

**Министерство образования и науки РТ
Казанский федеральный университет**

**Муниципальный этап Всероссийской олимпиады
школьников по химии 2021–2022 гг.
Решения**

**Авторы и составители: Болматенков Д.Н., Серяков С.А., Буткалюк П.С.,
Седов И.А.**

Инструкция для жюри

Жирным шрифтом выделены правильные ответы, за которые начисляются баллы, и разбалловка.

Во многих расчетных задачах оцениваются промежуточные шаги. Школьник может решать задачу не так, как в авторском решении, при этом, если он получил верный конечный ответ, решение должно быть оценено полным баллом как за этот ответ, так и за все шаги, ведущие к нему в авторском решении.

В многоступенчатых расчетных задачах за одну чисто арифметическую ошибку, приведшую к численно неверному ответу, суммарный балл за весь расчет не должен снижаться более чем наполовину.

Уравнения реакций с неверными или отсутствующими коэффициентами, как правило, оцениваются в половину от максимального количества баллов, а в тех случаях, когда уравнения без коэффициентов приведены в самом условии, в 0 баллов.

Школьники могут использовать при решении как округленные до целого числа, так и точные (1–3 знака после запятой) атомные массы элементов. В последнем случае ответ может содержать больше значащих цифр, чем приведено в данном решении.

При проверке работ одну и ту же задачу у всех участников должен проверять один человек.

Максимальный балл за каждую задачу различен и указан в конце решения. Максимальный балл за все задачи в 8 классе 41 балл, в 9 классе 42 балла, в 10 классе 49 баллов, в 11 классе 61 балл.

8 класс

Задание 1.

1. Указанные изотопы могут образовывать молекулы H_2 , D_2 , T_2 , HD , HT и DT (по 0.5 балла за каждую формулу, всего 3 балла. Указание верного числа молекул – 6 – без перечисления формул оценивается в 1 балл).

2. При образовании молекулы водорода молекула H_2 образуется с вероятностью $0.99989 \cdot 0.99989$, молекула HD – с вероятностью $2 \cdot 0.99989 \cdot 0.00011$ (двойка появляется из-за неразличимости молекул DH и HD), молекула D_2 – с вероятностью $0.00011 \cdot 0.00011$. Последняя вероятность и будет равна доле молекул D_2 : $1.21 \cdot 10^{-8}$ или $1.21 \cdot 10^{-6} \%$. (2 балла).

3. Поскольку объём молекул тяжёлой воды практически не отличается от объёма молекул обычной воды, отношение их плотностей равно отношению молярных масс, то есть $20/18$. Плотность обычной воды равна 1 г/мл, тогда плотность тяжёлой воды равна приблизительно 1.11 г/мл (справочное значение 1.104 г/мл). (2 балла)

4. Ответить на этот вопрос проще всего, проанализировав ответ на пункт 1 и добавив к каждой из возможных молекул водорода один из изотопов кислорода. Молекул водорода было шесть, тогда можно получить $3 \cdot 6 = 18$ разных молекул воды (2 балла).

5. Масса 20 может быть получено следующими комбинациями молярных масс:

$$1 + 3 + 16 = 20$$

$$2 + 2 + 16 = 20$$

$$1 + 2 + 17 = 20$$

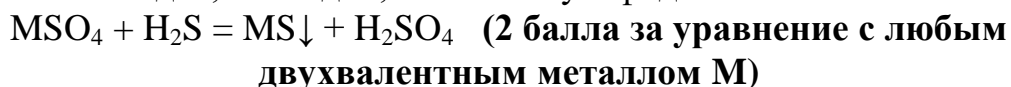
$$1 + 1 + 18 = 20$$

Соответствующие формулы – $H^{16}OT$, $D_2^{16}O$, $H^{17}OD$, $H_2^{18}O$ (по 0.5 балла за каждую формулу, всего 2 балла. Указание верного числа молекул – 4 – без перечисления формул оценивается в 1 балл)

Всего максимум 11 баллов.

Задание 2.

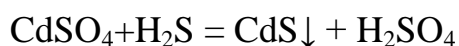
1. Выпавший осадок, очевидно, является сульфидом:



Примем относительную атомную массу металла за x . Тогда молярная масса сульфата составит $x+96$, а сульфида $x + 32$. Масса исходного сульфата равна $m(MSO_4) = 300 \cdot 0.0077 = 2.31$ г. Можно составить пропорцию:

$$\frac{x+96}{x+32} = \frac{2,31}{1,6}$$

Решая данное уравнение, получим $x = 112,4$ г /моль, что соответствует кадмию (Cd) (4 балла)



2. После удаления осадка в растворе остаётся серная кислота H_2SO_4 (1 балл).

Масса серной кислоты, которая остается в растворе, равна:

$$m(\text{CdSO}_4) / M(\text{CdSO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,09 \text{ г.}$$

Масса раствора составит:

$$300 - m(\text{CdSO}_4) + m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 298,8 \text{ г.}$$

Массовая доля серной кислоты:

$$1,09 / 298,8 \cdot 100\% \approx \mathbf{0,36\%} \text{ (2 балла)}$$

Всего максимум 9 баллов.

Задание 3.

1. а) Общее количество атомов в алкане равно $n + (2n + 2) = 3n + 2$. Если $3n + 2 = 38$, то $n = 12$. Формула $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ (1 балл)

б) Массовая доля углерода в алкане равна: $w(\text{C}) = 12 \cdot n / (12 \cdot n + 2 \cdot n + 2) = 0.8$

Решение данного уравнения относительно n даёт $n = 2$. Формула C_2H_6 (1 балл)

в) Масса одной молекулы равна отношению молярной массы вещества к числу Авогадро. Тогда $M = 1.43 \cdot 10^{-22} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} = 86 \text{ г/моль}$

$$12 \cdot n + 2 \cdot n + 2 = 86, \text{ откуда } n = 6. \text{ Формула } \text{C}_6\text{H}_{14} \text{ (1 балл)}$$

г) Запишем уравнение реакции сгорания в общем виде:



Количество вещества воды $n(\text{H}_2\text{O}) = 1.44/18 = 0.08$ моль, а количество вещества алкана равно $1/(14n+2)$. С учётом коэффициентов в уравнении реакции имеем следующее: $1/(14n+2) = 0.08/(n+1)$. Решение данного уравнения даёт $n = 7$. Формула C_7H_{16} (1 балл)

д) Отношение числа атомов водорода к числу атомов углерода равно $(2n+2)/n = 2.5$, откуда $n = 4$. Формула C_4H_{10} (1 балл)

е) Атом водорода состоит из одного протона и содержит 0 нейтронов. Атом углерода содержит 6 нейтронов и 6 протонов. Общее количество протонов в алкане равно $(6n + 2n + 2)$, а общее количество нейтронов – $6n$. Составим уравнение вида: $6n \cdot 1.4 = 8n + 2$, решив которое, получим $n = 5$. Формула алкана C_5H_{12} (1 балл)

2. Необходимо решить квадратное уравнение вида:

$$400 = 101.4 + 46.75n - 1.19n^2$$

Данное квадратное уравнение имеет корни, близкие к 8 и 31, по условию $1 < n < 20$, поэтому $n = 8$. Формула C_8H_{18} (2 балла)

3. Составим неравенство вида: $298 > 101.4 + 46.75n - 1.19n^2$

(в качестве комнатной температуры можно выбрать значение в 20 или 25 °C)

Из неравенства получаем, что для целого $n = 4$ алкан остаётся газообразным, а для $n = 5$ его температура кипения составляет уже 305 К (32 °C). Таким образом, алканы становятся жидкими при комнатной температуре при наличии 5 или более атомов углерода в молекуле (1 балл)

4. Выразим массовую долю углерода через n :

$$w(C) = 12n / (12 \cdot n + 2 \cdot n + 2) = 12n / (14 \cdot n + 2)$$

Описанная зависимость возрастает при увеличении n и минимальна при $n = 1$. В этом случае массовая доля равна **75 % (1 балл)**. При очень большом значении n массовая доля углерода близка к $12/14$, или **86 % (1 балл)**.

Всего максимум 11 баллов.

Задание 4.

Для приведённых солей сумма массовых долей 100%, значит, других элементов, кроме указанных, в их составе не содержится. Пусть соль 3 имеет состав $A_m B_n O_z$, тогда молярная масса соли составляет $M_3 = 16 \cdot z / 0.353 = 45.326 \cdot z$ г/моль, поскольку большинство химических элементов имеют молярные массы близкие к целым, стоит подобрать натуральное число z так, чтобы M_3 также была близка к целым числам.

$z = 2$, $M_3 = 90.65$ г/моль; $z = 3$, $M_3 = 135.98$ г/моль ≈ 136 г/моль. Попробуем найти массы А и В, исходя из предположения, что 136 г/моль – молярная масса соли 3:

$m \cdot M(A) = w_A \cdot M_3 = 0.411 \cdot 136 = 55.9$ г/моль что весьма близко к атомной массе железа, а при делении на целые m даёт 28 (Si), 14 (N) и 7 (Li). Для массы В $n \cdot M(B) = w_B \cdot M_3 = 0.236 \cdot 136 = 32.0$ г/моль, что близко к молярной массе серы. По условию вещество 3 это соль, значит, среди вариантов А следует исключить неметаллы, а с учетом того что литий проявляет единственную степень окисления +1, элемент А – Fe.

Ответ: А – Fe, В – S. (По 2 балла за каждый из элементов, всего 4 балла)

Определим составы солей:

Соль 3 Fe : S : O = $41.1/56 : 23.6/32 : 35.3/16 = 1 : 1 : 3$ - Соль 3 – FeSO₃, Fe⁺², S⁺⁴

Соль 2 Fe : S : O = $36.8/56 : 21.1/32 : 42.1/16 = 1 : 1 : 4$ - Соль 2 – FeSO₄, Fe⁺², S⁺⁶

Соль 1 Fe : S : O = $27.9/56 : 24.1/32 : 48.0/16 = 2 : 3 : 12$ - Соль 1 – Fe₂(SO₄)₃, Fe⁺³, S⁺⁶.

По 0.5 балла за каждую верную формулу соли, по 0.25 балла за каждую верную степень окисления, всего 3 балла.

2. Пирит FeS₂ (Fe⁺², S⁻¹), магнетит Fe₃O₄, (Fe⁺²+Fe⁺³, O⁻² либо Fe^{+8/3}, O⁻²).

Вместо пирита также засчитывается грейгит Fe₃S₄, (Fe⁺²+Fe⁺³, S⁻² либо Fe^{+8/3}, S⁻²).

По 0.5 балла за каждую верную формулу, по 0.25 балла за каждую верную степень окисления элемента, всего 3 балла.

Всего максимум 10 баллов.

9 класс

Задание 1.

1. $w(P) = 2.15 \cdot 100\% / 22 = 9.8\%$. (1 балл)

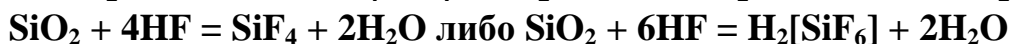
$w(Q) = 100\% - 9.8\% = 90.2\%$. (1 балл)

2. Определим молярную массу газа **R**: $M(R)/22.4 = 8.73/4.44$, откуда $M(R) = 44$ г/моль, **R – CO₂** (1 балл), поскольку другие газы с такой молярной массой (C₃H₈ и N₂O) не могут выделяться при обработке природных минералов кислотой. Таким образом, один из компонентов породы – карбонат, масса карбоната составит $m = (22 - 2.15) = 19.85$ г, количество CO₂ $n = 4.44/22.4 = 0.2$ моль. По уравнению реакции:



Молярная масса карбоната $M = m \cdot z / n \approx 100 \cdot z$, в то же время $M = 2 \cdot M(Me) + 60z$, откуда $M(Me) = 20z$, при $z = 2$ подходит кальций. Значит **Q – CaCO₃, S – Ca(CH₃COO)₂** (по 1,5 балла, всего 3 балла).

Судя по описанию (бинарное вещество, которое растворяется только в плавиковой кислоте и щелочи) второе вещество это **SiO₂ = P** (2 балла).



По 1 баллу за каждое верное уравнение, всего 2 балла.

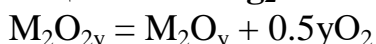
Всего максимум 10 баллов.

Задание 2.

1. Составим уравнения разложения, выразим потерю массы через атомную массу металла и определим вещества:



$0.069 = 16x / (2M + 16x)$, откуда $M = 108 \cdot x$, при $x = 1$ подходит Ag. Значит, вещество **I – Ag₂O**.



$0.0945 = 16y / (2M + 32y)$, откуда $M = 68.65 \cdot y$, при $y = 2$ подходит барий (137 г/моль). **II – BaO₂**.



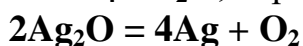
$0.44 = 44z / (2M + 60z)$, откуда $M = 20 \cdot z$, при $z = 2$ подходит кальций, **III – CaCO₃**.



$0.514 = 46m / (M + 62m)$, откуда $M = 27.5 \cdot m$, при $m = 2$ подходит марганец, **IV – Mn(NO₃)₂**.

Определим массу соли **V**: 1.5 моль H₂O = 27 г – 15.7 % молярной массы, 1 моль соли **V** весит $27 / 0.157 = 172$ г/моль. Металл должен совпасть с одним из металлов в солях **I–IV**, сравнительно маленькое значение молярной массы исключает барий и серебро. Если соль включает в себя кальций (40 г/моль) и 1.5 молекулы воды, то на неизвестный кислотный остаток останется не более

$172 - 40 - 27 = 105$ г/моль. Среди распространённых кислотных остатков близкую молярную массу имеют фосфат и сульфат. Последний отличается по молярной массе от полученного значения на 9 г/моль, т.е. на половину молекулы воды. Таким образом, описаны превращения гипса, V – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, переходящий при прокаливании в $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.



За каждое верно определённое вещество по 1.5 балла, за уравнения реакций по 0,5 балла, всего 10 баллов.

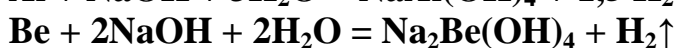
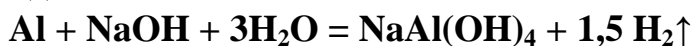
2. $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ обезвоживается при более высокой температуре, также при высоких температурах разлагается MnO_2 с образованием Mn_2O_3 и Mn_3O_4 .

Ответ: IV и V (по 1 баллу, всего 2 балла, за выбор трех вариантов минус 1 балл, более трех – минус 2 балла, но не ниже 0 баллов).

Всего максимум 12 баллов.

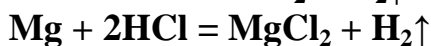
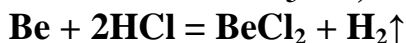
Задание 3.

1. В щелочи растворяются только Al и Be. В случае с магнием реакция не идёт.



Очевидно, что цилиндр сделан не из магния.

В кислоте растворяются все три образца



(по 0.5 балла за реакцию и указание невозможности реакции, всего 3 балла).

2. Заметим, что при растворении Al и Be в кислоте и щелочи выделяется одинаковое количество водорода. Поэтому цилиндр может переместиться на второе место, только если на первое место по объему водорода выйдет образец из магния.

Пусть длина стороны куба $a = 1$ см. Тогда его объем $V = a^3 = 1 \text{ см}^3$

Объем шара $V = \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{4}{3}\pi a^3 = 4,19 \text{ см}^3$

Объем цилиндра $V = H \times \pi \times R^2 = a \times \pi \times (a/2)^2 = 0,785 \text{ см}^3$

Найдем объем газа, который выделится из образцов:

$V(\text{H}_2) = V \times \rho / M \times 22,4 \times X$ ($X = 1$ для Mg, Be и $X = 1,5$ для Al)

Образец	V, см ³	V(H ₂), л		
		Al	Mg	Be
Куб	1	3,36	1,62	4,56
Шар	4,19	14,1	6,8	19,2
Цилиндр	0,785	2,64	–	3,59

Если из магния был бы сделан куб, то он не вышел бы на первое место по объему водорода. Следовательно, **из магния состоит шар**. В условиях, когда магний не растворяется, на первом месте находится **цилиндр**, это выполняется только при условии, что он сделан **из бериллия**. Значит **куб из алюминия (по 1 баллу за соотнесение, всего 3 балла)**.

3. Суммарный объем всех трех образцов равен 5,97 см³. Суммарный объем водорода 13,75 л (13750 см³), что превышает суммарный объем образцов приблизительно в **2300 раз. (2 балла)**

4. Расчёт ранее вёлся на произвольное количество металлов, соответствующее $a = 1$ см. Выразим массу металлов через a :

$$m(\text{Be}) = 1.84 \times a \times \pi \times (a/2)^2 = 1.445a^3$$

$$m(\text{Al}) = 2.7a^3$$

$$m(\text{Mg}) = 1.74 \times 4\pi a^3 / 3 = 7.29a^3$$

Общая масса равна $1.445a^3 + 2.7a^3 + 7.29a^3 = 11.435a^3 = 20$. Откуда $a = 1.2$ см. **(2 балла)**

Всего максимум 10 баллов.

Задание 4.

1. Как следует из первой реакции, энергия связи O–H равна 464 кДж/моль. Выразим энтальпию второй реакции через энергии связи в реагентах и продуктах:

$$\Delta H_2 = E(\text{H–H}) - E(\text{O–H}) = 436 - 464 = -28 \text{ кДж/моль (2 балла)}$$

2. В ходе реакции 3 происходит разрыв двойной связи O=O в молекуле кислорода и образование связи OH:

$$\Delta H_3 = E(\text{O=O}) - E(\text{O–H}) = E(\text{O=O}) - 464 = 34 \text{ кДж/моль}$$

Откуда $E(\text{O=O}) = 34 + 464 = 498 \text{ кДж/моль (2 балла)}$

3. В результате реакции 4 разрывается связь H–H и образуется связь O–H. Энтальпия этого процесса совпадает с энтальпией реакции 2:

$$\Delta H_4 = E(\text{H–H}) - E(\text{O–H}) = 436 - 464 = -28 \text{ кДж/моль (2 балла)}$$

Также можно обратить внимание на то, что реакция 5 противоположна реакции 1. Следовательно, она имеет противоположное значение энтальпии:

$$\Delta H_5 = -\Delta H_1 = -464 \text{ кДж/моль (2 балла)}$$

4. Нужно рассчитать энтальпию реакции $\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$.

Эта энтальпия, выраженная через энергии связи, равна:

$$\Delta H = E(\text{H–H}) + 0.5 E(\text{O=O}) - 2 E(\text{O–H}) = 436 + 0.5 \cdot 498 - 2 \cdot 464 = -243 \text{ кДж/моль (2 балла)}$$

Всего максимум 10 баллов

10 класс

Задание 1.

1. Количество вещества газа $n = 1.00 \text{ л} / 22.4 \text{ л/моль} = 0.0446 \text{ моль}$

Молярная масса газа: $1.25 \text{ г} / 0.0446 \text{ моль} = 28 \text{ г/моль}$ (2 балла)

Газы, соответствующие этой молярной массе – N_2 , CO , C_2H_4 , B_2H_6 . (по 1 баллу за любые 2 верных газа, всего 2 балла)

2. Масса молекулы складывается из масс нейтронов и протонов. 1 моль каждой из этих частиц весит приблизительно 1 г. Тогда:

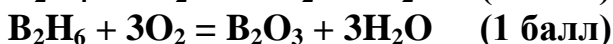
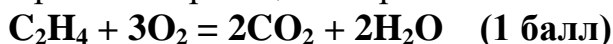
$$28 = n(\text{P}) + n(\text{N}) = n(\text{P}) + n(\text{P}) - 4$$

Откуда $n(\text{P}) = 16$ и $n(\text{N}) = 12$ (по 1 баллу, всего 2 балла)

Количество электронов совпадает с количеством протонов: $n(e) = 16$. (1 балл)

3. Перебор возможных вариантов молекул с учётом числа протонов и нейтронов ведёт к двум возможным формулам: C_2H_4 и B_2H_6 . Остальные найденные варианты либо не удовлетворяют условию о числе нейтронов и протонов, либо не подчиняются правилам валентности.

Уравнения реакций сгорания:



Вода – жидкий продукт, углекислый газ – газообразный, а оксид бора (III) – твёрдый. Тогда X – B_2H_6 , Y – C_2H_4 . (по 1 баллу, всего 2 балла)

4. Боран самовоспламеняется на воздухе и сразу бы сгорел при смешении с кислородом без дополнительного поджигания. Газ в сосуде – C_2H_4 . (1 балл)

Всего максимум 12 баллов.

Задание 2.

Логично предположить, что одним из простых веществ является металл, другим – неметалл. При гидролизе данное вещество образует водородное соединение неметалла, которое сгорает с образованием оксида. Таким образом, необходимо найти твёрдый неметалл, образующий газообразный оксид. На эту роль подходят прежде всего углерод и сера.

Тогда вещество G – карбонат или сульфит металла, причём искомым металл с большой вероятностью двухвалентный (карбонаты одновалентных металлов, как правило, растворимы, а карбонаты трёхвалентных металлов неустойчивы). При этом из условия не следует прямо, какое из простых веществ – A или B – металл. Обозначив массу металла за x , решим четыре несложных уравнения.

A – металл, G – карбонат:

$$\frac{x+60}{x} = \frac{5}{2}$$

Откуда $x = 40$, что соответствует кальцию.

В – металл, G – карбонат:

$$\frac{x+60}{x} = \frac{5}{1.2}$$

Откуда $x = 19$, что соответствует фтору и не подходит к условию задачи.

A – металл, G – сульфит:

$$\frac{x+80}{x} = \frac{5}{2}$$

Откуда $x = 53.33$, что находится между марганцем и хромом.

В – металл, G – сульфит:

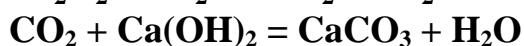
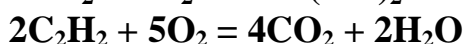
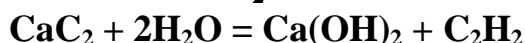
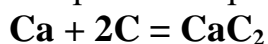
$$\frac{x+80}{x} = \frac{5}{1.2}$$

Откуда $x = 25.3$, что находится между магнием и алюминием.

Среди рассмотренных вариантов условию полностью соответствует только кальций. Тогда **A – Ca, B – углерод C (по 1 баллу, всего 2 балла)**.

Количество вещества кальция равно $2/40 = 0.05$ моль, а количество вещества углерода составляет $1.2/12 = 0.1$ моль. Тогда они реагируют в соотношении 1:2, образуя карбид кальция. Соединение **C – CaC₂ (1 балл)**. Гидролиз последнего ведёт к образованию ацетилена (**D – C₂H₂ (1 балл)**) и взвеси **E – Ca(OH)₂ (1 балл)**. При сгорании ацетилена образуется **F – CO₂ (1 балл)**. Осадок **G – карбонат кальция CaCO₃ (1 балл)**.

2. Уравнения реакций:



(По 1 баллу за каждое уравнение).

Всего максимум 12 баллов.

Задание 3.

1. Отношение массы карбоната металла к массе углерода составляет 1 к 0.162:

$$\frac{2x+60}{12} = \frac{1}{0.162}$$

Откуда $x = 7$, что соответствует литию **Li. (2 балла)**

2. **Многостенные** нанотрубки имеют большую плотность и в результате центрифугирования оказываются **на дне. (1 балл)**

3. Шестичленные циклы в нанотрубке могут быть ориентированы под разными углами к ее оси, поэтому не следует ожидать, что окружность перпендикулярного этой оси сечения включает целое число циклов. Для решения нужно представить трубку как развёрнутый лист площадью $2\pi r \cdot l$, состоящий из шестиугольников. Площадь одного шестиугольника может быть выражена через длину его стороны как $\frac{3\sqrt{3}}{2} a^2$ и равна 0.0524 нм^2 .

При этом каждый атом углерода в шестиугольнике принадлежит трём шестиугольникам, так что можно сказать, что один шестиугольник состоит из двух целых атомов углерода. Тогда в нанотрубке из 36000 углерода 18000 шестиугольников общей площадью $18000 \cdot 0.0524 \text{ нм}^2 = 943 \text{ нм}^2$. Поскольку радиус трубки равен 0.3 нм, её длина равна $943 / (2 \cdot \pi \cdot 0.3) = 500 \text{ нм}$. (3 балла)

4. Воспользуемся аналогичными рассуждениями. Площадь одной трубки равна $\pi \cdot 0.6 \cdot 1200 = 2262 \text{ нм}^2$. Трубка содержит $2262 / 0.0524 = 43167$ шестиугольников или 86334 атомов углерода.

Общее количество штук атомов углерода равно $6.022 \cdot 10^{23} \cdot 0.003 / 12 = 1.5 \cdot 10^{20}$
Количество трубок равно: $N = 1.5 \cdot 10^{20} / 86334 = 1.7 \cdot 10^{15}$ штук. (3 балла)

5. Для ответа на данный вопрос необходимо составить неравенство вида:
 $1.5 - 0.35 \cdot x > 0.15$

Откуда получаем, что $x < 3.86$. Трубка может включать три внутренних слоя. Максимальное количество слоёв равно 4. (3 балла)

Всего максимум 12 баллов.

Задание 4.

1. Теплоту реакции изомеризации I в III можно выразить как разность теплот образования продуктов и реагентов:

$$Q(I \rightarrow III) = Q_{\text{обр}}(III) - Q_{\text{обр}}(I) = -11.2 \text{ кДж/моль} \quad (1 \text{ балл})$$

Если для вычисления использовать теплоты сгорания, то из теплот сгорания реагентов необходимо вычитать теплоты сгорания продуктов:

$$Q(I \rightarrow V) = Q_{\text{сгор}}(I) - Q_{\text{сгор}}(V) = 7.1 \text{ кДж/моль} \quad (1 \text{ балл})$$

2. Там, где теплоту перехода можно найти через теплоты образования, эту же теплоту можно выразить через теплоты сгорания, и наоборот. Например, для изомеризации I \rightarrow III можно записать следующее:

$$Q(I \rightarrow III) = Q_{\text{обр}}(III) - Q_{\text{обр}}(I) = Q_{\text{сгор}}(I) - Q_{\text{сгор}}(III) = -11.2 \text{ кДж/моль}$$

Теплота сгорания вещества I известна. Тогда $Q_{\text{сгор}}(III) = 11.2 + 9173.1 = 9184.3 \text{ кДж/моль}$

Рассуждая аналогичным образом, можно заполнить всю таблицу:

Кадиев	I	II	III	IV	V
$Q_{\text{обр}}$, кДж/моль	156.6	156.6	145.4	165.7	163.7
$Q_{\text{сгор}}$, кДж/моль	9173.1	9173.1	9184.3	9164.0	9166.0

(по 0.5 балла за каждое значение)

3. При восстановительном озонолизе происходит разрыв C=C связи с образованием соответствующих карбонильных (C=O) соединений. Анализ структуры этих соединений позволяет понять, в каких местах располагались двойные связи в исходных молекулах.

Сопряжённые двойные связи присутствуют только в соединении V. Такой же фрагмент имеется в структуре продукта 2.

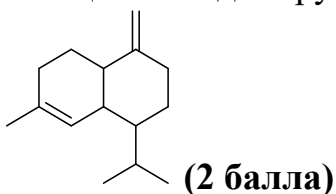
Из оставшихся трёх известных кадиненов каждый содержит как минимум одну двойную связь в каждом из циклов. Это будет приводить к разрыву цикла. Однако продукт озонлиза 1 содержит шестичленный цикл. Следовательно, он образовался при окислении неизвестной структуры III.

В молекуле IV присутствует четырёхзамещённая двойная связь, которая при окислении даст две кето-группы. Вторая двойная связь приведёт к образованию кето-группы и альдегида. Таким образом, продукт окисления молекулы IV будет отличаться наличием одной альдегидной группы. Это структура 5.

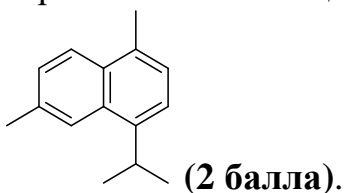
Оставшиеся вещества 3 и 4 – продукты озонлиза веществ I и II. Чтобы соотнести эти продукты с исходными молекулами, можно пронумеровать атомы в реагентах и продуктах, опираясь на узнаваемый фрагмент, например, на изопропильный заместитель. Такой анализ показывает, что I соответствует 3, а II – 4.

Таким образом, верное соотношение следующее: **I – 3, II – 4, III – 1, IV – 5, V – 2 (по 1 баллу за каждую пару).**

Чтобы воспроизвести структуру III, необходимо «сшить» места разреза вещества 1 с образованием шестичленного цикла. Однако можно заметить, что количество атомов углерода в этой молекуле на 1 меньше, чем в кадиненах. Оставшийся атом углерода был потерян в ходе озонлиза и перешёл в формальдегид. Его необходимо вернуть в соответствующую позицию. Тогда структура III будет выглядеть следующим образом:



4. При дегидрировании бициклической системы происходит ароматизация с образованием замещённого нафталина:



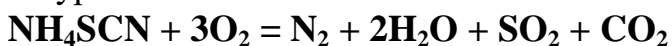
Всего максимум 13 баллов.

11 класс

Задание 1.

1. Ионное строение указывает на присутствие NH_4^+ в его составе, значит формула вещества А – NH_4SCN (0.5 балла) – роданид (или тиоцианат) аммония. (0.5 балла)

2. Вещество сгорает в избытке кислорода с образованием SO_2 , H_2O , CO_2 и N_2 по уравнению:



Оксид фосфора поглощает воду: $\text{H}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 = 2\text{HPO}_3$ либо $3\text{H}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 = 2\text{H}_3\text{PO}_4$.

Оксид марганца поглощает газ-восстановитель (SO_2):



Гидроксид калия поглощает углекислый газ:

$\text{CO}_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (поскольку KOH в избытке, образование кислой соли невозможно).

(По 1 баллу за каждое верное уравнение, всего 4 балла).

3. Определим количество поглощенного CO_2 : $n = 8.8/44 = 0.2$ моль, по уравнению реакции сгорания выделилось столько же SO_2 и вдвое больше воды.

Значит $\Delta m_1 = 18 \cdot 2 \cdot 0.2 = 7.2$ г (1 балл), $\Delta m_2 = 64 \cdot 0.2 = 12.8$ г (1 балл).

По уравнению количество кислорода в три раза больше количества CO_2 , значит объём израсходованного кислорода: $V_1 = 22.4 \cdot 3 \cdot 0.2 = 13.44$ л. Но часть кислорода осталась в смеси с азотом в составе не поглотившихся 5л.

Количество азота равно количеству CO_2 , значит его объём $V = 22.4 \cdot 0.2 = 4.48$ л, следовательно, на непрореагировавший кислород приходится $V_2 = 5 - 4.48 = 0.52$ л. Откуда начальный объём кислорода: $V(\text{O}_2) = 13.44 + 0.52 = 13.96$ л (2 балла).

4. По закону Гесса:

$$Q = n \cdot (Q_c(\text{S}) + Q_c(\text{C}) + 2 \cdot Q_c(\text{H}_2) - Q_{\text{обр}}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}))$$

$$Q = 0.2 \cdot (32 \cdot 9.28 + 12 \cdot 32.75 + 2 \cdot 2 \cdot 143 - 82) = 236 \text{ кДж (2 балла).}$$

Всего максимум 11 баллов.

Задание 2.

Очевидно, что X – металл, образующий при растворении в соляной кислоты и при прямой реакции с хлором хлориды в разных степенях окисления. Обозначив эти хлориды как XCl_m и XCl_n , выразим массовую долю хлора в каждом из соединений и поделим одно выражение на другое:

$$\omega(\text{Cl в } \text{XCl}_n) = \frac{35.5n}{X + 35.5n}, \quad \omega(\text{Cl в } \text{XCl}_m) = \frac{35.5m}{X + 35.5m}$$

$$\frac{\omega(\text{Cl в } \text{XCl}_n)}{\omega(\text{Cl в } \text{XCl}_m)} = 1.172 = \frac{(X + 35.5m) \cdot n}{(X + 35.5n) \cdot m}$$

Откуда $X = 6.106nm/(n-1.172m)$

Очевидно, что n больше m . Переберём различные варианты:

$n = 2, m = 1, X = 14.7$

$n = 3, m = 1, X = 10.0$

Дальнейшее увеличение n при $m = 1$ не даёт результата.

$n = 3, m = 2, X = 55.85$, что соответствует железу

Остальные значения n и m не дают разумных вариантов. Итак, **X – железо Fe (1 балл).**

Тогда **A – FeCl₂ (1 балл), B – FeCl₃ (1 балл).**

Широко известные качественные реакции – взаимодействие ионов железа с соответствующими кровяными солями. Тогда **C – K₃[Fe(CN)₆] (1 балл), D – K₄[Fe(CN)₆] (1 балл), E – KFe[Fe(CN)₆] или Fe₄[Fe(CN)₆]₃ (1 балл).**

Высший стабильный оксид железа – **F – Fe₂O₃ (1 балл).** При его восстановлении можно получить **G – Fe₃O₄ (1 балл) и H – FeO (1 балл).**

Взаимодействие железа с угарным газом ведёт к образованию карбонила **J – Fe(CO)₅ (1 балл).**

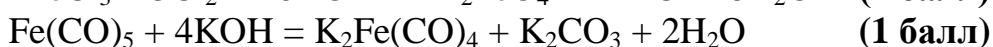
При взаимодействии карбонила железа с гидроксидом калия образуется соединение **K – K₂Fe(CO)₄ (1 балл).** Состав этого соединения можно установить, исходя из массовой доли железа. В расчёте на один атом железа молярная масса вещества равна $M = 55.85/0.2272 = 245.8$ г/моль, а остаток после вычитания железа имеет массу 190 г/моль. Поочерёдное вычитание 28 (CO) в остатке даёт 78, что соответствует двум атомам калия. Кроме того, состав этого соединения поможет отгадать подсказка о равном числе атомов железа, калия и кислорода в K и N, если формула N ранее была установлена.

M – Fe(OH)₂ (1 балл), L – Fe(OH)₃ (1 балл).

При окислении соединений железа хлором в щелочной среде образуются фиолетовые ферраты. Тогда **N – K₂FeO₄ (1 балл).**

Состав этого вещества может быть установлен расчётом. При образовании хлора из хлорид-иона на одну молекулу необходимо отнять два электрона. Предположим, что железо в N имеет высокую степень окисления $+(3+x)$, которая в результате реакции снижается до +3. Тогда атом железа принимает x электронов, что соответствует образованию $x/2$ молекул хлора. Тогда $n(N) = n(Cl_2) \cdot 2/x = 0.0163 \cdot 2/x$. Молярная масса N равна $M = m/n = 1.98/(0.0163 \cdot 2/x) = 60.7x$. Очевидно, что $x = 1$ не даёт решений, $x = 2$ даёт очень маленький остаток, недостаточный для кислорода и калия, а $x = 3$ позволяет рассчитать формулу K₂FeO₄ (которую легче найти, если уже известна формула K).

Уравнения реакций:

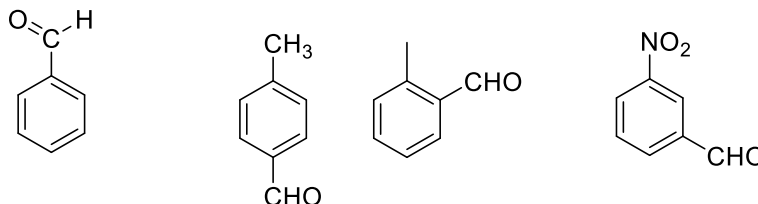


Формальная степень окисления железа в K₂Fe(CO)₄ равна **-2**, поскольку CO в карбонилах металлов – незаряженный лиганд. **(1 балл)**

Всего максимум 18 баллов.

Задание 3.

1. Формилирование подразумевает введение в ароматическое соединение СНО группы:



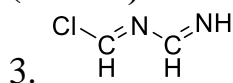
При этом необходимо учитывать ориентирующее влияние заместителя. В случае толуола возможно образование как орто, так и пара-продукта.

(По 1 баллу за каждую структуру, всего 4 балла.)

2. Из угарного газа и хлороводорода образуется нестабильный хлористый формил (хлорангидрид муравьиной кислоты):



(1 балл)



(2 балла)

4. Найдём соотношение атомов азота и кислорода:

$$21.89/16 : 19.16/14 = 1.368 : 1.369 = 1:1$$

Предположим, что молекула содержит 1 атом азота и 1 атом кислорода. Тогда её молярная масса равна $16/0.2189 = 73$ г/моль, а масса остатка равна $73 - 16 - 14 = 43$ г/моль. Разумно предположить, что большая часть этой массы приходится на углерод. Тогда формула молекулы C_3H_7NO **(1 балл)**.

Широко используемый растворитель с такой формулой – диметилформамид $HCON(CH_3)_2$ **(по 1 баллу за структуру и название, всего 2 балла)**.

5. Обозначим галогенид Z как $ЭCl_n$. Тогда формула Y будет $ЭOCl_{n-2}$. Массовая доля хлора в первом веществе равна $35.5n/(Э + 35.5n)$, а в продукте гидролиза – $35.5(n-2)/(Э + 35.5(n-2) + 16)$. Запишем выражение для разности массовых долей:

$$\omega_2 - \omega_1 = \frac{35.5(n-2)}{(Э + 35.5(n-2) + 16)} - \frac{35.5n}{(Э + 35.5n)} = 0.1576$$

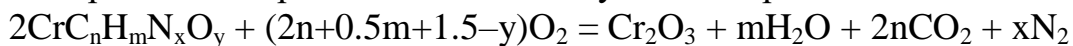
Последнее соотношение удобно решать не в общем виде, а для целых значений $n > 2$ (поскольку речь идёт о частичном гидролизе). При $n = 5$ $Э = 31$, что соответствует фосфору. Тогда $Z - PCl_5$, $Y - POCl_3$ **(по 1 баллу)**.

Всего максимум 12 баллов.

Задание 4.

Поскольку при сгорании пиколината хрома полученная газовая смесь не полностью поглощается щёлочью, она, вероятно, содержит азот. Оставшиеся три элемента в соответствующей органической кислоте – это водород,

углерод и кислород. Предположив, что пиколинат хрома содержит один атом металла, состав соединения можно выразить формулой $\text{CrC}_n\text{H}_m\text{N}_x\text{O}_y$, а уравнение реакции сгорания записать следующим образом:



Газовая смесь продуктов сгорания после удаления паров воды содержит $(2n+x)$ моль газов, а после удаления углекислого газа – x моль газов. Уменьшение объёма в 13 раз позволяет рассчитать соотношение n и x : $(2n+x)/x = 13$, тогда $n = 6x$.

В результате сгорания было получено 0.258 г воды, что соответствует 0.0143 моль воды. Масса полученного оксида хрома (III) равна 0.182 г, что соответствует 0.0012 моль вещества. Тогда исходного пиколината было в два раза больше, 0.0024 моль. Как следует из уравнения реакции, отношение количества воды к количеству оксида хрома (III) есть $m = 0.0143/0.0012 = 12$. Молярная масса пиколината хрома равна $1/0.0024 = 417$ г/моль. Из массовой доли хрома получается значение $52/0.1243 = 418$ г/моль. За вычетом хрома и водорода получаем остаток $353-354$ г/моль, который равен $12n + 14x + 16y$ или $86x + 16y$ (с учётом ранее полученного равенства $n = 6x$).

Таким образом, имеем следующее: $356 = 86x + 16y$. Найдём y , соответствующий целым значениям x :

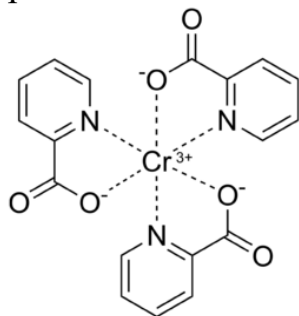
$$x = 1, y = 16.7$$

$$x = 2, y = 11.3$$

$$x = 3, y = 6.0$$

Как видно, разумные значения получаются только в последнем варианте. Тогда $y = 6$, $x = 3$, $n = 18$ и $m = 12$, что даёт формулу **$\text{CrC}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_6$ (4 балла)**.

2. Обратим внимание, что все количества всех органических атомов в молекуле кратны 3. Тогда формулу можно записать в виде $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3$, а с учётом того, что в молекуле должна быть карбоксильная группа (без водорода) - $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCO}_2)_3$. Оставшиеся после выделения карбоксильной группы атомы с учётом небольшого числа атомов водорода могут соответствовать гетероциклической системе пиридина. При этом для координации с атомом хрома азот должен располагаться как можно ближе к ароматической системе. Тогда структура молекулы следующая:



(3 балла)

3. Объём одной таблетки равен $\pi(5/2)^2 \cdot 10 = 196$ мм³ или 0.196 см³. Её масса равна $1.4 \cdot 0.196 = 0.275$ г. Если каждая таблетка содержит по 200 мкг Cr, то содержание пиколината хрома равно $200/0.1243 = 1609$ мкг или 1.61 мг.

Массовая доля вещества в таблетке равна $1.61/275 = 0.0059$ или **0.59 %**. (2 балла)

Всего максимум 9 баллов

Задание 5.

1. $PP = [Al^{3+}] \cdot [OH^-]^3$, $PP = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$, $PP = [Mg^{2+}] \cdot [NH_4^+] \cdot [PO_4^{3-}]$ (по 1 баллу, всего 3 балла).

2. Найдём количество вещества $PbCl_2$: $n = 0.474/278.1 = 0.0017$ моль.

Концентрация ионов свинца в результате полной диссоциации равна: $[Pb^{2+}] = 0.0017/0.1 = 0.017$ моль/л (здесь 0.1 – объём раствора в литрах).

Концентрация ионов хлора будет в два раза выше: 0.034 моль/л.

Тогда $PP = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = 0.017 \cdot (0.034)^2 = 2.0 \cdot 10^{-5}$ (2 балла)

3. $PP = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 1.1 \cdot 10^{-10}$

С учётом того, что концентрации обоих ионов одинаковы в насыщенном растворе сульфата бария, $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \sqrt{1.1 \cdot 10^{-10}} = 1.05 \cdot 10^{-5} M$.

Таким образом, в 1 л растворяется $1.05 \cdot 10^{-5}$ моль сульфата бария, а в 100 г воды – $1.05 \cdot 10^{-6}$ моль. Масса соли равна $233 \cdot 1.05 \cdot 10^{-6} = 2.44 \cdot 10^{-4} g$ (2 балла)

4. Запишем произведения растворимости трёх веществ:

$PP_1 = [Ca^{2+}] \cdot [OH^-]^2$, $PP_2 = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$, $PP_3 = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2$

Выразим из каждого произведения растворимости концентрацию ионов кальция на пороге осаждения:

$$[Ca^{2+}] = \frac{PP_1}{[OH^-]^2} = \frac{5.5 \cdot 10^{-6}}{0.02^2} = 0.01375 M \text{ (1 балл)}$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{PP_2}{[SO_4^{2-}]} = \frac{1.3 \cdot 10^{-4}}{0.02} = 0.0065 M \text{ (1 балл)}$$

$$[Ca^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{PP_3}{[PO_4^{3-}]^2}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-29}}{0.002^2}} = 1.36 \cdot 10^{-8} M \text{ (1 балл)}$$

Видно, что для осаждения фосфата необходима наименьшая концентрация ионов кальция, а для осаждения гидроксида – наибольшая. Таким образом, **сначала выпадет осадок фосфата кальция, затем – осадок сульфата, затем – осадок гидроксида.** (1 балл, в том числе при отсутствии расчета).

Всего максимум 11 баллов.