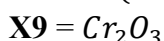
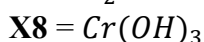
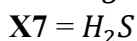
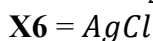
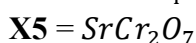
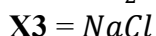
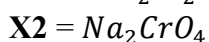
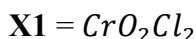
**Комментарий к проверке:** если уравнение химической реакции написано без коэффициентов, то ставиться половина баллов за данную реакцию при условии правильного написания продуктов и реагентов.

**Критерии оценивания:**

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

### 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 реакцию при условии правильного написания 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:

	$\text{AlCl}_3$ изб/нед	$\text{ZnSO}_4$ изб/нед	$\text{AgNO}_3$ изб/нед	$\text{NH}_3$ изб/нед	$\text{NaOH}$ изб/нед	KI	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ изб/нед
$\text{AlCl}_3$ нед/изб		–	AgCl	$\text{Al}(\text{OH})_3$	–/ $\text{Al}(\text{OH})_3$	–	$\text{PbCl}_2$
$\text{ZnSO}_4$ нед/изб	–		$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	–/ $\text{Zn}(\text{OH})_2$	–/ $\text{Zn}(\text{OH})_2$	–	$\text{PbSO}_4$
$\text{AgNO}_3$ нед/изб	AgCl	$\text{Ag}_2\text{SO}_4$		–/ $\text{Ag}_2\text{O}$	$\text{Ag}_2\text{O}$	AgI	–
$\text{NH}_3$ нед/изб	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$ /–	$\text{Ag}_2\text{O}$ /–		–	–	$\text{Pb}(\text{OH})_2$
$\text{NaOH}$ нед/изб	$\text{Al}(\text{OH})_3$ /–	$\text{Zn}(\text{OH})_2$ /–	$\text{Ag}_2\text{O}$	–		–	$\text{Pb}(\text{OH})_2$ /–
KI	–	–	AgI	–	–		$\text{PbI}_2$
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ нед/изб	$\text{PbCl}_2$	$\text{PbSO}_4$	–	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	–/ $\text{Pb}(\text{OH})_2$	$\text{PbI}_2$	

- 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.  $\text{AgNO}_3$ .
- 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  $\text{AlCl}_3$ .
- 7) По исключению (или: не образует желтых осадков. Растворяется в избытке как аммиачного раствора, так и NaOH).

#### Реакции:

- 1)  $\text{AlCl}_3 + 3\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{AgCl} \downarrow$
- 2)  $\text{AlCl}_3 + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl}$
- 3)  $\text{AlCl}_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NaCl}$
- 4)  $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$
- 5)  $2\text{AlCl}_3 + 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{PbCl}_2 \downarrow$
- 6)  $\text{ZnSO}_4 + 2\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ag}_2\text{SO}_4 \downarrow$
- 7)  $\text{ZnSO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$

- 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 –  $Pb(NO_3)_2$ ; раствор 3 –  $AgNO_3$ ; раствор 4 –  $NH_3(водн)$ ;  
 раствор 5 – NaOH; раствор 6 –  $AlCl_3$ ; раствор 7 –  $ZnSO_4$

**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