

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

9 КЛАСС

Задача 1

Найдём количество вещества водорода и кислорода:

$$n(H) = \frac{1.04 \cdot 10^{25}}{6.022 \cdot 10^{23}} = 17.27 \text{ моль}$$

$$n(O) = \frac{6.16 \cdot 10^{24}}{6.022 \cdot 10^{23}} = 10.23 \text{ моль}$$

В растворе: HNO_3 (1 атом Н, 3 атома О), H_2SO_4 (2 атома Н, 4 атома О), H_2O (2 атома Н, 1 атом О)

Пусть $n(HNO_3)=x$, $n(H_2SO_4)=y$, $n(H_2O)=z$

$$\begin{cases} x + 2y + 2z = 17.27 \\ 3x + 4y + z = 10.23 \\ 63x + 98y + 18z = 196 \end{cases}$$

$$\begin{cases} x = 0.155 \text{ моль} \\ y = 0.4025 \text{ моль} \\ z = 8.155 \text{ моль} \end{cases}$$

$$m(HNO_3) = 0.155 \times 63 = 9.765 \text{ г}$$

$$m(H_2SO_4) = 0.4025 \times 98 = 39.445 \text{ г}$$

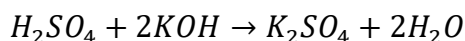
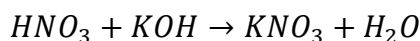
$$m(H_2O) = 8.155 \times 18 = 146.79 \text{ г}$$

$$m(p-pa) = 146.79 + 39.445 + 9.765 = 196 \text{ г}$$

$$\omega(HNO_3) = \frac{9.765}{196} \times 100\% = 5.0\%$$

$$\omega(H_2SO_4) = \frac{39.445}{196} \times 100\% = 20.1\%$$

Нейтрализация КОН:



$$n_{\text{KOH}} = 0,156 + 2 \times 0,402 = 0,156 + 0,804 = 0,96 \text{ моль}$$

$$M(\text{KOH}) = 39 + 16 + 1 = 56 \text{ г/моль}$$

$$m_{\text{KOH ч}} = 0,96 \times 56 = 53,76 \text{ г}$$

Масса 30,5% раствора KOH:

$$m_{\text{р-ра}} = \frac{53,76}{0,305} \approx 176,3 \text{ г}$$

Продукты:

$$n_{\text{KNO}_3} = 0,156 \text{ моль}, \quad M = 39 + 14 + 48 = 101 \quad \text{г/моль} \quad \rightarrow m = 15,756 \text{ г}$$

$$n_{\text{K}_2\text{SO}_4} = 0,402 \text{ моль}, \quad M = 78 + 32 + 64 = 174 \text{ г/моль} \rightarrow m = 69,948 \text{ г}$$

$$\text{Масса конечного раствора: } m_{\text{кон}} = 196 + 176,3 = 372,3 \text{ г}$$

Массовые доли:

$$w_{\text{KNO}_3} = \frac{15,756}{372,3} \times 100\% \approx 4,23\%$$

$$w_{\text{K}_2\text{SO}_4} = \frac{69,948}{372,3} \times 100\% \approx 18,79\%$$

Итоговые ответы:

- 1) $\approx 5\% \text{ HNO}_3, \approx 20.1\% \text{ H}_2\text{SO}_4$
- 2) $\approx 176.3 \text{ г}$
- 3) $\approx 4.2\% \text{ KNO}_3, \approx 18.8\% \text{ K}_2\text{SO}_4$

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**.

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:

Запись системы уравнений	3 балла
Определение массовых долей кислот (по 1.5 балла)	3 балла

<i>Запись двух уравнений реакций нейтрализации (по 1.5 балла)</i>	<i>3 балла</i>
<i>Расчет массы раствора гидроксида калия</i>	<i>1 балла</i>
<i>Определение массовых долей солей калия в конечном растворе (по 1 балла)</i>	<i>2 балла</i>
<i>Всего</i>	<i>12 баллов</i>

Задача 2

При 75°C: $k_{75} = 1,833$ (183,3 г/100 г воды)

При 40°C: $k_{40} = 1,214$ (121,4 г/100 г воды)

Первый осадок (75°C): $m_1 = 137,83$ г, тетрагидрат $K_4 = \frac{M_{\text{соли}}}{M_{\text{соли}} + 4M_{\text{воды}}}$

Второй осадок (40°C): $m_2 = 107,36$ г, дигидрат $K_2 = \frac{M_{\text{соли}}}{M_{\text{соли}} + 2M_{\text{воды}}}$

Найти: k_{100} и массу исходного раствора M .

Тетрагидрат $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: $K_4 = \frac{182,71}{254,77} \approx 0,7171$.

Дигидрат $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $K_2 = \frac{182,71}{218,74} \approx 0,8351$.

Обозначим неизвестные

Пусть в исходном растворе при 100°C:

x — масса соли, y — масса воды, $M = x + y$.

$k_{100} = x/y$.

Условие для первого охлаждения (75°C)

Выпал тетрагидрат 137,83 г:

$a_1 = 0,7171 \cdot 137,83 \approx 98,83$ г соли

$b_1 = 137,83 - 98,83 = 39,00$ г воды

После выпадения:

Соль: $x - 98,83$

Вода: $y - 39,00$

Отношение = 1,833:

$$\frac{x - 98,83}{y - 39,00} = 1,833$$

$$x - 98,83 = 1,833y - 71,487$$

$x - 1,833y = 27,343$ (уравнение 1)

Условие для второго охлаждения (40°C)

Выпал дигидрат 107,36 г:

$a_2 = 0,8351 \cdot 107,36 \approx 89,65$ г соли

$b_2 = 107,36 - 89,65 = 17,71$ г воды

После выпадения:

Соль: $x - 89,65$

Вода: $y - 17,71$

Отношение = 1,214:

$$\frac{x - 89,65}{y - 17,71} = 1,214$$

$$x - 89,65 = 1,214y - 21,492$$

$$x - 1,214y = 68,158 \text{ (уравнение 2)}$$

Решаем систему. Вычтем (1) из (2):

$$(x - 1,214y) - (x - 1,833y) = 68,158 - 27,343$$

$$0,619y = 40,815$$

$$y \approx 65,94 \text{ г воды}$$

Из (2): $x = 68,158 + 1,214 \cdot 65,94$
 $x \approx 68,158 + 80,05 \approx 148,21 \text{ г соли.}$

Находим k_{100} и M

$$k_{100} = \frac{x}{y} = \frac{148,21}{65,94} \approx 2,247$$

Растворимость при 100°C: 224,7 г на 100 г воды.

Масса исходного раствора:

$$M = x + y = 148,21 + 65,94 \approx 214,15 \text{ г.}$$

Итоговый ответ:

Растворимость при 100°C: 224.7 г на 100 г воды.

Масса исходного раствора 214.15 г

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. Погрешность в ответах порядка 1 г

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:

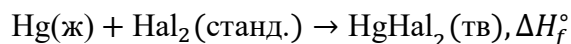
Запись системы уравнений (как в решении или ей подобной) через соотношение масс соли и воды	6 баллов
Определение растворимости на 100 г воды	4 балла
Определение массы начального раствора	4 балла
Всего	14 баллов

Задача 3

Задачу можно решать разными подходами. Наиболее простой – использование закона Гесса (сложение, вычитание реакций и их тепловых эффектов). Еще один вариант – цикл Борна–Габера, который является отражением закона Гесса.

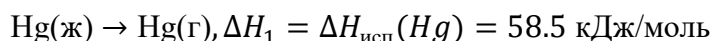
Общий вид цикла Борна–Габера для HgHal_2

Исходная реакция образования из простых веществ в стандартных состояниях: **(1 балл за сам процесс либо для атома иода, либо для атома брома)**



Разобьём на стадии:

1. Атомизация ртути (жидкость \rightarrow газ): **(1 балл)**



2. Диссоциация галогена на атомы: **(1 балл, по 0.5 за реакцию)**

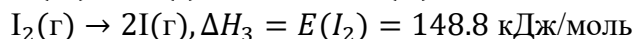
Для Br_2 : жидкость \rightarrow газ \rightarrow атомы:



Итого для 1 моль Br_2 : $29.6 + 190.0 = 219.6 \text{ кДж}$.

На 2 атома Br в HgBr_2 : 219.6 кДж .

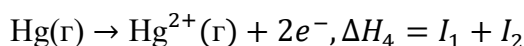
Для I_2 : твёрдый \rightarrow газ \rightarrow атомы: **(1 балл, по 0.5 за реакцию)**



Итого для 1 моль I_2 : $62.7 + 148.8 = 211.5 \text{ кДж}$.

На 2 атома I в HgI_2 : 211.5 кДж .

3. Ионизация ртути (отрыв электрона – эндотермический процесс): **(2 балл, по одному баллу за каждую стадию ионизации, либо сразу за совокупность двух стадий два балла)**



$$I_1 = 1007.1, I_2 = 1810.0 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_4 = 1007.1 + 1810.0 = 2817.1 \text{ кДж/моль}$$

4. Присоединение электронов к атомам галогена (с учётом знака, экзотермический процесс): **(1 балл за сам процесс либо для атома иода, либо для атома брома)**

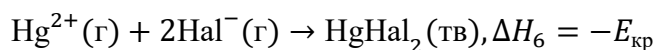


Для 2Hal : $-2 \times EA$

Br: $EA = 324.6 \text{ кДж/моль}$

I: $EA = 295.2 \text{ кДж/моль}$

5. Образование кристалла из газовых ионов: **(1 балл за сам процесс либо для бромида, либо для иодида)**



$E_{\text{кр}} > 0$ — энергия решётки (положительная).

Термохимическое уравнение цикла: (5 баллов)

$$\Delta H_f = \Delta H_{\text{исп}}(\text{Hg}) + [\Delta H_{\text{фаз.перех.}}(\text{Hal}_2) + E(\text{Hal}_2)] + (I_1 + I_2) - 2EA - E_{\text{кр}}$$

Отсюда:

$$E_{\text{кр}} = \Delta H_{\text{исп}}(\text{Hg}) + [\Delta H_{\text{фаз.перех.}}(\text{Hal}_2) + E(\text{Hal}_2)] + (I_1 + I_2) - 2EA - \Delta H_f$$

Расчёт для HgBr_2

$\Delta H_f = -169.9$ кДж/моль (экзотермично, знак «—»).

$$\begin{aligned} E_{\text{кр}} &= 58.5 + (29.6 + 190.0) + 2817.1 - 2 \times 324.6 - (-169.9) \\ &= 58.5 + 219.6 + 2817.1 - 649.2 + 169.9 \end{aligned}$$

$$E_{\text{кр}}(\text{HgBr}_2) = 2615.9 \text{ кДж/моль}$$

Расчёт для HgI_2

$$\Delta H_f = -105.4 \text{ кДж/моль}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{кр}} &= 58.5 + (62.7 + 148.8) + 2817.1 - 2 \times 295.2 - (-105.4) \\ &= 58.5 + 211.5 + 2817.1 - 590.4 + 105.4 \end{aligned}$$

$$E_{\text{кр}}(\text{HgI}_2) = 2602.1 \text{ кДж/моль}$$

Итоговый ответ:

$$E_{\text{кр}}(\text{HgBr}_2) = 2615.9 \text{ кДж/моль}$$

$$E_{\text{кр}}(\text{HgI}_2) = 2602.1 \text{ кДж/моль}$$

Комментарий к проверке: в данном случае цикл Борна-Габера состоит из 7+1 (реакция для энергии кристаллической решетки) термохимических реакций. Образование вещества, атомизация ртути, переход галогена из конденсированной фазы (жид или тв) в газ, диссоциация на атомы галогена, ионизация ртути по первой и второй ступени и сродство к электрону атома галогена + реакция для энергии кристаллической решетки.

Школьники могут решать задачу как через теплоты, так и через энтальпии. Важно помнить, что они обратны по знаку.

Термохимическое уравнение реакции — уравнение химической реакции с указанием агрегатных состояний веществ и теплового эффекта (энтальпии).

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:

Тепловые эффекты и термохимические уравнения (изменение энтальпий) для каждого процесса (количество баллов см. в решении). Проверьте, что баллы не поставлены за один и тот же процесс дважды	8 баллов
Термохимическое уравнение цикла	5 балла
Расчет для бромида ртути	3 балла
Расчет для иодида ртути	3 балла
Всего	19 баллов

Задача 4

Решение задачи можно начать с установление классовой принадлежности некоторых веществ: вещество **В**, **И** – оксиды (элемент взаимодействует с кислородом), **Б** – карбонил (элемент взаимодействует с угарным газом образуя трехэлементное вещество **Б**, наталкивает на то, что **А** – металл), **Е** – аммонийные квасцы (условие задачи), **Г** – сульфат трехвалентного элемента (т.к. образуются аммониевые квасцы). Решение можно начинать с анализа любого из этих соединений.

К примеру, анализ квасцов **Е**. Формула аммониевых квасцов

$$\begin{aligned} & \text{NH}_4\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \\ & M_{\text{квасцов}} = 18 + x + 192 + 216 \\ & M_{\text{квасцов}} = x + 426 \\ & \omega(M) = \frac{x}{x + 426} \end{aligned}$$

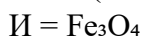
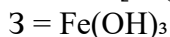
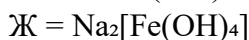
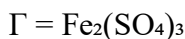
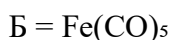
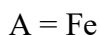
Выражаем x (атомная масса элемента):

$$x = \frac{426\omega}{1 - \omega}$$

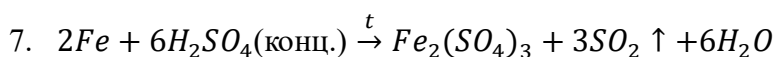
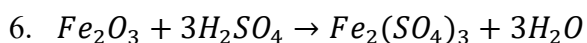
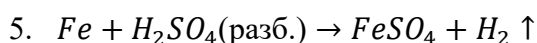
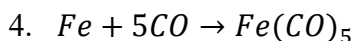
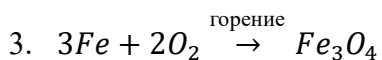
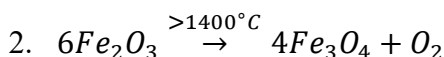
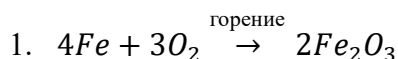
Подставляя в выражение массовую долю из условия задачи (0.11618), получаем 56 г/моль – железо.

Похожим образом к железу можно прийти, анализируя и другие соединения (см. выше).

Вещества:



14 реакций:



8. $FeSO_4 + 4NaOH \rightarrow Na_2[Fe(OH)_4] + Na_2SO_4 + 2H_2O$
9. $Fe_2(SO_4)_3 + Zn \rightarrow 2FeSO_4 + ZnSO_4$
10. $Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 24H_2O \rightarrow 2NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
11. $Fe_2(SO_4)_3 + 6NaOH \rightarrow 2Fe(OH)_3 \downarrow + 3Na_2SO_4$
12. $2Fe(OH)_3 \xrightarrow{t} Fe_2O_3 + 3H_2O$
13. $2Fe(OH)_3 + 10KOH + 3Br_2 \rightarrow 2K_2FeO_4 + 6KBr + 8H_2O$
14. $K_2FeO_4 + BaCl_2 + H_2O \rightarrow BaFeO_4 \cdot H_2O \downarrow + 2KCl$

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 А-Л по 1 баллу за вещество	11 баллов
Реакции 1-14 по 1 баллу за реакцию (если реакция не уравнена, то по 0.5 баллов)	14 балла
Всего	25 балла

Задача 5

Решение задачи можно начать с анализа качественной информации:

Прокаливание с углеродом в токе хлора наводит на реакцию карбохлорирования, которую используют для перевода инертных оксидов в безводные хлориды, т.о. $X1$ – оксид, $X2$ – безводный хлорид, добавление к раствору которого гидроксида натрия (каустической соды), приводит к образованию гидроксида $X3$, который может ступенчато разлагаться (вначале до метгидроксида или оксогидроксида) до оксида. В реакциях 3 и 4 отщепляется вода.

После установления классовой принадлежности загаданных веществ, можно перейти к анализу дополнительной информации. Соль $X5$ позволяет перевести марганец (II) в перманганат. Наиболее распространенными окислителями, которые используются в данном процессе являются высший оксид свинца, пероксодисульфат калия в присутствии каталитических количеств солей серебра и висмутат натрия.

Данные рассуждения в конечном итоге позволяют прийти к висмуту, а массы, указанные в дополнительной информации, позволяют определить оставшиеся вещества.

Вещества:

- $X1 = Bi_2O_3$
- $X2 = BiCl_3$
- $X3 = Bi(OH)_3$
- $X4 = BiO(OH)$
- $X5 = NaBiO_3$
- $X6 = Na[BiCl_4]$
- $X7 = Bi_2(SO_4)_3$

Уравнения реакций

1. $Bi_2O_3 + 3C + 3Cl_2 \xrightarrow{\Delta} 2BiCl_3 + 3CO$
2. $BiCl_3 + 3NaOH \rightarrow Bi(OH)_3 \downarrow + 3NaCl$
3. $2Bi(OH)_3 \xrightarrow{100-120^\circ C} Bi_2O_3 \cdot H_2O + 2H_2O$
4. $Bi_2O_3 \cdot H_2O \xrightarrow{600^\circ C} Bi_2O_3 + H_2O$
5. $Bi(OH)_3 + 3NaOH + Cl_2 \rightarrow NaBiO_3 \downarrow + 2NaCl + 3H_2O$
6. $NaBiO_3 + 6HCl \rightarrow Na[BiCl_4] + Cl_2 \uparrow + 3H_2O$
7. $2Mn^{2+} + 5NaBiO_3 + 14H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + 5Bi^{3+} + 5Na^+ + 7H_2O$

Комментарий к проверке: правильным ответом для вещества $X7$ также является марганцевая кислота, либо перманганат натрия или калия. Правильным ответом для вещества $X4$ является как форма записи через гидратированный оксид, так и форма записи через оксогидроксид. Реакцию 7 можно записать и в молекулярном виде:



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, X2, X3, X7 по 1 баллу за вещество	4 баллов
Вещества X4, X5, X6 по 2 балла за вещество	6 баллов
Реакции 1, 2, 3, 4 по 1 баллу за реакцию	4 балла
Реакции 5, 6, 7 по 2 баллу за реакцию	6 балла
Всего	20 баллов

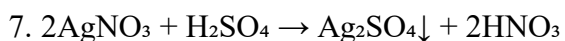
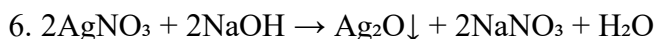
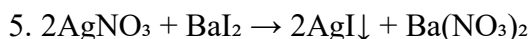
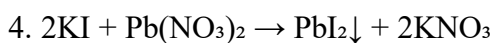
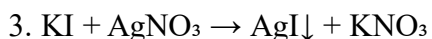
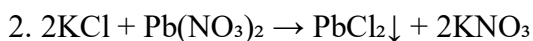
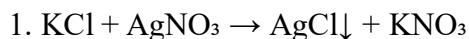
Задача 6

Один из вариантов рассуждений:

	KCl	KI	AgNO ₃	Pb(NO ₃) ₂	BaI ₂	NaOH	H ₂ SO ₄
KCl		–	AgCl	PbCl ₂	–	–	–
KI	–		AgI	PbI ₂	–	–	–
AgNO ₃	AgCl	AgI		–	AgI	Ag ₂ O	Ag ₂ SO ₄
Pb(NO ₃) ₂	PbCl ₂	PbI ₂	–		PbI ₂	Pb(OH) ₂	PbSO ₄
BaI ₂	–	–	AgI	PbI ₂		–	BaSO ₄
NaOH	–	–	Ag ₂ O	Pb(OH) ₂	–		–
H ₂ SO ₄	–	–	Ag ₂ SO ₄	PbSO ₄	BaSO ₄	–	

При рассмотрении различных цветов осадков становится ясно, что желтыми осадками являются PbI₂, AgI; белыми осадками являются сульфаты серебра, свинца, бария, гидроксид свинца и хлорид серебра, а коричневым осадком – Ag₂O. При этом растворятся в избытке реагента может Pb(OH)₂ в NaOH.

- 1) Таким образом, удобно начать с пункта 5: образуется Ag₂O и в недостатке белый осадок, т.е. Pb(OH)₂ ⇒ **раствор 5 – это NaOH**
- 2) Тогда получается, что **раствор 4 – это Pb(NO₃)₂**
- 3) Только желтые осадки может образовывать KI ⇒ **раствор 2 – это KI**
- 4) Раствор 6 образует два желтых осадка, т.е. содержит I[–], также образует белый осадок ⇒ **раствор 6 – это BaI₂**
- 5) KCl образует 2 белых осадка ⇒ **раствор 3 – это KCl**
- 6) Серная кислота образует 3 белых осадка ⇒ **раствор 7 – H₂SO₄**
- 7) Таким образом, соединения образующие 2 желтых, 3 белых и 1 коричневый осадок – это **AgNO₃ (раствор 1)**



8. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{BaI}_2 \rightarrow \text{PbI}_2\downarrow + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
9. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaNO}_3$
10. $\text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$
11. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4\downarrow + 2\text{HNO}_3$
12. $\text{BaI}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{HI}$
13. $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

Итоговый ответ:

- 1) Раствор 1 - AgNO_3 ; раствор 2 – KI ; раствор 3 – KCl ; раствор 4 – $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; раствор 5 – NaOH ; раствор 6 - BaI_2 ; раствор 7 – H_2SO_4

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:

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	6.5 балла
Всего	10 баллов