

Константы

Число Авогадро, N_A	6.022×10^{23} моль ⁻¹
Элементарный заряд, e	1.602×10^{-19} Кл
Универсальная газовая постоянная, R	8.314 Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
Постоянная Фарадея, F	$96\,485$ Кл моль ⁻¹
Постоянная Планка, h	6.626×10^{-34} Дж с
Температура в Кельвинах (К)	$T_K = T_{\circ C} + 273.15$
Ангстрем, Å	1×10^{-10} м
пико, п	$1 \text{ пм} = 1 \times 10^{-12}$ м
нано, н	$1 \text{ нм} = 1 \times 10^{-9}$ м
микро, мк	$1 \text{ мкм} = 1 \times 10^{-6}$ м

1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



Республиканская олимпиада по химии

Областной этап (2023-2024).

Официальный комплект решений 10-класса.

Содержание

Оценивание работ	3
Обращение к членам жюри	3
Задача №1. Смесь (8%)	4
Задача №2. Бесцветные жидкости (10%)	5
Задача №3. Горный Дух (13%)	6
Задача №4. Экстракция (13%)	7
Задача №5. Уравнение Аррениуса (13%)	8
Задача №6. Органический синтез (13%)	11

Оценивание работ

Каждая задача в этом комплекте имеет определенный вес, который указывается в таблице, перед условием задачи. Таким образом, участник получает больше баллов не за задачи, в которых больше баллов, а за задачи, которые сложнее. Но использование такой системы может вызвать недопонимания во время проверки работ участников. Поэтому, в этой памятке мы объясняем как правильно считать итоговый результат участника в случае, когда задачам присваиваются веса.

Представим комплект, состоящий из двух задач. Максимальное количество баллов за первую задачу является 80, а ее вес составляет 10%. В свою очередь, максимальное количество баллов за вторую задачу равняется 30, а ее вес — 15%. Допустим, после оценивания работы одного ученика, оказалось, что он получил 25 баллов по первой задаче и 25 баллов по второй. Баллы ученика с учетом веса задачи высчитываются по следующей формуле:

$$\text{Баллы с учетом веса} = \frac{\text{Полученные баллы}}{\text{Максимальный балл}} \times \text{Вес задачи.}$$

Таким образом, за первую задачу данный участник получает $\frac{25}{80} \times 10 = 3.125$ балла, а за вторую — $\frac{25}{30} \times 15 = 12.5$ баллов. Итоговый результат этого ученика является суммой баллов за каждую задачу с учетом ее веса, то есть $3.125 + 12.5 = 15.625$ баллов.

Обращение к членам жюри

Перед вами находится официальный комплект решений областного этапа республиканской олимпиады по химии (2023-2024 учебный год). Мы расписали как должен оцениваться каждый пункт каждой задачи (включая максимальный балл за задачу и за отдельный пункт). Если у вас есть вопросы по решению той или иной задачи или по ее оцениванию, вы можете связаться с составителями через специальный чат для жюри. Ссылка на чат есть на странице qazcho.kz/join/.

В большинстве решений мы указываем разбалловку за финальные ответы. Если не указано иное, вы можете выдавать баллы за правильные рассуждения даже если финальный ответ неправильный или отсутствует вовсе (но иногда авторское решение ограничивает сколько баллов можно давать за рассуждения без конечного ответа). Во всех задачах, за правильный ответ без расчетов и рассуждений (если не указано иное) ученику должно присуждаться 0 баллов.

Задача №1. Смесь

Всего	Вес(%)
4	8

Автор: Бегдаир С.

1.1 (4 балла)

Образованным газом является углекислый газ (CO_2). Определяем его химическое количество:

$$n_o(\text{CO}_2) = \frac{V(\text{CO}_2)}{V_m} = \frac{7.84}{22.4} = 0.35 \text{ моль}$$

В растворе содержались карбонат-ионы, что говорит о присутствии его в кристаллогидрате. Находим его массу:

$$\begin{aligned} n(\text{CO}_3^{2-}) &= n(\text{CO}_2) = 0.35 \text{ моль} \\ m(\text{CO}_3^{2-}) &= n(\text{CO}_3^{2-}) \cdot M(\text{CO}_3^{2-}) = 0.35 \cdot 60 = 21 \text{ г} \end{aligned}$$

Определяем массу соли в растворе:

$$\begin{aligned} w(\text{Me}_2(\text{CO}_3)_x) &= \frac{m(\text{Me}_2(\text{CO}_3)_x)}{m(\text{Me}_2(\text{CO}_3)_x \cdot 10 \text{ H}_2\text{O})} + m(\text{H}_2\text{O}) \\ m(\text{Me}_2(\text{CO}_3)_x) &= 48.3 \text{ г} \end{aligned}$$

Находим массу и химическое количество воды в кристаллогидрате:

$$\begin{aligned} m(\text{H}_2\text{O}) &= m(\text{Me}_2(\text{CO}_3)_x \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}) - m(\text{Me}_2(\text{CO}_3)_x) = 44.1 \text{ г} \\ n(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{44.1}{18} = 2.45 \text{ моль} \end{aligned}$$

Определяем массу металла в кристаллогидрате:

$$\begin{aligned} m(\text{Me}) &= m(\text{Me}_2(\text{CO}_3)_x \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}) - m(\text{CO}_3^{2-}) - m(\text{H}_2\text{O}) = 92.4 - 21 - 44.1 = 27.3 \text{ г} \\ m(\text{H}_2\text{O}) &= m(\text{Me}_2(\text{CO}_3)_x \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}) - m(\text{Me}_2(\text{CO}_3)_x) = 44.1 \text{ г} \\ n(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{44.1}{18} = 2.45 \text{ моль} \end{aligned}$$

Находим химическое количество металла через анион и его молярную массу путем подставления x :

$$\begin{aligned} x &= 1 \\ n(\text{Me}) &= \frac{2 \cdot n(\text{CO}_3^{2-})}{1} = 0.7 \text{ моль} \\ M(\text{Me}) &= \frac{m(\text{Me})}{n(\text{Me})} = 39 \text{ г моль}^{-1} \text{ (Калий)} \end{aligned}$$

Определяем коэффициент перед водой:

$$n(\text{CO}_3^{2-}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 0.35 : 2.45 = 1 : 7$$

Выходит, конечная формула кристаллогидрата — $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.

Задача №2. Бесцветные жидкости

2.1	2.2	Всего	Вес(%)
16	3	19	10

Автор: Касымалы М.

2.1 (16 балла)

Белый творожистый осадок соответствует хлориду серебра, а нерастворимый в кислотах белый осадок, который является солью двухосновной кислоты соответствует сульфату бария. Варианты с карбонатом и сульфитом бария не подходят, поскольку они легко растворяются в кислотах. Фосфат бария также не подходит под условие, поскольку фосфорная кислота не является двухосновной кислотой. Таким образом, **D** — H_2SO_4 , **E** — HCl , **F** — BaSO_4 , **G** — AgCl .

Поскольку гидролизу подвергалось одинаковое кол-во молей соединений **A**, **B** и **C**, соотношение масс осадка **F** должно соответствовать соотношению числа атомов серы в этих соединениях, а соотношение масс осадка **G** должно соответствовать соотношению числа атомов хлора в этих соединениях. Найдем соотношение числа атомов серы и хлора в соединении **A**:

$$\frac{n(\text{S})}{n(\text{Cl})} = \frac{m(\text{BaSO}_4)}{m(\text{AgCl})} \cdot \frac{M(\text{AgCl})}{M(\text{BaSO}_4)} = \frac{9.33}{11.49} \cdot \frac{143.5}{233} = \frac{1}{2}$$

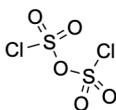
Значит в соединении **A** число атомов хлора в два раза больше чем число атомов серы. Поскольку масса осадка **G** во всех случаях примерно одинаковая, и число атомов серы в **B** в два раза больше чем в **A**, а в **C** в три раза больше чем в **A**, можно сделать следующий вывод:

Соединение	$n(\text{S}) : n(\text{Cl})$
A	1:2
B	2:2
C	3:2

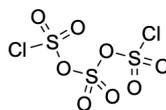
Так как эти соединения не содержат атомы водорода, третьим элементом является кислород. Поскольку серная кислота и соляная кислота являются единственными продуктами гидролиза этих соединений, можно предположить, что степени окисления атомов серы и хлора в этих соединениях составляют +6 и -1, соответственно. Учитывая соотношение числа атомов серы и хлора, соединение **A** — SO_2Cl_2 , соединение **B** — $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, а соединение **C** — $\text{S}_3\text{O}_8\text{Cl}_2$.



A



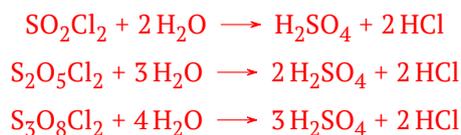
B



C

За определение соединений **D–G** — по **1 баллу** (всего **4 балла**), за правильное соотношение числа атомов серы и хлора — по **1 баллу** (всего **3 балла**), за определение соединений **A–C** — по **2 балла** (всего **6 баллов**), за структурные формулы — по **1 баллу** (всего **3 балла**). Итого **16 баллов** за пункт.

2.2 (3 балла)



За каждое уравнение реакции по **1 баллу** (всего **3 балла**).

Задача №3. Горный Дух

3.1	3.2	3.3	3.4	Всего	Вес(%)
3	1	4	2	10	13

Автор: Бекхожин Ж.

3.1 (3 балла)

Обжиг проводился в присутствии воздуха, неметалл в **Б** — кислород (баллы не даются, это была просто подсказка). В **A** 8 атомов металла в вершинах, 4 на ребрах, что дает 2 целых атома **X**. 2 атома неметалла полностью внутри, поэтому в ячейке содержится по два атома металла и неметалла. Точно так же в **Б** 4 атома **X** и 4 атома кислорода.

0.75 балла за каждое правильное число атомов.

3.2 (1 балл)

Объем элементарной ячейки **A** составляет 56.12 \AA^3 . Объем элементарной ячейки **Б** составляет 73.03 \AA^3 .

0.5 балла за каждый правильный объем.

3.3 (4 балла)

Молярная масса внутри ячейки **A** составляет

$$M = \rho \cdot V \cdot N_A = 267.23 \text{ г моль}^{-1}$$

Точно так же, молярная масса внутри ячейки **Б** составляет $298.85 \text{ г моль}^{-1}$. Так как оба вещества имеют формулу **XY**, молярные массы внутри ячеек надо делить на 2 для **A** и на 4 для **Б**, так как в ячейках присутствуют 2 и 4 формульных единицы, соответственно, давая молярные массы $133.62 \text{ г моль}^{-1}$ для **A** и $74.71 \text{ г моль}^{-1}$ для **Б**. Тогда металл **X** — никель, если отнять молярную массу кислорода от молярной массы **Б**, неметалл в **A** — мышьяк. **A** — NiAs, **Б** — NiO.

1 балл за каждую правильную молярную массу формульной единицы, **1** балл за каждое правильное вещество.

3.4 (2 балла)

При обжиге мог получиться оксид мышьяка (III) или (V). Тот факт, что оксид окислили дальше, говорит о том, что **В** – As_2O_3 , **Г** – H_3AsO_4 . Анион **Д** – $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.



По **0.5** балла за каждое правильное вещество и за реакцию. Если вместо H_3AsO_4 записано HAsO_3 и реакция уравнена правильно, дается полный балл.

Задача №4. Экстракция

4.1	4.2	4.3	4.4	Всего	Вес(%)
4	4	2	4	14	13

Автор: Касымалы М.

4.1 (4 балла)

- При увеличении pH, концентрация протонов уменьшается, равновесие в системе смещается в сторону диссоциации кислоты и, следовательно, мольная доля кислоты, находящаяся в форме A^- , возрастает. Это приводит к тому, что степень извлечения кислоты будет уменьшаться.
- При уменьшении pH, концентрация протонов увеличивается, равновесие в системе смещается в сторону перехода кислоты из водной фазы в органическую фазу и, следовательно, мольная доля кислоты, находящаяся в форме $\text{HA}_{(o)}$, возрастает. Это приводит к тому, что степень извлечения кислоты будет увеличиваться.

За обоснованный ответ на вопрос – по **2** балла (всего **4** балла за пункт). Если ответ приведен без объяснения, то ставится **0** баллов.

4.2 (4 балла)

Напишем выражение для степени извлечения кислоты:

$$R = \frac{n(\text{HA}_{(o)})}{n(\text{HA})_0}$$

Напишем выражения для констант равновесий равновесных процессов в системе:

$$K_D = \frac{[\text{HA}_{(o)}]}{[\text{HA}_{(a)}]} = \frac{n(\text{HA}_{(o)})}{n(\text{HA}_{(a)})} \cdot \frac{V_a}{V_o}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}_{(a)}]} = [\text{H}^+] \cdot \frac{n(\text{A}^-)}{n(\text{HA}_{(a)})}$$

Выразим кол-во молей кислоты (в двух формах) в водной фазе через кол-во молей кислоты в органической фазе:

$$n(\text{HA}_{(a)}) = n(\text{HA}_{(o)}) \cdot \frac{V_a}{K_D V_o}$$

$$n(\text{A}^-) = n(\text{HA}_{(a)}) \cdot \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = n(\text{HA}_{(o)}) \cdot \frac{K_a V_a}{K_D V_o [\text{H}^+]}$$

Подставляем эти выражения в формулу для расчета степени извлечения:

$$R = \frac{1}{1 + \frac{V_a}{K_D V_o} + \frac{K_a V_a}{K_D V_o [H^+]}} = \frac{K_D [H^+]}{(K_D + \frac{V_a}{V_o}) [H^+] + K_a \frac{V_a}{V_o}}$$

За правильный вывод выражения для степени извлечения — 4 балла.

4.3 (2 балла)

Из выведенного выражения видно, что если увеличивать концентрацию протонов, то в какой-то момент можно пренебречь слагаемым $\frac{K_a V_a}{V_o}$, и тогда максимальное значение степени извлечения будет равно

$$R_{\max} = \frac{K_D}{K_D + \frac{V_a}{V_o}}$$

За правильное выражение для максимального степени извлечения — 2 балла.

4.4 (4 балла)

Все три кривые имеют разные горизонтальные асимптоты, т.е. разные максимальные значения степени извлечения. Максимальное значение степени извлечения в рассматриваемом случае равно $\frac{K_D}{K_D + \frac{V_a}{V_o}}$, и можно сравнивать полярность кислот по значениям соответствующих констант K_D . Поскольку функция $R_{\max} = f(K_D)$ является возрастающей, можно сделать вывод о том, что а) наиболее полярна кислота А (имеет наименьшее значение K_D), б) наименее полярна кислота С (имеет наибольшее значение K_D).

За правильный выбор с объяснением — по 2 балла (всего 4 балла за пункт).

Задача №5. Уравнение Аррениуса

5.1	5.2	5.3	5.4	Всего	Вес(%)
4	5	3	3	15	13

Автор: Касьянов А.

5.1 (4 балла)

Для функций вида $Ke^{f(x)}$ очень удобно использовать логарифмирование обеих частей равенства для представления в линейном виде. Применим функцию натурального логарифма к обеим частям уравнения Аррениуса:

$$\ln k_r = \ln A e^{-\frac{E_a}{RT}} = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Независимой переменной в данном уравнении, x , является $\frac{1}{T}$. Зависимой переменной, y , является $\ln k_r$. Таким образом, график зависимости $\ln k_r$ от $\frac{1}{T}$ является прямой линией.

2 балла за вывод линейного уравнения.

По 1 баллу за указание зависимой и независимой переменной.

5.2 (5 баллов)

Из линейного вида уравнения Аррениуса видно, что для подсчета предэкспоненциального коэффициента, A , достаточно определить значение параметра b из уравнения прямой. Таким же образом для расчета энергии активации, E_a , достаточно определить параметр a из уравнения прямой.

Для выполнения линейной регрессии для определения линейных параметров a и b необходимо определить значения x и y , то есть $1/T$ и $\ln k_r$, соответственно.

$1/T$	0.00339	0.00448	0.00459	0.00469	0.00485	0.005	0.00513
$\ln k_r$	15.08	13.11	13.02	12.84	12.59	12.39	12.29

Теперь параметры можно рассчитать одним из двух способов: расчет по формулам метода наименьших квадратов или использование режима Statistics в калькуляторе.

Вне зависимости от выбранного метода значения a и b должны быть равны -1643 и 20.6, соответственно.

Остается рассчитать параметры Аррениуса:

$$\begin{cases} -\frac{E_a}{R} = -1643 \\ \ln A = 20.6 \end{cases}$$

Отсюда получаем, что $E_a = 1643R = 1643 \times 8.314 = 13.66$ кДж и $A = e^{20.6} = 884 \times 10^6$ л моль⁻¹ К⁻¹.

По **2 балла** за вычисление каждого из параметров a и b . Итоговые значения могут отличаться вследствие чувствительности логарифмической функции. Важно, что предоставленный ход решения был ризонным. От учеников не ожидается знание метода наименьших квадратов и режима Statistics в калькуляторе. Полный балл дается и за другие разумные ходы решения: нахождение параметров a и b , используя только две точки среди тех, что даны в таблице; нахождение параметров с помощью усреднения их значений для разных пар точек из таблицы, и т.п.

По **0.5 баллов** за расчет каждого из параметров Аррениуса, то есть A и E_a .

5.3 (3 балла)

Поскольку реакция одна и та же, но проводится при различных температурах, составим систему из выражений для k_1 и k_2 :

$$\begin{aligned} k_1 &= Ae^{-\frac{E_a}{RT_1}} \\ k_2 &= Ae^{-\frac{E_a}{RT_2}} \end{aligned}$$

Чтобы сократить A поделим оба уравнения друг на друга:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{e^{-\frac{E_a}{RT_1}}}{e^{-\frac{E_a}{RT_2}}} = e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

Для удобства интерпретации ответа перепишем выражение следующим образом:

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

Данное отношение, $\frac{k_2}{k_1}$, показывает во сколько раз реакция при температуре T_2 быстрее, чем при T_1 .

Для подсчета соотношения подставим известные данные в полученное выражение:

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{54 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{1}{25+273} - \frac{1}{47+273} \right)} = 4.47$$

Значит, скорость реакции возрастет в 4.47 раза при повышении температуры ее протекания с 25 до 47 °С.

2 балла за вывод уравнения. Полный балл также ставится за уравнение вида $\ln \frac{k_2}{k_1} = \dots$ с соответствующим выводом.

1 балл за расчет во сколько раз возрастет скорость химической реакции.

5.4 (3 балла)

В данном случае также необходимо найти соотношение между значениями констант скорости реакции $\frac{k_1}{k_2}$. Однако, в этот раз реакции с катализатором и без него имеют различные энергии активации и предэкспоненциальные коэффициенты.

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{A_2 e^{-\frac{E_{a,2}}{RT}}}{A_1 e^{-\frac{E_{a,1}}{RT}}} = \frac{A_2}{A_1} e^{-\frac{E_{a,2}-E_{a,1}}{RT}}$$

Произведем следующие замены: $A_2 = \frac{A_1}{7.25}$ и $E_{a,2} = \frac{E_{a,1}}{7.25} = 0.138E_{a,1}$

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{1}{7.25} e^{-\frac{0.138E_{a,1}-E_{a,1}}{RT}} = 0.138 e^{-\frac{-0.862 \times 13660}{8.314 \times 298}} = 16$$

Значит, в присутствии этого катализатора скорость реакции вырастает в 16 раз при 298 К.

2 балла за вывод выражения.

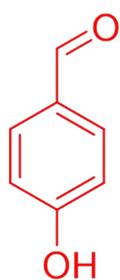
1 балл за правильный расчет.

Задача №6. Органический синтез

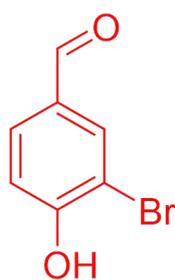
Всего	Вес(%)
10	13

Автор: Молдагулов Ғ.

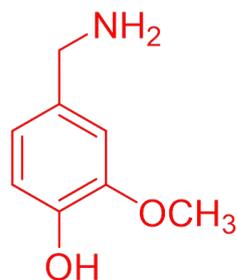
6.1 (10 баллов)



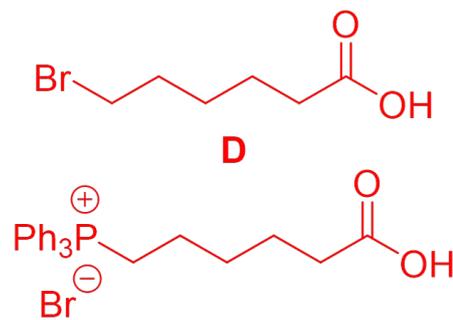
A



B



C



D



E



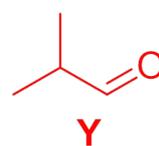
цис-F



транс-F



X



Y

По 1 баллу за вещества **A, B, C, D, цис-F, транс-F**, и **Y**. По 1.5 балла за вещества **E** и **X**. Итого 10 баллов за всю задачу.