

Пермский край
2025-2026 учебный год
ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ
МУНИЦИПАЛЬНЫЙ ЭТАП
10 КЛАСС

КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ТУР

Представлен один из возможных вариантов решения

Задача 1

1. Введём обозначения

Пусть M — молярная масса $Sm(BrO_3)_3$.

$$M = 150.36 + 383.712 = 534.072 \text{ г/моль.}$$

2. Пересчитаем растворимости в массовых долях

При 45 °С: 109.6 г соли на 100 г воды

$$\text{Масса раствора} = 109.6 + 100 = 209.6 \text{ г}$$

$$\text{Массовая доля } w_{45} = \frac{109.6}{209.6} \approx 0.5229.$$

При 20 °С: 62.6 г соли на 100 г воды

$$\text{Масса раствора} = 162.6 \text{ г}$$

$$w_{20} = \frac{62.6}{162.6} \approx 0.38499.$$

При 0 °С: 34.2 г соли на 100 г воды

$$\text{Масса раствора} = 134.2 \text{ г}$$

$$w_0 = \frac{34.2}{134.2} \approx 0.25484.$$

3. Состав начального раствора при 45 °С

$$\text{Масса раствора } m_{\text{нач}} = 190 \text{ г.}$$

Масса безводной соли в нём:

$$m_{s,45} = 190 \times 0.5229 \approx 99.351 \text{ г.}$$

$$\text{Масса воды: } 190 - 99.351 = 90.649 \text{ г.}$$

4. Охлаждение до 20 °С

Пусть n — число молей воды в кристаллогидрате $Sm(BrO_3)_3 \cdot nH_2O$, выпадающем при 20 °С.

$$\text{Масса одной формулы кристаллогидрата: } M_h = M + 18.015n.$$

Пусть x — масса безводной соли в осадке массой 58.65 г.

$$\text{Тогда } x = \frac{M}{M_h} \times 58.65.$$

После выпадения осадка раствор насыщен при 20 °С.

$$\text{Масса безводной соли в растворе после первого охлаждения: } m_{s,20} = 99.351 - x.$$

$$\text{Масса воды в растворе после первого охлаждения: } m_{w,20} = 90.649 - (58.65 - x).$$

Условие насыщенности при 20 °С:

$$\frac{m_{s,20}}{m_{w,20}} = \frac{62.6}{100} = 0.626$$
$$\frac{99.351 - x}{90.649 - 58.65 + x} = 0.626$$

$$x \approx 48.777 \text{ г}$$

5. Находим n

$$x = \frac{M}{M + 18.015n} \times 58.65$$

$$48.777 = \frac{534.072}{534.072 + 18.015n} \times 58.65$$

$$90.007 = 14.975n$$

$$n \approx 6.01 \approx 6.$$

Кристаллогидрат при 20 °C: $Sm(BrO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

6. Охлаждение до 0 °C

После первого охлаждения:

Масса безводной соли в растворе: $m_{s,20} = 99.351 - 48.777 = 50.574$ г.

Масса воды в растворе: $m_{w,20} = 90.649 - (58.65 - 48.777) = 90.649 - 9.873 = 80.776$ г.

Пусть y — масса безводной соли во втором осадке массой 33.37 г.

Пусть кристаллогидрат $Sm(BrO_3)_3 \cdot mH_2O$.

После второго охлаждения:

Масса безводной соли в растворе: $m_{s,0} = 50.574 - y$.

Масса воды в растворе: $m_{w,0} = 80.776 - (33.37 - y)$.

Условие насыщенности при 0 °C:

$$\frac{m_{s,0}}{m_{w,0}} = \frac{34.2}{100} = 0.342$$

$$\frac{50.574 - y}{80.776 - 33.37 + y} = 0.342$$

$$y \approx 25.605 \text{ г}$$

7. Находим m

$$y = \frac{M}{M + 18.015m} \times 33.37$$

$$25.605 = \frac{534.072}{534.072 + 18.015m} \times 33.37$$

$$m \approx 9.005 \approx 9.$$

Кристаллогидрат при 0 °C: $Sm(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$.

Разбалловка

Расчет состава кристаллогидрата, выпадающего при 20°C	5 б.
Расчет состава кристаллогидрата, выпадающего при 0°C	5 б.
ИТОГО	10 б.

Задача 2

1. Количество хлорид-ионов в растворе: $n(Cl^-) = n(AgCl) = 0.332 \text{ L} \cdot 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0.0332 \text{ mol}$.

В хлориде XCl_k :

$$k = 1: n(X) = n(Cl) = 0.0332 \text{ mol}; M(X) = \frac{0.6 \text{ g}}{0.0332 \text{ mol}} = 18$$

$$k = 2: n(X) = \frac{1}{2} n(Cl) = 0.0166 \text{ mol}; M(X) = \frac{0.6 \text{ g}}{0.0166 \text{ mol}} = 36.14$$

$$k = 3: n(X) = \frac{1}{3} n(Cl) = 0.01106 \text{ mol}; M(X) = \frac{0.6 \text{ g}}{0.01105 \text{ mol}} = 54.2$$

$$k = 4: n(X) = \frac{1}{4} n(Cl) = 0.0083 \text{ mol}; M(X) = \frac{0.6 \text{ g}}{0.0083 \text{ mol}} = 72.29 - \text{наиболее близок Ge}$$

Наиболее близкий при $k=3$ марганец отбросим, т.к. соли марганца (III) нестабильны, и он не подходит под описание из первого абзаца.

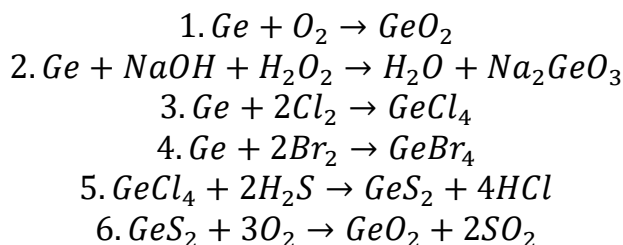
2. Восстановление оксида германия: $GeO_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O + Ge$

$$pV = nRT ; n(H_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \text{ Pa} \cdot 0.00116044 \text{ m}^3}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 873 \text{ K}} = 0.0162 \text{ моль}$$

Диоксид германия, белый порошок, действительно содержит 69.42% германия

$$m(\text{Ge}) = m(\text{GeO}_2) \frac{M(\text{Ge})}{M(\text{GeO}_2)} = 0.8475 \text{ g} \cdot \frac{72.63}{104.63} = 0.5883 \text{ g}$$

Реакции:



Аргиродит $\text{Ag}_x\text{Ge}_y\text{S}_z$:

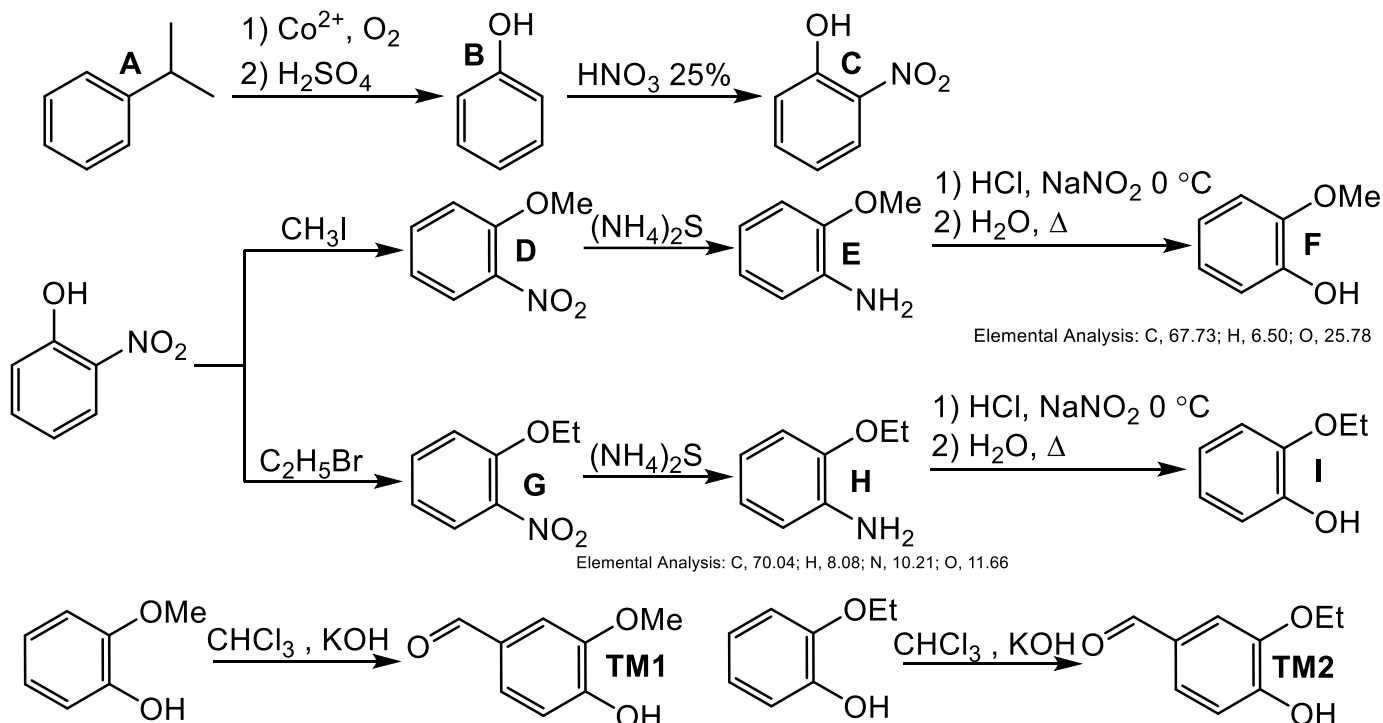
$$x:y:z = \frac{0.7651}{107.9} : \frac{0.0644}{72.63} : \frac{0.1705}{32} = 0.00709 : 8.86 \cdot 10^{-4} : 0.00533 = 8:1:6$$

Ответ: Ag_8GeS_6

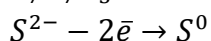
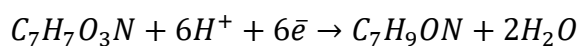
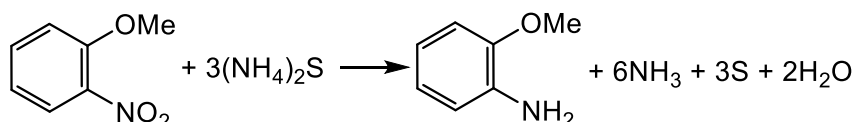
Разбалловка

Определение элемента X	2 б.
Уравнения реакций 1 – 6	6 x 1 б. = 6 б.
Д. И. Менделеев предсказал существование германия	0.5 б.
Область применения – полупроводниковая техника	0.5 б.
Правильная простейшая формула аргиродита	1 б.
ИТОГО	10 б.

Задача 3



Реакция Зинина



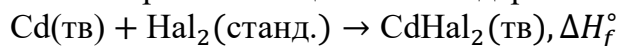
Разбалловка

Правильные структуры ТМ1, ТМ2	2 x 1.5 б. = 3 б.
Правильные структуры А – I	9 x 0.5 = 4.5 б.
Указание автора реакции	1 б.
Уравнение реакции восстановления	0.5 б.
Правильные коэффициенты	0.5 б.
Полуреакции	2 x 0.25 = 0.5 б.
ИТОГО	10 б.

Задача 4

Общий вид цикла Борна–Габера для CdHal_2

Исходная реакция образования из простых веществ в стандартных состояниях:



Разобьём на стадии:

1. Атомизация кадмия (тв \rightarrow газ):



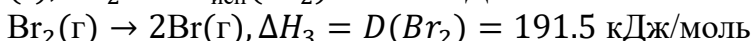
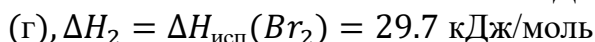
Дано:

$$\Delta H_{\text{плавл}}(\text{Cd}) = 6.11 \text{ кДж/моль}, \Delta H_{\text{исп}}(\text{Cd}) = 59.1 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{\text{sub}}(\text{Cd}) = 6.11 + 59.1 = 65.21 \text{ кДж/моль}$$

2. Диссоциация галогена в газовые атомы:

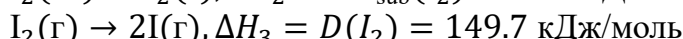
Для Br_2 : жидкость \rightarrow газ \rightarrow атомы:



На 1 атом Br: $221.2/2 = 110.6 \text{ кДж/моль атомов.}$

На 2 атома Br в CdBr_2 : 221.2 кДж.

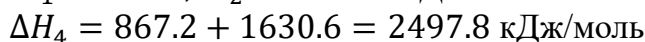
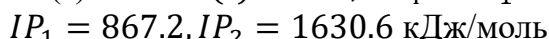
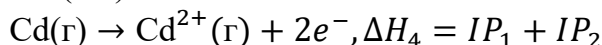
Для I_2 : твёрдый \rightarrow газ \rightarrow атомы:



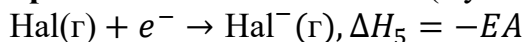
Итого для 1 моль I_2 : $63.7 + 149.7 = 213.4 \text{ кДж.}$

На 2 атома I в CdI_2 : 213.4 кДж.

3. Ионизация кадмия (газ):



4. Присоединение электронов к атомам галогена (с учётом знака):

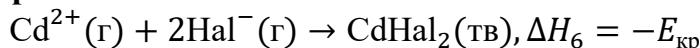


Для 2Hal : $-2 \times EA$

Br: $EA = 325.6 \text{ кДж/моль}$

I: $EA = 294.2 \text{ кДж/моль}$

5. Образование кристалла из газовых ионов:



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

2. Термохимическое уравнение цикла

$$\Delta H_f = \Delta H_{\text{sub}}(\text{Cd}) + [\Delta H_{\text{фаз.перех.}}(\text{Hal}_2) + D(\text{Hal}_2)] + (IP_1 + IP_2) - 2EA - E_{\text{кр}}$$

Отсюда:

$$E_{\text{кр}} = \Delta H_{\text{sub}}(\text{Cd}) + [\Delta H_{\text{фаз.перех.}}(\text{Hal}_2) + D(\text{Hal}_2)] + (IP_1 + IP_2) - 2EA - \Delta H_f$$

3. Расчёт для CdBr_2

$\Delta H_f = -315.3 \text{ кДж/моль}$ (экзотермично, знак « \rightarrow »).

$$E_{\text{кр}} = 65.21 + (29.7 + 191.5) + 2497.8 - 2 \times 325.6 - (-315.3) \\ = 65.21 + 221.2 + 2497.8 - 651.2 + 315.3$$

Считаем по шагам:

$$65.21 + 221.2 = 286.41 \\ 286.41 + 2497.8 = 2784.21 \\ 2784.21 - 651.2 = 2133.01 \\ 2133.01 + 315.3 = 2448.31 \\ E_{\text{кр}}(\text{CdBr}_2) = 2448.3 \text{ кДж/моль}$$

4. Расчёт для CdI_2

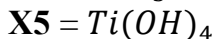
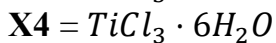
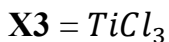
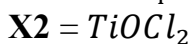
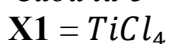
$$\Delta H_f = -204.2 \text{ кДж/моль} \\ E_{\text{кр}} = 65.21 + (63.7 + 149.7) + 2497.8 - 2 \times 294.2 - (-204.2) \\ = 65.21 + 213.4 + 2497.8 - 588.4 + 204.2 \\ E_{\text{кр}}(\text{CdI}_2) = 2392.2 \text{ кДж/моль}$$

$$E_{\text{кр}}(\text{CdBr}_2) = 2448.3 \text{ кДж/моль}, E_{\text{кр}}(\text{CdI}_2) = 2392.2 \text{ кДж/моль}$$

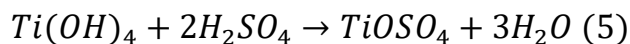
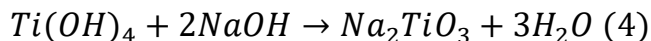
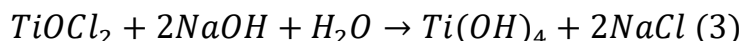
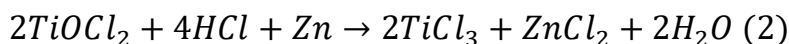
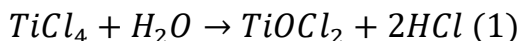
Разбалловка

Написание термохимической реакции взаимодействия кадмия с галогенами	1 б.
Написание основных стадий цикла Борна-Габера для галогенидов кадмия	5 x 0,5 б = 2,5 б.
Составление термохимического уравнения цикла	2,5 б.
Расчет энергии кристаллической решетки для иодида и бромид кадмия	2 x 2 б. = 4 б.
ИТОГО	10 б.

Задача 5



Уравнения реакций:



Разбалловка

Определение веществ X1–X5	5 x 1,5 б. = 7,5 б.
Уравнения реакций (1)–(5)	5x0,5 б. = 2,5 б.
ИТОГО	20 б.