

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

**Муниципальный этап Всероссийской олимпиады
школьников по химии 2023–2024 гг.
Решения**

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.

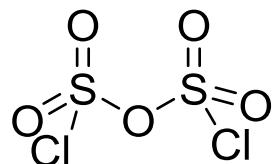
Максимальный балл за каждую задачу различен и указан в конце решения. Максимальный балл за все задачи в 8 классе 51 балл, в 9 классе 54 балла, в 10 классе 50 баллов, в 11 классе 62 балла.

8 класс

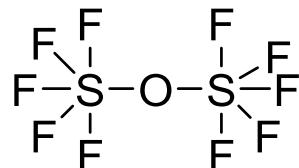
Задание 1.

1. Такие оксогалогениды имеют общую формулу SOHal_2 (4 различных оксогалогенида – по количеству галогенов) либо $\text{SOHalHal}'$ (различных пар галогенов 6). Итого 10 различных возможных молекул.

2. Структурная формула:



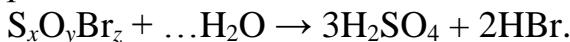
3. Такой оксофторид имеет состав S_2OF_{10} .



$$4. n(\text{H}_2\text{SO}_4) = cV = 7.81 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$n(\text{HBr}) = cV = 5.21 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Видно, что количества H_2SO_4 и HBr соотносятся как $7.81:5.21 = 1.5:1 = 3:2$. Значит, если исходный оксогалогенид имеет формулу $\text{S}_x\text{O}_y\text{Br}_z$, уравнение реакции имеет вид:



Из этой схемы Можно предположить $x = 3$, $z = 2$.

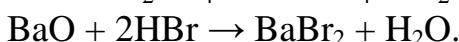
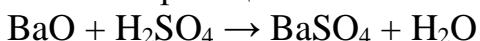
$$\text{Из уравнения реакции: } n(\text{оксогалогенида}) = n(\text{H}_2\text{SO}_4)/3 = 2.603 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$M(\text{оксогалогенида}) = 1/2.603 \cdot 10^{-3} = 384 \text{ г/моль.}$$

За вычетом 3 атомов серы и 2 атомов брома остается $384 - 32 \cdot 3 - 80 \cdot 2 = 128 = 16 \cdot 8$.

Значит, $y = 8$, формула оксогалогенида – $\text{S}_3\text{O}_8\text{Br}_2$.

Запишем реакции кислот с оксидом бария:



На нейтрализацию обеих кислот понадобится следующее количество оксида:

$$n(\text{BaO}) = n(\text{H}_2\text{SO}_4) + 0.5n(\text{HBr}) = 0.010415 \text{ моль.}$$

$$m(\text{BaO}) = 0.010415 \cdot 153.3 = \mathbf{1.60 \text{ г.}}$$

1	За ответ 4 – 1 балл За ответ 10 – 3 балла	3 балла
2	Структурная формула - 2 балла	2 балла
3	Молекулярная формула – 2 балла Структурная формула – 2 балла	4 балла
4	Формула оксогалогенида – 4 балла (если формула не получена, но рассчитаны количества)	6 баллов

	кислот в растворе – 1 балл) Масса оксида бария – 2 балла	
--	---	--

Всего максимум 15 баллов.

Задание 2.

1. Формула гидроксида хрома(III): $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Уравнение реакции разложения: $2\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

2. Гидроксид имеет формулу $\text{M}(\text{OH})_2$. Если молярная масса металла равна M , то молярная масса гидроксида равна $M + 34$, значит, именно такую массу подвергли разложению на первой стадии. Согласно уравнению реакции $\text{M}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MO} + \text{H}_2\text{O}$, на первой стадии образуется 1 моль оксида MO массой $x = M + 16$ г.

На второй стадии разложению подвергли $x = M + 16$ г $\text{M}(\text{OH})_2$.

$$n(\text{MO}) = n(\text{M}(\text{OH})_2) = \frac{M + 16}{M + 34}$$

$$m(\text{MO}) = \frac{M + 16}{M + 34} \cdot (M + 16) = \frac{(M + 16)^2}{M + 34} = 64.86$$

Решением полученного уравнения является $M = 63.5$ г/моль, значит, А – $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

3. Гидроксид меди – синий, а оксид меди – черный.

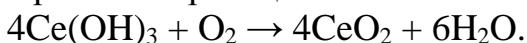
4. 42.9% соответствует примерно 3/7, то есть продукт – Fe_3O_4 .

Уравнение реакции:



Реакцию с гидроксидом церия необходимо записать с участием кислорода, поскольку, во-первых, иначе она не уравняется с продуктами CeO_2 и H_2O , во-вторых, реакция проводится на воздухе.

Уравнение реакции:



1	Формула гидроксида хрома – 1 балл Уравнение реакции – 1 балл	2 балла
2	Состав А – 5 баллов (без расчета – 0 баллов; Если составлено квадратное уравнение, но ответ не получен – 3 балла)	5 баллов
3	Окраска оксида и гидроксида – по 1 баллу	2 балла
4	Формула Fe_3O_4 – 2 балла Уравнения 2 реакций с коэффициентами – по 1 баллу	4 балла

Всего максимум 13 баллов.

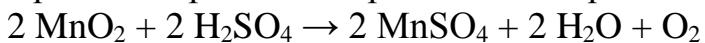
Задание 3.

1. Единственный металл, находящийся при комнатной температуре в жидким агрегатном состоянии – это ртуть (**B** – Hg). Что касается газа **X**, то, согласно теории флогистона, широко распространенной на начальных этапах становления химии как науки, он рассматривается как некая материя с отрицательной массой, которая выделяется при горении металлов (что в современных представлениях соответствует образованию оксидов при взаимодействии металлов с кислородом воздуха). Следовательно, «бесфлогистонный воздух» – вещество, которое образуется в обратном процессе – при термическом разложении оксида металла. Таким образом, **X** – O₂, **A** – HgO.

Уравнение реакции разложения оксида ртути: 2 HgO → 2 Hg + O₂

2. В опытах Шееле Mn(IV) играет роль окислителя, восстанавливаясь до Mn(II). Вполне понятно, что восстановителем при взаимодействии Mn(IV) с соляной кислотой может быть только хлорид-ион, окисляющийся до хлора Cl₂ – желто-зеленого газа **Y**.

Уравнения реакций пиролюзита с серной и соляной кислотами:



3. Единственный газ, подходящий по описанию и являющейся аллотропной модификацией кислорода – это озон O₃.

Система оценивания:

1.	Формулы соединений A , B и X – по 1 баллу Уравнение реакции – 1 балл	4 балла
2.	Соединение Y – 1 балл Уравнения реакций – по 1.5 балла	4 балла
3.	Соединение Z – 1 балл	2 балла

Всего максимум 10 баллов

Задание 4.

1. Масса вступившего в реакцию **X** равна: $m(\text{X}) = 10 - 1.09 = 8.91$ г.
Y полностью вступил в реакцию, значит, по закону сохранения массы, масса продукта составляет $m(\text{U}) = 8.91 + 5.00 = 13.91$ г.

$$w(\text{X}) = 5.00/13.91 = \mathbf{35.95\%};$$

$$w(\text{Y}) = 8.91/13.91 = \mathbf{64.05\%}.$$

2. Газ с запахом тухлых яиц – это сероводород, то есть **Z** – H₂S. Значит, **X** – сера (**Y** обладает металлическим блеском, что не соответствует внешнему виду серы: она желтая и не имеет характерного для металлов блеска).

Общая формула сульфидов – соединений серы с другими элементами, в которых степень окисления серы равна –2, - имеет вид X₂S_n, где +n – степень

окисления X в составе U. Для данной общей формулы можно составить уравнение:

$$0.6405 = \frac{32.06n}{2M(X) + 32.06n}.$$

Выразим из него молярную массу X, получим: $M(X) = 9n$.

При $n = 1$ $M(X) = 9$ г/моль – соответствует бериллию, но он не образует соединения в с.о. +1.

При $n = 2$ $M(X) = 18$ г/моль – не соответствует никаким элементам.

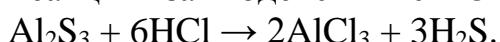
При $n = 3$ $M(X) = 27$ г/моль – соответствует алюминию в с.о. +3.

Значит, Y – алюминий, U – Al_2S_3 .

Реакция получения U:



Реакция взаимодействия с HCl:



$$3. n(\text{Al}_2\text{S}_3) = 13.91/150.14 = 0.09265 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2\text{S}) = 3n(\text{Al}_2\text{S}_3) = 0.2779 \text{ моль}$$

$$V(\text{H}_2\text{S}) = 0.2779 \cdot 22.4 = \mathbf{6.23 \text{ л.}}$$

4. $n_0(\text{Al}) = 10/27 = 0.370$ моль, $n_0(\text{S}) = 5/32.06 = 0.156$ моль – алюминий в избытке, значит, в итоговой смеси будет только сульфид алюминия и остаток алюминия.

$$n(\text{Al}_2\text{S}_3) = 0.156/3 = 0.0520 \text{ моль}$$

$$n(\text{Al}) = 0.370 - 2 \cdot 0.0520 = 0.266 \text{ моль}$$

Сульфид алюминия с HCl вновь дает H_2S , а алюминий – водород: $2\text{Al} + 6\text{HCl} \rightarrow 3\text{H}_2 + 2\text{AlCl}_3$.

$$n(\text{H}_2\text{S}) = 3n(\text{Al}_2\text{S}_3) = 0.156 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2) = 1.5n(\text{Al}) = 0.399 \text{ моль}$$

$$V_{\text{газов}} = (0.156 + 0.399) \cdot 22.4 = \mathbf{12.4 \text{ л.}}$$

1	Расчет массы X в соединении (8.91 г) – 1 балл Значения 2 массовых долей – по 1 баллу	3 балла
2	Формула U – 1,5 балла Формула Z – 1,5 балла (если состав Z не обоснован, за Z выставляется 1 балл; если получено выражение $9n$, но не получен алюминий – 2 балла) 2 уравнения реакций – по 1 баллу	5 баллов
3	Расчет объема – 2 балла	2 балла
4	Расчет количеств сероводорода и водорода – по 1 баллу Расчет суммарного объема – 1 балл	3 балла

Всего максимум 13 баллов.

9 класс

Задание 1.

1. А – CrCl₂, В – CrCl₃, С – Cr₂O₃, Д – Na₂Cr₂O₇, Е – CrO₃, F – (NH₄)₂Cr₂O₇, G – Cr₂(SO₄)₃, H – Cr(OH)₃ (по 1 баллу за формулу)

2. Уравнения реакций:

1. Cr + 2HCl → CrCl₂ + H₂
2. 4CrCl₂ + 4HCl + O₂ → 4CrCl₃ + 2H₂O
3. 4Cr + 3O₂ → 2Cr₂O₃
4. Cr₂O₃ + 6HCl → 2CrCl₃ + 3H₂O
5. Cr₂O₃ + 3NaNO₃ + 2Na₂CO₃ → 2Na₂CrO₄ + 3NaNO₂ + 2CO₂
6. 2Na₂CrO₄ + H₂SO₄ → Na₂Cr₂O₇ + Na₂SO₄ + H₂O
7. Na₂Cr₂O₇ + H₂SO₄ → 2CrO₃ + Na₂SO₄ + H₂O
8. 2CrO₃ + 2NH₃ + H₂O → (NH₄)₂Cr₂O₇
9. (NH₄)₂Cr₂O₇ → Cr₂O₃ + N₂ + 4H₂O
10. 2Na₂CrO₄ + 6FeSO₄ + 8H₂SO₄ → 3Fe₂(SO₄)₃ + Cr₂(SO₄)₃ + 2Na₂SO₄ + 8H₂O
11. Cr₂(SO₄)₃ + 3Na₂CO₃ + 3H₂O → 2Cr(OH)₃ + 3CO₂ + 3Na₂SO₄
12. Cr(OH)₃ + 3HCl → CrCl₃ + 3H₂O

(по 0.5 балла за уравнение)

3. Аргон используется для вытеснения растворенного в воде кислорода, что препятствует окислению хрома до степени окисления +3 по реакции 2 (1 балл).

Всего максимум 15 баллов.

Задание 2.

Решение:

1. Реакция образования осадка с серебром:



Электролиз раствора, содержащего анион:



2. Если NaX содержит 46.9 % натрия, то молярная масса NaX равна 23/0.469 = 49 г/моль, а молярная масса X = 49 – 23 = 26 г/моль, что может соответствовать CN⁻ (1 балл). Аналогично получаем, что M(Y) = 58 г/моль. Y образуется из X при действии простого вещества жёлтого цвета – серы. Этому условию удовлетворяет SCN⁻ (1 балл).

3. HX – это HCN. Смесь HCN и вещества С в соотношении 1 к 3 имеет среднюю молярную массу $4.125 \cdot 2 = 8.25$ г/моль. Связем эту величину с молярными массами HCN и С:

$$8.25 = 0.25 \cdot 27 + 0.75 \cdot M(C)$$

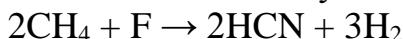
Откуда **M(C) = 2 г/моль. Это водород (1 балл).**

Тогда правая часть первого уравнения имеет вид:



Учитывая большое количество водорода в правой части уравнения, разумно предположить, что A и B – водородные соединения, то есть CH₄ и NH₃. Однако установить соответствие на данном этапе затруднительно.

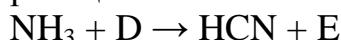
Обратимся к третьей реакции. Она имеет следующий вид:



Простое вещество F – N₂.

A – CH₄, B – NH₃, F – N₂ (по 1 баллу).

Остановимся на оставшейся реакции:



соединение E должно содержать водород (не менее двух атомов), а D должно содержать углерод (один атом). Этим условиям соответствуют **CO (D, 1 балл) и H₂O (E, 1 балл).**

4. NaCN + S → NaSCN (1 балл)

Всего максимум 11 баллов.

Задание 3.

1. Если карбонат натрия добавлять в раствор серной кислоты, то серная кислота всегда будет находиться в избытке по отношению к карбонату, и будет идти реакция:



Рассчитаем количества реагентов:

$$n(H_2SO_4) = V \cdot \rho \cdot \omega / M = 5 \cdot 1.07 \cdot 0.1 / 98 = 0.00546 \text{ моль}$$

$$n(Na_2CO_3) = 10 \cdot 1.10 \cdot 0.1 / 106 = 0.0104 \text{ моль}$$

Карбонат натрия находится в избытке, поэтому прореагирует вся серная кислота, и количество CO₂ составит 0.00546 моль, а его объём будет равен 22.4 · 0.00546 = 0.122 л, или **122 мл (1 балл).**

2. При медленном добавлении серной кислоты к раствору карбоната натрия **серная кислота будет находиться в недостатке (объяснение – 1 балл),** поэтому сначала будет протекать реакция:



которая не сопровождается выделением газа, и только после её протекания, при наличии избытка серной кислоты, гидрокарбонат натрия разложится с образованием газа:



Количества реагентов такие же, как в первом опыте. Поскольку $2n(H_2SO_4) > n(Na_2CO_3)$, после завершения реакции останется серная кислота в количестве $0.00546 - 0.0104/2 = 0.00026$ моль, которая в ходе реакции с образовавшимся

карбонатом даст вдвое большее количество углекислого газа, то есть 0.00052 моль. Соответствующий объём – **12 мл (1 балл)**. На деле стоит ожидать, что объём выделившегося газа превысит рассчитанный, поскольку локальная концентрация серной кислоты в месте смешения будет достаточно высока.

3. Массовая доля кислорода равна $100 - 52.05 - 6.57 - 2.06 = 39.32 \%$. Представим общую формулу в виде $\text{Cu}_a\text{S}_c\text{H}_b\text{O}_d$ и рассчитаем соотношение индексов в данном веществе:

$$a : b : c : d = w(\text{Cu})/64 : w(\text{S})/32 : w(\text{H})/1 : w(\text{O})/16 = 52.05/64 : 6.57/32 : 2.06/1 : 39.32/16 = 0.81 : 0.21 : 2.06 : 2.46 = 4 : 1 : 10 : 12.$$

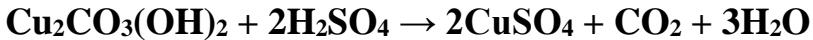
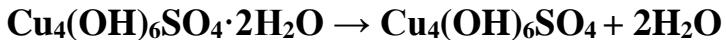
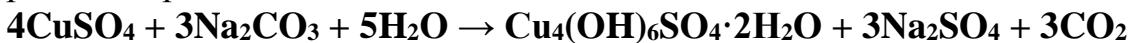
Тогда брутто-формула вещества **$\text{Cu}_4\text{SH}_{10}\text{O}_{12}$ (1 балл)**. Потеря массы при небольшом нагревании связана, вероятно, с потерей кристаллизационной воды. Молярная масса вещества равна 490 г/моль, а 7.4% от этой величины – 36 г/моль, что соответствует двум молекулам воды. Упростим формулу до $\text{Cu}_4\text{SH}_6\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ещё одна структурная единица, которую можно выделить – сульфат-ион. Тогда оставшиеся атомы водорода и кислорода дадут 6 гидроксильных групп. Таким образом, голубой осадок в первом опыте – **$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1 балл)**.

1.500 г осадка, полученного во втором опыте, содержат $0.152/22.4 = 0.0068$ моль, или 0.204 г карбонат-ионов, и $1.079/80 = 0.0135$ моль меди. Видно, что количество меди вдвое превышает количество карбонат-ионов. Оставшимися противоионами могут быть сульфат-ионы либо гидроксид-ионы, то есть состав осадка можно выразить $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_{1-0.5x}$:

$$\frac{1.500}{1.079} = \frac{284 - 31x}{160}$$

Откуда $x = 2$. Тогда второй осадок – это малахит **$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (1 балл)**.

4. Уравнения реакций:



(по 1 баллу за уравнение)

5. Зелёный цвет (1 балл).

Всего максимум 13 баллов.

Задание 4.

1. Средняя молярная масса смеси X и Y равна $0.476 \cdot 22.4 = 10.66$ г/моль. Один из газов должен иметь молярную массу меньше этого значения. Среди газов с $M < 10$ г/моль подходит только водород. **Y – H_2 (1 балл)**. Второй газ должен содержать углерод и кислород, так как эти элементы содержаться в продуктах превращения синтез-газа. Можно сразу предположить, что это CO

или CO_2 , и проверить эти гипотезы, а можно оттолкнуться от дробного значения средней молярной массы, которая заканчивается на 0.66 – остаток от деления на 3, что позволяет предположить, что газы X и Y смешаны либо в соотношении 1 к 2, либо в соотношении 2 к 1. Проверим оба варианта:

$$10.66 = \frac{2}{3}M(X) + \frac{1}{3}M(H_2)$$

В первом случае $M(X) = 15$ г/моль, что не имеет смысла.

Во втором случае:

$$10.66 = \frac{1}{3}M(X) + \frac{2}{3}M(H_2)$$

откуда $M(X) = 28$ г/моль, что соответствует CO (1 балл).

2. Для синтеза этиленгликоля оптимально взять газы в соотношении 1 к 1:



Средняя молярная масса такой смеси равна $0.5 \cdot 28 + 0.5 \cdot 2 = 15$ г/моль, а её плотность при н.у. равна $15/22.4 = 0.670$ г/л (1 балл).

3. Запишем реакцию получения каждого из веществ:



Согласно первому следствию из закона Гесса, теплота реакции равна разности теплот образования продуктов и реагентов с учётом коэффициентов. Тогда:

$$Q_1 = Q_{\text{обр}}(\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г.})}) - Q_{\text{обр}}(\text{CO}) = 200.7 - 110.5 = 90.2 \text{ кДж/моль (1.5 балла)}$$

$$Q_2 = Q_{\text{обр}}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{г.})}) - 2Q_{\text{обр}}(\text{CO}) = 388.7 - 110.5 \cdot 2 = 167.7 \text{ кДж/моль (1.5 балла)}$$

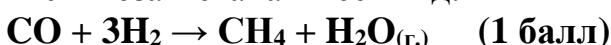
4. Обозначим энергию тройной связи в молекуле CO за x , а энергию связи $\text{H}-\text{H}$ за y , и свяжем теплоты газофазных реакций с энергиями связи реагентов и продуктов:

$$Q_1 = 3E(\text{C-H}) + E(\text{C-O}) + E(\text{O-H}) - x - 2y = 414 \cdot 3 + 351 + 464 - x - 2y = 90.2$$

$$Q_2 = 4E(\text{C-H}) + E(\text{C-C}) + 2E(\text{C-O}) + 2E(\text{O-H}) - 2x - 3y = 414 \cdot 4 + 346 + 351 \cdot 2 + 464 \cdot 2 - 2x - 3y = 167.7$$

Решая эту систему уравнений, получим $x = E(\text{C}\equiv\text{O}) = 1028.2$ кДж/моль (2 балла), $y = E(\text{H}-\text{H}) = 469.3$ кДж/моль (2 балла).

5. Уравнение реакции синтеза метана имеет вид:



Свяжем теплоту этой реакции с энергиями связи в продуктах и реагентах:

$$Q_3 = 4E(\text{C-H}) + 2E(\text{O-H}) - 3E(\text{H}-\text{H}) - E(\text{C}\equiv\text{O}) = 414 \cdot 4 + 464 \cdot 2 - 469.3 \cdot 3 - 1028.2 = 147.9 \text{ кДж/моль (2 балла)}$$

Всего максимум 15 баллов

10 класс

Задание 1.

1. Запишем формулу соли, для которой известна массовая доля калия, как K_nXO_m . Составим уравнение.

$$\frac{39.1n}{39.1n + x + 16m} = 0.3811$$

После сокращений и упрощений можно выразить $x = 63.5n - 16m$.

Перебирая типичные формулы оксосолей, для $n = 2$ и $m = 3$ получаем $x = 79$, то есть X – селен. Тогда искомая соль – K_2SeO_3 , и она может получиться в реакции кислотного оксида селена(IV) со щелочью, но не в реакции с KO_2 – сильнейшим твердофазным окислителем.

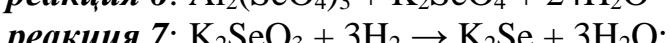
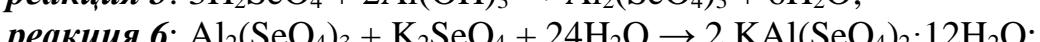
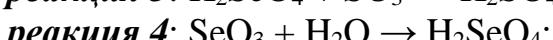
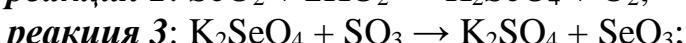
Значит, А – SeO_2 , Б – K_2SeO_3 , В – K_2SeO_4 .

Вытеснением из сelenата калия можно получить оксид селена(VI), образующий с водой сelenовую кислоту (аналог серной), а с гидроксидом алюминия – соответствующую среднюю соль, сelenат алюминия. Значит, Г – SeO_3 , Д – H_2SeO_4 , Е – $Al_2(SeO_4)_3$.

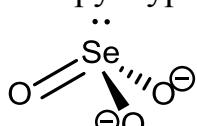
Квасцы – соли общей формулы $M^{1+}M^{3+}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Поскольку квасцы получаются из сelenатов, а не сульфатов, то их формула аналогична, но содержит сelenат-ионы вместо сульфат-ионов: Ж – $KAl(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Селенит калия ($M = 205.1$ г/моль) при нагревании в водороде дает вещество с молярной массой $205.1/1.31 = 156.6$ г/моль, что хорошо соответствует потере 3 атомов кислорода и образованию селенида калия. Последний с солями кадмия должен давать селенид кадмия, который действительно применяется в качестве красного красителя. Итак, З – K_2Se , И – $CdSe$.

2. Уравнения реакций:



3. Структурная формула селенит-иона (форма – пирамидальная):



4. Соединения кадмия ядовиты.

1	Формулы А – И – по 0,5 балла	4,5 балла
2	Уравнения 8 реакций – по 0,5 балла	4 балла

3	Структурная формула и указание геометрии – по 1 баллу	2 балла
4	Указание на ядовитость – 1,5 балла	1,5 балла
ИТОГО: 12 баллов		

Задание 2.

1. Самый легкий металл – литий. Его типичная степень окисления равна +1, поэтому формула его гидрида – LiH. Значит, **A – Li, Б – LiH**.

Соединение лития с хлором – хлорид лития – имеет формулу **LiCl (вещество Г)**.

Гидрид алюминия должен содержать алюминий в степени окисления +3 и водород в степени окисления –1, то есть **Д – AlH₃**.

Тогда реакция имеет вид: 3LiH + B → 3LiCl + AlH₃.

Видно, что состав **B – AlCl₃**.

2. 14 протонов содержит формульная единица гидридов предположительного состава AlH, MgH₂, NaH₃. Типичную степень окисления в этих вариантах имеет только магний, значит **Е – MgH₂, Ж – Mg(OH)₂**.

Уравнение реакции: MgH₂ + 2H₂O → Mg(OH)₂ + 2H₂.

3. Рассчитаем количество выделившегося водорода:

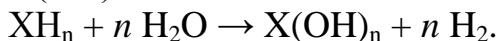
$$n = \frac{8.07}{22.4} = 0.3603 \text{ моль}$$

Масса выделившегося водорода равна $m(H_2) = 0.3603 \cdot 2 = 0.7206 \text{ г}$.

Масса образовавшегося раствора равна $m(\text{р-ра}) = 109.2 \cdot 1.2 = 131.04 \text{ г}$.

По закону сохранения массы, масса помещенного в раствор 3 равна $m(3) = 131.04 + 0.7206 - 123.1 = 8.66 \text{ г}$.

4. Пусть гидрид имеет формулу XH_n. Тогда гидроксид имеет формулу X(OH)_n. Реакция в общем виде имеет вид:



Значит, количество исходного гидрида в n раз меньше количества полученного водорода:

$$n(MH_n) = \frac{0.3603}{n}$$

$$M(MH_n) = \frac{8.66}{\frac{0.3603}{n}} = 24n = M(M) + n$$

Получаем, что $M(M) = 23n$. Для $n = 1$ получаем подходящий вариант – натрий.

З – NaN, И – NaOH.

5. На каждый атом металла K приходится $0.04 \cdot 2 + 0.62 = 0.7$ атомов водорода, то есть гидрид имеет состав KH_{0.7}.

$$\frac{0.7}{0.7 + M(K)} = 0.0065$$

$M(K) = 106.99 \text{ г/моль}$ – наиболее близко к палладию.

K – Pd, гидрид – PdH_{0.7}.

6. Реакция получения гидрида имеет вид: $\text{Pd} + 0.35 \text{ H}_2 \rightarrow \text{PdH}_{0.7}$.

Значит, 1 моль палладия поглощает 0.35 моль водорода. Рассчитаем объём обоих количеств веществ.

$$m(\text{Pd}) = 106.42 \text{ г}$$

$$V(\text{Pd}) = 106.42 / 12.02 = 8.854 \text{ см}^3$$

$$V(\text{H}_2) = 0.35 \cdot 22.4 = 7.84 \text{ л} = 7840 \text{ см}^3$$

$$V(\text{H}_2)/V(\text{Pd}) = 8558/8.854 = 885.$$

1	5 веществ по 0,5 балла	2,5 балла
2	Формулы 2 веществ – по 0,5 балла Реакция – 0,5 балла	1,5 балла
3	Расчет массы 3 – 2 балла	2 балла
4	Формулы 3 и И – по 1 баллу	2 балла
5	Металл К и формула гидрида – по 2 балла	4 балла
6	Расчет растворимости водорода в металле – 2 балла	2 балла

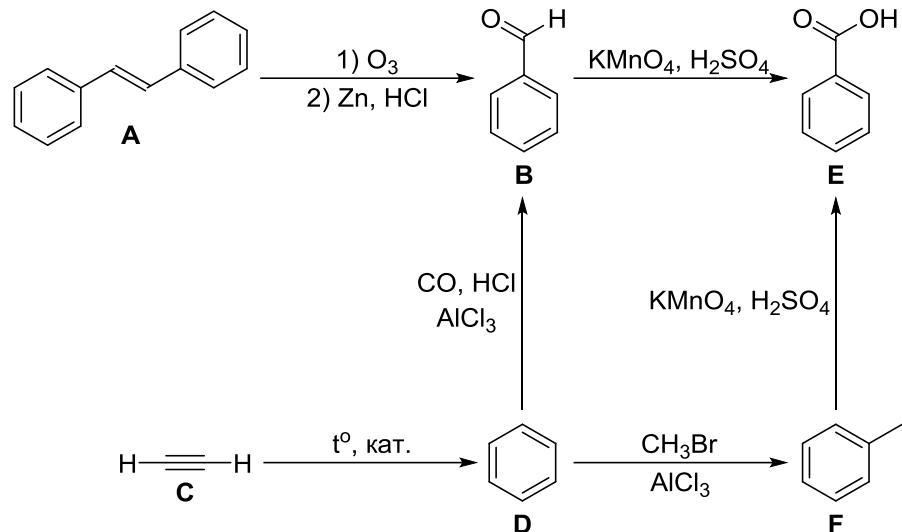
Всего максимум 14 баллов.

Задание 3.

1. Решение задачи удобнее всего начать с установления структур веществ **C** и **D**. Превращение вещества **C** в вещество **D** при нагревании в присутствии катализатора, в качестве одного из вариантов которого указан активированный уголь – вероятно, реакция тримеризации ацетилена с образованием бензола. Кроме того, ацетилен действительно применяется при газовой сварке металлов. Таким образом, вещество **C** – ацетилен, вещество **D** – бензол. При взаимодействии бензола с бромметаном в присутствии хлорида алюминия протекает реакция алкилирования по Фриделю-Крафтсу, в результате которой образуется толуол (вещество **F**). При окислении толуола перманганатом калия в сернокислой среде в качестве органического продукта образуется бензойная кислота (вещество **E**). Теперь перейдём к более сложной части задачи – установлению структурных формул веществ **A** и **B**.

Известно, что углеводород **A** содержит 93,29% углерода по массе, следовательно, остальная часть молекулярной массы приходится на водород. Путем несложных расчетов получаем, что простейшая брутто-формула вещества **A** – C_7H_6 . В условиях мягкого озонолиза в качестве продуктов реакции из алканов могут образовываться альдегиды и кетоны. Кроме того, нам известно, что вещество **B** окисляется перманганатом калия до бензойной кислоты. Тогда логично предположить, что вещество **B** является бензальдегидом. Тогда углеводород **A** должен содержать в своём составе фенильные циклы. С учетом этого невозможно подобрать соединение с брутто-формулой C_7H_6 . Однако, если удвоить брутто-формулу и «вычесть» два фенил-радикала, остаётся фрагмент C_2H_2 . Таким образом, получаем, что

вещество А – это стильтен. Что касается реакции получения бензальдегида из бензола – это одна из простейших реакций формилирования ароматических соединений, известная также как реакция Гаттермана-Коха. Структурные формулы всех зашифрованных соединений приведены на схеме:



За каждую верную структуру 1,5 балла.

2. Стильбен может существовать в виде двух геометрических изомеров – *цикло*-стильбена и *транс*-стильбена:



За каждую верную структуру 1 балл.

3. Хлорид алюминия – кислота Льюиса – используется в данных реакциях в качестве катализатора (1 балл).

Всего максимум 12 баллов.

Задание 4.

1. Для ответа на первый и третий вопрос отметим, что температурная зависимость стандартной энергии Гиббса имеет вид $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$; следовательно, число, стоящее перед температурой – изменение энтропии реакции, взятое с обратным знаком, а свободный член зависимости – изменение энтальпии реакции.

Поскольку $-RT \ln K = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$, то, $\ln K = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$. Знак энтальпии реакции определяет, растёт или убывает константа равновесия реакции с ростом температуры. Все приведённые в условии реакции экзотермичны,

следовательно, их константы равновесия будут убывать. Ответ на первый вопрос – **реакции 1, 2, 3 и 4 (по 0.5 балла за каждый выбранный пункт)**.

2. То, какое влияние на положение равновесия будет оказывать изменение давление, определяется количеством газообразных веществ в левой и правой частях уравнения. В реакции 1 газов слева и справа по 1 моль; во всех остальных реакциях газов в левой части уравнения больше, чем в правой, поэтому увеличение общего давления будет способствовать смещению равновесия реакции вправо. Ответ – **реакции 2, 3 и 4 (по 0.5 балла за каждый выбранный пункт, – 0.5 балла за выбор пункта 1)**.

3. Для удобства вынесем термодинамические характеристики реакций в отдельную таблицу:

№	Реакция	$\Delta_rH^\circ / \text{Дж/моль}$	$\Delta_rS^\circ / \text{Дж/моль/К}$
1	$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	-393500	2.9
2	$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$	-566000	-173.1
3	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	-571600	-326.7
4	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	-483600	-88.9

а) Чтобы получить величины Δ_rH° и Δ_rS° реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, необходимо найти разность соответствующих величин реакций 2 и 4 и поделить результат на 2:

$$\Delta_rH^\circ(a) = (-566000 - (-483600))/2 = -41\ 200 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta_rS^\circ(a) = (-173.1 - (-88.9))/2 = -42.1 \text{ Дж/моль/К}$$

Тогда $\Delta_rG^\circ(a) = -41\ 200 + 42.1 \cdot (T/\text{К})$ (2 балла)

б) Мольная энталпия испарения воды – половина разности энталпий реакций 4 и 3:

$$\Delta_rH^\circ(b) = (-483600 - (-571600))/2 = 44\ 000 \text{ Дж/моль (1,5 балла)}$$

в) Энталпия образования углекислого газа – это просто энталпия реакции 1, то есть **-393500 Дж/моль (1 балл)**.

Энталпия образования CO соответствует реакции $\text{C} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$ и может быть получена из энталпий реакций 1 и 2:

$$\Delta_rH^\circ(v) = \Delta_rH^\circ(1) - 0.5\Delta_rH^\circ(2) = -393500 + 566000/2 = -110\ 500 \text{ Дж/моль (2 балла)}$$

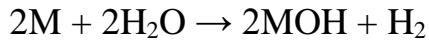
г) Описанное условие соответствует ситуации, когда для реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ $\Delta_rG^\circ = -41\ 200 + 42.1 \cdot T > 0$. Искомая температура равна $41200/42.1 \approx 980 \text{ К}$ (2 балла).

Всего максимум 12 баллов.

11 класс

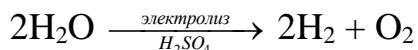
Задание 1.

1. По реакции 6 можно понять, что металл – щелочной:



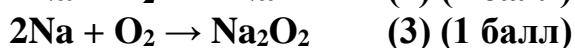
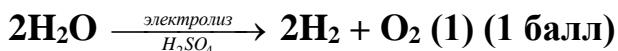
Количество полученного водорода равно $0.487/22.4 = 0.0217$ моль; тогда количество щелочного металла вдвое больше, то есть 0.0434 моль, а его молярная масса равна $1.00/0.0434 = 23$ г/моль, что соответствует натрию **Na** (1 балл).

При электролизе водного раствора серной кислоты образуется водород и кислород:



При взаимодействии водорода и кислорода с натрием образуются гидрид **NaN** и пероксид **Na₂O₂**. Чтобы понять, где какое вещество, обратимся к последнему предложению условия. Гидрид при любой температуре взаимодействует с водой одинаково. Тогда **D – Na₂O₂, C – NaN, B – O₂, A – H₂, E – NaOH** (по 1 баллу за вещество).

2. Уравнения реакций:



В холодной воде пероксид натрия гидролизуется до пероксида водорода без выделения кислорода:



3. Известно, что щелочные металлы по-разному реагируют с кислородом, т.е. это **реакция 3 (1 балл)**. Так, только литий при сгорании в кислороде образует оксид. Металлы тяжелее натрия образуют преимущественно надпероксиды:



Всего максимум 16 баллов.

Задание 2.

1. Из обычных солей калия малорастворим только перхлорат. Тогда **A – LiClO₄**, изменение массы при его прокаливании, действительно, составляет $106.39/42.39 = 2.51$ раза.

Итак, **A – LiClO₄**.

Уравнения реакций:



2. Рассчитаем соотношение известных элементов в \mathbf{X}_2 :

$$n(\text{Ba}) : n(F) = \frac{49.15}{137.33} : \frac{40.80}{19} = 1 : 6.$$

Значит, вероятно, формула \mathbf{X}_2 – BaXF_6 . Рассчитаем молярную массу и определим элемент \mathbf{X} :

$$M = 137.33 / 0.4915 = 279.4 \text{ г/моль}$$

$$M(\mathbf{X}) = 279.4 - 137.33 - 6 \cdot 19 = 28.07 \text{ г/моль – это кремний.}$$

Значит, \mathbf{X}_2 – BaSiF_6 , \mathbf{X}_1 – SiF_4 (продукт реакции кремния с фтором), \mathbf{X}_3 – BaSiO_3 (осадок из таблицы растворимости, продукт гидролиза фторида кремния в гидроксиде бария).

Для определения элемента \mathbf{Y} составим уравнение, связывающее массу металла в одинаковых массах иодида (\mathbf{YI}_n) и оксида ($\mathbf{Y}_2\mathbf{O}_n$) – фактически, их соотношение является соотношением массовых долей \mathbf{Y} :

$$\frac{2y}{2y+16n} = 4.86 \cdot \frac{y}{y+126.9n}$$

$$\text{Выразим отсюда атомную массу } \mathbf{Y}: y = 22.8n.$$

$$\text{При } n = 4 \text{ получаем } y = 91.2 \text{ – это цирконий.}$$

Значит, \mathbf{Y}_1 – ZrI_4 , \mathbf{Y}_2 – ZrO_2 .

Рассчитаем массу газа в реакции 8, пользуясь законом сохранения массы:

$$m = 1.31 + 1.114 + 1.523 - 3.403 = 0.544 \text{ г}$$

$$n = 0.277 / 22.4 = 0.01237 \text{ моль}$$

$M = 0.544 / 0.01237 = 44 \text{ г/моль}$ – очевидно, это углекислый газ. Видимо, \mathbf{B} – карбонат, будем считать, что он имеет формулу M_2CO_3 . Тогда его количество равно количеству CO_2 , можно рассчитать его молярную массу:

$$M = 1.31 / 0.01237 = 105.9 \text{ г/моль.}$$

За вычетом карбонат-иона (60 г/моль) остается 46 г/моль, что соответствует 2 атомам натрия. Значит, \mathbf{B} – Na_2CO_3 .

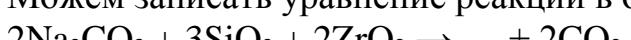
Рассчитаем количества остальных реагентов:

$$n(\text{SiO}_2) = 1.114 / 60.08 = 0.01854 \text{ моль;}$$

$$n(\text{ZrO}_2) = 1.523 / 123.22 = 0.01236 \text{ моль.}$$

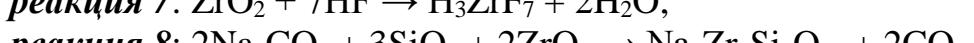
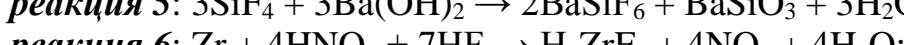
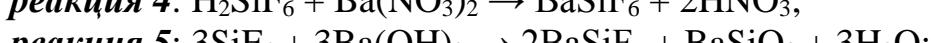
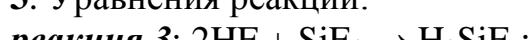
Видно, что соотношение $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{ZrO}_2) = 2:3:2$.

Можем записать уравнение реакции в общем виде с коэффициентами:



Из уравнения видно, что формула \mathbf{B} – $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$.

3. Уравнения реакций:



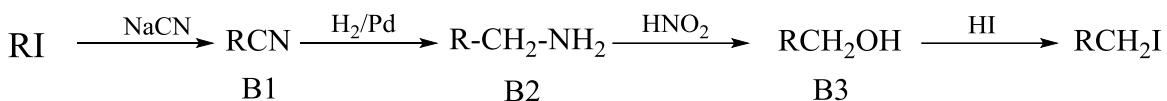
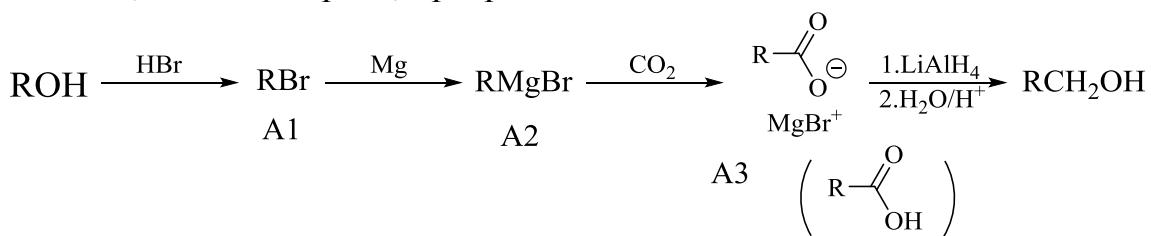
1	Формула А – 1 балл 2 реакции – по 1 баллу	3 балла
2	Формулы 7 веществ – по 1 баллу	7 баллов
3	Уравнения 6 реакций – по 1 баллу	6 баллов
ИТОГО: 16 баллов		

Задание 3.

1. При взаимодействии спирта с HBr происходит замещение гидроксильной группы на Br. Взаимодействие полученного бромида с магнием ведёт к образованию реактива Гриньяра – RMgBr. Анион из этого соединения R⁻ присоединяется по связи C=O углекислого газа с образованием соли карбоновой кислоты.

Соединение X – натриевая соль. Молярная масса в расчёте на 1 атом натрия равна $23/0.469 = 49$ г/моль. Вычитая атом натрия, получим остаток 26 г/моль. Соль X должна содержать углерод, так как на других стадиях синтеза атомы углерода не вводятся. Вычитая 12, получаем остаток 14, который может соответствовать азота. Тогда X – **NaCN (1 балл)**.

Взаимодействие RI с NaCN сопровождается обменом и приводит к образованию нитрила RCN. Восстановление нитрила даёт амин RCH₂NH₂, который при взаимодействии с азотистой кислотой даёт спирт RCH₂OH. Последний, в свою очередь, превращается в RCH₂I взаимодействием с HI.



По 1 баллу за каждую формулу, всего 6 баллов.

В качестве А3 засчитывается также карбоновая кислота RCOOH.

2. В реакцию был введён метанол количеством 1/32 моль. В результате теоретически должно было быть получено то же количество продукта, однако в реальности оно составило 1/1434.7 моль. Меньшее количество вещества было получено за счёт того, что в каждом цикле наращивания цепи величина выхода η была меньше 1. Полный синтез включал 100 циклов, за счёт чего конечный выход составил η^{100} . Решим уравнение:

$$\frac{1}{32} \cdot \eta^{100} = \frac{1}{1434.7}$$

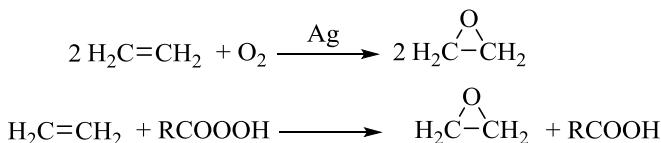
Отсюда $\eta = 0.96$ или **96 % (3 балла)**.

3. С3 имеет формулу $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. С1 – RCl , С2 – RMgCl . Подходящей кандидатурой на роль Y в этом случае является окись этилена:



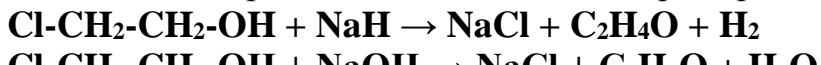
По 1 баллу за каждую формулу, всего 4 балла.

4. Окись этилена может быть получена из этилена каталитическим окислением или взаимодействием с надкислотами:



(1 балл, засчитывается любая из реакций)

Если в качестве исходного вещества используется 2-хлорэтанол-1, то его необходимо обработать основанием, например, NaN или NaOH :

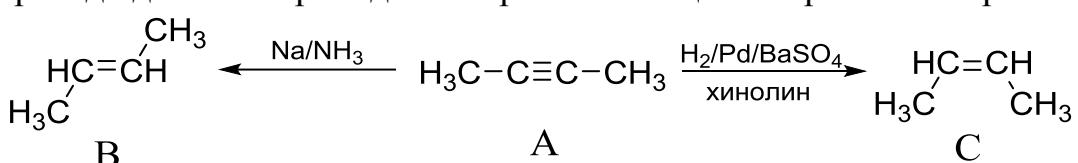


(1 балл, засчитывается любая из реакций)

Всего максимум 16 баллов.

Задание 4.

1. При получении В и С используются реакции восстановления. Например, хорошо узываемый отравленный катализатор $\text{Pd/BaSO}_4/\text{хинолин}$, используемый в ходе превращения алкинов в алкены. Тогда А – алкин. Единственный возможный вариант – бутин-2, восстановление тройной связи в котором до двойной приводит к образованию цис- и транс-изомеров:



По 1 баллу за каждую формулу, всего 3 балла.

2. Среди цис- и транс-изомеров более устойчивыми при комнатной температуре являются транс-изомеры, так как в них отсутствует отталкивание объёмных групп. Таким образом, среди цис-бутена-2 и транс-бутена-2 более устойчивым будет **транс-бутен-2 (1 балл)**.

3. Константа равновесия реакции изомеризации

$$\text{B} = \text{C}$$

равна отношению парциальных давлений С и В:

$$K = \frac{p_C}{p_B}$$

Поскольку газы находятся в равновесии при одной температуре в сосуде одинакового объёма, можно заменить отношение давлений отношением количеств веществ, которое известно из условия:

$$K = \frac{p_C}{p_B} = \frac{n_C}{n_B}$$

Так, при температуре 29 °C $K = 1/3 = 0,33$, а при температуре 123 °C $K = 1/2 = 0,5$ (по 1,5 балла).

4. Используя приведённые в условии формулы взаимосвязи энергии Гиббса с константой равновесия, а также с изменением энталпии и изменением энтропии реакции, составим систему уравнений:

$$\Delta_r G^\circ(302 \text{ K}) = 8.314 \cdot 302 \cdot \ln 3 = \Delta_r H^\circ - 302\Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ(396 \text{ K}) = 8.314 \cdot 396 \cdot \ln 2 = \Delta_r H^\circ - 396\Delta_r S^\circ$$

(Для расчёта температура была переведена в кельвины.)

Решением полученной системы будут $\Delta_r H^\circ = 4300 \text{ Дж/моль} = 4.3 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta_r S^\circ = 5 \text{ Дж/моль/К}$ (по 2 балла).

5. Содержание изомеров в смеси будет одинаковым при $K = 1$. Если $K = 1$, то $\Delta_r G^\circ = 0$; тогда

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = 0$$

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{4300}{5} = 860 \text{ K}$$

(3 балла, расчёт с использованием более точных значений $\Delta_r H^\circ = 4289 \text{ Дж/моль}$ и $\Delta_r S^\circ = 5.07 \text{ Дж/моль/К}$ даёт температуру 846 К, поэтому должны быть засчитаны значения в диапазоне 846 – 860 К).

Всего максимум 14 баллов