

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

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

Авторы задач: Болматенков Д.Н., Хасаншина Л.И., Ромашова А.М., Гильманов А.Б., Миронов В.А., Лукаш Т.А. Под редакцией Седова 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 70 баллов, в 9 классе 93 балла, в 10 классе 60 баллов, в 11 классе 67 баллов.

8 класс

Задание 1.

1. Поскольку число подсказок меньше числа элементов, некоторые элементы повторяются.

а) **Ca** – кальций (сульфат, карбонат, фторид);

б) **N** – азот;

в) **Y** – иттрий;

г) **O** – кислород;

д) **U** - уран;

е) **P** - фосфор;

ж) **La** – лантан (речь идёт о лантаноидах);

з) **Y** – иттрий (произведение молярного объёма и плотности даёт молярную массу иттрия);

и) **N** – азот (расчёт даёт молярную массу 28 г/моль, а кремний при н.у. не является газом);

к) **O** - кислород;

л) **W** – вольфрам (содержит в названии wolf (нем. «волк»)).

(1 балл за каждый химический символ (всего 11), 1 балл за каждое новое название (всего 8); названия азота, иттрия и кислорода оцениваются однократно)

2. Загадана фраза **CaN YOU PLaY NOW?** (Можешь играть?) (1 балл)

Всего максимум 20 баллов.

Задание 2.

$$1. N(C_{12}H_{22}O_{11}) = n(C_{12}H_{22}O_{11}) \cdot N_A = m(C_{12}H_{22}O_{11}) \cdot N_A / M(C_{12}H_{22}O_{11}) = 6 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} / 342 = \mathbf{1.06 \cdot 10^{22}} \text{ (2 балла)}$$

$$N(H_2O) = n(H_2O) \cdot N_A = m(H_2O) \cdot N_A / M(H_2O) = V(H_2O) \cdot \rho(H_2O) \cdot N_A / M(H_2O) = 5 \cdot 1 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} / 18 = \mathbf{1.67 \cdot 10^{23}} \text{ (2 балла)}$$

$$N(C_{57}H_{104}O_6) = n(C_{57}H_{104}O_6) \cdot N_A = m(C_{57}H_{104}O_6) \cdot N_A / M(C_{57}H_{104}O_6) = V(C_{57}H_{104}O_6) \cdot \rho(C_{57}H_{104}O_6) \cdot N_A / M(C_{57}H_{104}O_6) = 5.5 \cdot 0.92 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} / 884 = \mathbf{3.45 \cdot 10^{21}} \text{ (2 балла)}$$

2. Количество атомов каждого типа может быть найдено как произведение количества молекул на число атомов в молекуле.

$$\text{Для сахарозы: } N(C) = 12 \cdot N(C_{12}H_{22}O_{11}) = \mathbf{1.27 \cdot 10^{23}} \text{ (1 балл); } N(H) = 22 \cdot N(C_{12}H_{22}O_{11}) = \mathbf{2.32 \cdot 10^{23}} \text{ (1 балл); } N(O) = 11 \cdot N(C_{12}H_{22}O_{11}) = \mathbf{1.16 \cdot 10^{23}} \text{ (1 балл).}$$

$$\text{Аналогично для воды: } N(H) = \mathbf{3.34 \cdot 10^{23}} \text{ (1 балл); } N(O) = \mathbf{1.67 \cdot 10^{23}} \text{ (1 балл).}$$

И для подсолнечного масла: $N(C) = 1.97 \cdot 10^{23}$ (1 балл); $N(H) = 3.59 \cdot 10^{23}$ (1 балл); $N(O) = 2.07 \cdot 10^{22}$ (1 балл).

3. Больше всего атомов кислорода в ложке с **водой** (1 балл).

4. Больше всего атомов водорода в ложке с **подсолнечным маслом** (1 балл).

Всего максимум 16 баллов.

Задание 3.

1. Атомная масса бора в таблице – 10.811 а.е.м. Используя приведённое в условии уравнение, а также тот факт, что сумма долей должна составлять единицу, получим:

$$10.811 = 10\chi_1 + 11\chi_2 = 10\chi_1 + 11(1 - \chi_1)$$

Откуда $\chi_1 = 0.189$ (1 балл), а $\chi_2 = 0.811$ (1 балл).

2. Атомная масса хлора в таблице – 35.453. Предполагая, что содержания изотопов строго равны 0.75 и 0.25, вычислим массу второго изотопа:

$$35.453 = 35 \cdot 0.75 + 0.25X$$

Откуда $X = 36.8$. Так как масса нейтрона близка к целой, стоит ожидать, что второй изотоп будет иметь целое значение молярной массы. Ближайшее целое число – **37 а.е.м. (1 балл)**

Теперь рассчитаем точное содержание каждого изотопа, как это было сделано выше:

$$35.453 = 35\chi_1 + 37\chi_2 = 35\chi_1 + 37(1 - \chi_1)$$

Откуда $\chi_1 = 0.774$ (1 балл), а $\chi_2 = 0.226$ (1 балл).

^{35}Cl содержит 17 протонов, 17 электронов и 18 нейтронов (по 0.5 балла).

^{37}Cl содержит 17 протонов, 17 электронов и 20 нейтронов (по 0.5 балла).

3. Хлор более электроотрицательный элемент, чем бор, поэтому в соединении будет проявлять степень окисления -1 . Для бора характерная положительная степень окисления $+3$. Тогда формула **$X - \text{BCl}_3$ (2 балла)**.

Из изотопов бора ^{10}B и ^{11}B и изотопов хлора ^{35}Cl и ^{37}Cl можно составить **8 молекул (2 балла)** BCl_3 с разной молекулярной массой. Наименее вероятна ситуация, когда в одной молекуле встречается самый редкий изотоп бора (^{10}B) и три раза встречается самый редкий изотоп хлора (^{37}Cl). Тогда масса этой молекулы будет равна $10 + 37 \cdot 3 = 121$ а.е.м. (2 балла).

4. Начнем со второй части вопроса. Атомная масса изотопа **не равна (0,5 балла)** массовому числу этого изотопа, за исключением изотопа ^{12}C . Массовое число представляет собой суммарное количество протонов и нейтронов в ядре и **всегда является целым (1 балл)**.

Тем не менее, примем приближенно атомные массы изотопов за u и $u+2$:

$A_r(\text{Cu}) = 0.691y + 0.309(y+2) = y + 0.618 = 63.546$, откуда $y = 62.93$ а.е.м. Массовое число является наиболее близким к y целым числом, т.е. $x = 63$ (1,5 балла).

5. Атомную массу элементов без стабильных изотопов, которые практически не встречаются в природе, в таблице выделяют квадратными скобками []. В ряду лантаноидов такой знак можно наблюдать только у прометия **Pm** (1 балл).

Всего максимум 19 баллов

Задание 4.

1. Выразим отношение p_2/p_1 , переведя температуру в кельвины:

$$p_2/p_1 = T_2/T_1 = (22 + 273)/(12+273) = 1.035$$

Давление вырастет на 3.5 % (3 балла)

2. Допустимые формульные выражения $V/T = \text{const}$ или $V_1/T_1 = V_2/T_2$ (2 балла за любой из вариантов)

3. Используя вторую формулу, выразим конечную температуру (T_2):

$$T_2 = V_2 T_1 / V_1 = 0.97 T_1 = 0.97 \cdot (30+273) = 294 \text{ К} = 21 \text{ °С} \text{ (3 балла)}$$

4. Допустимые формульные выражения $pV = \text{const}$ или $p_1 V_1 = p_2 V_2$ (2 балла за любой из вариантов)

5. Если радиус увеличился в 4.8 раза, то объём увеличился в:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{V_2}{V_1} = \frac{\frac{4}{3} \pi r_2^3}{\frac{4}{3} \pi r_1^3} = \frac{r_2^3}{r_1^3} = \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^3 = 4.8^3 = 110.6 \text{ раз}$$

Тогда $p_1 = p_2 V_2 / V_1 = 110.6 \text{ атм}$ (5 баллов)

Всего максимум 15 баллов.

9 класс

Задание 1.

1. Для нахождения массовой доли карбоната натрия пересчитаем массу кристаллогидрата на массу соли:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) / M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 14.3 \cdot 106 / 286 = 5.3 \text{ г}$$

Масса раствора:

$$m(\text{р-ра}) = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) + m(\text{Na}_2\text{SO}_4) + m(\text{NaCl}) = 200 + 14.3 + 14.2 + 23.4 = 251.9 \text{ г}$$

Тогда массовая доля карбоната натрия:

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = m(\text{Na}_2\text{CO}_3) / m(\text{р-ра}) \cdot 100\% = 5.3 / 251.9 \cdot 100\% = \mathbf{2.1\% (2 балла)}$$

$$2. n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = m(\text{Na}_2\text{SO}_4) / M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 14.2 / 142 = 0.1 \text{ моль}$$

$$V(\text{р-ра}) = m(\text{р-ра}) / \rho = 251.9 / 1.13 = 222.9 \text{ мл} = 0.223 \text{ л}$$

$$C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = n(\text{Na}_2\text{SO}_4) / V(\text{р-ра}) = 0.1 / 0.223 = \mathbf{0.449 \text{ М (2 балла)}}$$

$$3. C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3) / V(\text{р-ра}) = 0.05 / 0.223 = 0.224 \text{ М}$$

$$C_{\text{н}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = z \cdot C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2 \cdot 0.224 = \mathbf{0.448 \text{ н (2 балла)}}$$

$$4. m(\text{H}_2\text{O}) = 200 \text{ г} = 0.2 \text{ кг}$$

$$C_{\text{м}}(\text{NaCl}) = n(\text{NaCl}) / m(\text{H}_2\text{O}) = 0.4 / 0.2 = \mathbf{2 \text{ моль/кг (2 балла)}}$$

5. Так как нормальная концентрация больше молярной концентрации в z раз, то числа, которые при делении дают целое число являются нормальной и молярной концентраций. Так как $17.76 / 5.92 = 3$, то:

$$C(\text{X}) = \mathbf{5.92 \text{ М (1 балл)}}$$

$$C_{\text{н}}(\text{X}) = \mathbf{17.76 \text{ н (1 балл)}}$$

Так как массовая доля обычно выражается в процентах, то она будет равна самому большому числу: $\omega(\text{X}) = \mathbf{45\% (1 балл)}$

$$\text{Тогда: } C_{\text{м}}(\text{X}) = \mathbf{8.35 \text{ моль/кг (1 балл)}}$$

6. Нам известна масса вещества, найдем из массовой доли массу раствора.

$$\text{Массовая доля в долях: } \omega(\text{X}) = 45\% = 0.45$$

$$m(\text{р-ра}) = m(\text{X}) / \omega(\text{X}) = 180 / 0.45 = \mathbf{400 \text{ г (1 балл)}}$$

Из молярной концентрации найдем моли X:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{р-ра}) - m(\text{X}) = 400 - 180 = 220 \text{ г} = 0.22 \text{ кг}$$

$$n(\text{X}) = C_{\text{м}}(\text{X}) \cdot m(\text{H}_2\text{O}) = 8.35 \cdot 0.22 = 1.837 \text{ моль}$$

Из молярной концентрации найдем объем раствора:

$$V(\text{р-ра}) = n(\text{X}) / C(\text{X}) = 1.837 / 5.92 = 0.3103 \text{ л} = \mathbf{310.3 \text{ мл (2 балла)}}$$

$$\rho(\text{р-ра}) = m(\text{р-ра}) / V(\text{р-ра}) = 400 / 310.3 = \mathbf{1.29 \text{ г/мл (2 балла)}}$$

$$M(\text{X}) = m(\text{X}) / n(\text{X}) = 180 / 1.837 = \mathbf{98 \text{ г/моль (2 балла)}}$$

Так как раствор X имеет кислую реакцию, логично предположить, что X – это кислота. Так как z равен $C_{\text{н}}(\text{X}) / C(\text{X}) = 17.76 / 5.92 = 3$, следовательно,

кислота трехосновная. Трехосновная кислота с молярной массой 98 г/моль – фосфорная, H_3PO_4 (2 балла).

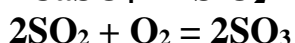
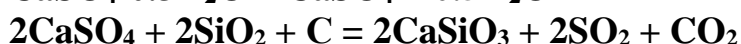
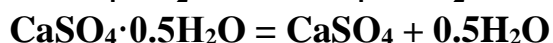
Всего максимум 21 балл.

Задание 2.

1. **X**, **Y** и **Z** – сульфатные или сульфидные минералы, так как их можно использовать для получения серной кислоты. Поскольку практически любой синтез серной кислоты включает окисление SO_2 до SO_3 , предположим, что **H** – SO_3 (2 балла), **Q** – SO_2 (2 балла). Смесь, содержащая 1 часть **R** и 2 части SO_2 , имеет среднюю молярную массу около $29 \cdot 2 \approx 58$ г/моль. Так как $58 \approx 2/3 \cdot 64 + 1/3 \cdot M(\text{R})$, $M(\text{R}) \approx 46$ г/моль, причем реальная молярная масса несколько меньше этой величины. Поиск среди газов с близкими молярными массами наводит на CO_2 , который может образоваться при восстановлении чего-либо углеродом – это простое вещество, обозначенное в задаче буквой **U** (**U** – **C**, 2 балла). Основной компонент песка – SiO_2 – **S** (2 балла).

Учитывая, что разложение минералов **X** и **Y** протекает обратимо и при небольших температурах, разумно предположить, что они являются гидратами. В ходе превращения **X** в **Z** потеря массы составляет 20.9 %. Предполагая, что в ходе разложения выделяется 1 молекула воды, получим $M(\text{X}) = 18/0.209 = 86$ г/моль, $M(\text{Z}) = 68$ г/моль. Так как в ходе обработки **Z** используется восстановитель, эта соль не может быть сульфидом и должна быть сульфатом. Подобрать сульфат с такой молярной массой невозможно, поэтому рассмотрим вариант с двумя молекулами воды. В этом случае $M(\text{X}) = 172$ г/моль, $M(\text{Z}) = 136$ г/моль. Последнее число соответствует молярной массе CaSO_4 – малорастворимому сульфату (минерал ангидрит) (**Z** – CaSO_4 , 2 балла). Тогда **X** – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2 балла), а расчёт по потере массы даёт для **Y** формулу $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (2 балла) (алебастр).

2. Уравнения реакций (по 2 балла за уравнение):

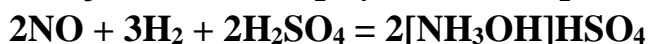
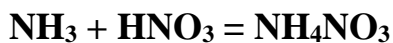
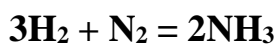
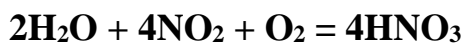
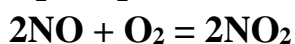
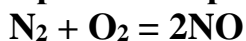


Всего максимум 26 баллов

Задание 3.

1. **X** – азот **N**. **I** – N_2 , **II** – NO , **III** – NH_3 , **IV** – NO_2 , **V** – HNO_3 , **VI** – N_2H_4 , **VII*** – NH_4NO_3 , **VII** – N_2O , **VIII** – $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{HSO}_4$ (допускается запись, не отражающая строение), **IX** – N_2O_3 . (по 1 баллу за элемент и каждое вещество)

Уравнения реакций (по 1 баллу за уравнение):



2. В соединении VII* степени окисления азота в ионе аммония и нитрат-ионе равны **-3 и +5**, соответственно; можно также считать, что средняя степень окисления равна **+1 (1 балл за любой из двух вариантов ответа)**.

3. Степени окисления серы и хрома в указанных соединения равны **+6 (по 1 баллу)**. Формальное рассмотрение (при допущении, что с.о. кислорода -2) даёт степени окисления **+7 и +10**, соответственно. Такая ситуация объясняется тем, что в обоих соединениях **часть атомов кислорода пероксидная и имеет с.о. -1 (1 балл)**.

Всего максимум 24 баллов

Задание 4.

1. Общая формула оксидов – M_2O_n . Выразим массовую долю кислорода через n :

$$\omega(\text{O}) = \frac{16n}{2M + 16n} = 0.186$$

Решением которого будет $M = 35n$. При $n = 2$ молярная масса близка к массе галлия, однако для него нехарактерна степень окисления +2. При $n = 4$ молярная масса соответствует церию, который действительно образует оксид в с.о. +4 и, как следует из приведённых уравнений, также имеет оксид Ce_2O_3 (Y). Тогда **M – Ce (2 балла), X – CeO₂ (2 балла), Y – Ce₂O₃ (2 балла)**.

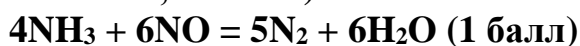
2. Если умножить коэффициенты в первой реакции на +2, а затем сложить её со второй реакцией, то соединения X и Y сократятся и останется уравнение вида: **2CO + O₂ = 2CO₂ (1 балл)**

Для получения её теплового эффекта необходимо повторить те же действия с теплотами первой и второй реакций:

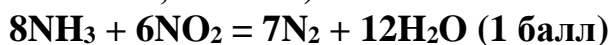
$Q = -85.4 \cdot 2 + 736.8 = 566$ кДж/моль; на 1 моль CO эффект составит 283 кДж (2 балла)

3. **2NH₃ + 3N₂O = 4N₂ + 3H₂O (1 балл)**

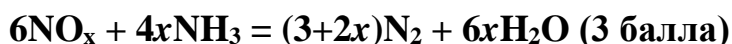
$Q_1 = 3 \cdot 241.8 - 2 \cdot 46.2 - 3 \cdot (-82.0) = 879.0$ кДж/моль (**439.5 кДж на моль аммиака, 2 балла**)



$Q_2 = 6 \cdot 241.8 - 4 \cdot 46.2 - 6 \cdot (-90.2) = 1807.2$ кДж/моль (**451.8 кДж на моль аммиака, 2 балла**)



$Q_3 = 12 \cdot 241.8 - 8 \cdot 46.2 - 6 \cdot (-33.5) = 2733.0$ кДж/моль (**341.6 кДж на моль аммиака, 2 балла**)



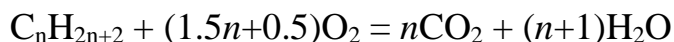
4. NO_x можно представить как смесь $(2-x)\text{NO}$ и $(x-1)\text{NO}_2$, где $(2-x)$ и $(x-1)$ – мольные доли газов в смеси. Тепловой эффект на 1 моль NO равен 301.2 кДж, а на 1 моль NO_2 455.5 кДж. Тогда эффект на 1 моль NO_x будет равен $301.2(2-x) + 455.5(x-1) = (146.9 + 154.3x)$ кДж на моль NO_x . Для приведённой выше реакции он составит $6 \cdot (146.9 + 154.3x) = \mathbf{881.4 + 925.8x}$ кДж (**3 балла**).

Всего максимум 22 балла

10 класс

Задание 1.

1. Как алканы, так и их смеси могут быть описаны общей формулой C_nH_{2n+2} , где для смесей n может принимать дробное значение. Уравнение реакции сгорания имеет вид:



Тогда масса полученного CO_2 равна $44n$, а масса воды $18(n+1)$. Если масса воды вдвое меньше массы углекислого газа, то $22n = 18(n+1)$, что даёт $n = 4.5$. Тогда смесь состоит из **бутана ($n = 4$) (2 балла)** и **пентана ($n = 5$) (2 балла)**, а их мольные доли равны по **0.5 (по 1 баллу за каждую мольную долю)**. Масса 1 моль смеси складывается из масс 0.5 моль бутана (29 г) и 0.5 моль пентана (36 г) и равна 65 г. Массовые доли веществ равны $29/65 = 0.446$ (1 балл) и $36/65 = 0.554$ (1 балл), соответственно.

2. Найдём параметры линейной зависимости теплоты сгорания от числа атомов углерода, решив систему уравнений вида:

$$Q_2 = a \cdot 2 + b = 1560$$

$$Q_3 = a \cdot 3 + b = 2220$$

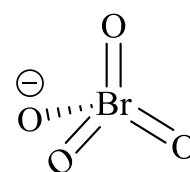
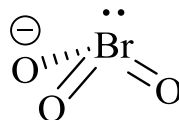
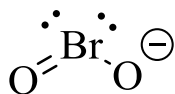
Откуда $a = 660$, $b = 240$.

Тогда для $n = 4.5$ теплота сгорания равна $240 + 660 \cdot 4.5 = 3210$ кДж/моль (4 балла).

Всего максимум 12 баллов.

Задание 2.

1.

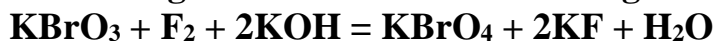
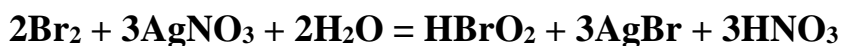


линейный угловой пирамидальный тетраэдрический
(по 0.5 баллу за каждую структуру с верной геометрией)

2. I – BrO_3^- (1 балл), II – BrO^- (1 балл), III – BrO_2^- (1 балл), IV – BrO_4^- (1 балл).

Уравнения реакций (по 1 баллу)





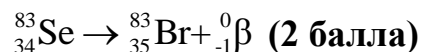
*допустима запись анодного процесса $\text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O} - 2e^- = \text{BrO}_4^- + 2\text{H}^+$

3. Кристаллогидрат натриевой соли II имеет формулу $\text{NaBrO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Массовая доля кислорода в нём составляет:

$$\omega(\text{O}) = \frac{16 + 16n}{23 + 80 + 16 + 18n} = 0.459$$

Откуда $n = 5$. Тогда соль имеет формулу **$\text{NaBrO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1 балл)**

4. Анион X может быть образован только селеном. Проверка по массовой доле показывает, что речь идёт о $^{83}\text{SeO}_4^{2-}$. Чтобы селен превратился в бром, должен произойти бета-распад:



Всего максимум 17 баллов.

Задание 3.

1. При поглощении газа А раствором известковой воды, т.е. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, выпадает осадок массой 55.5 г. Так как газ А был получен при окислении X кислотным раствором перманганата калия, вероятно, в начальном соединении содержался (-ись) ненасыщенный (-ые) фрагмент (-ы). Предположим, что продуктом окисления является углекислый газ, который образует с известковой водой нерастворимый карбонат кальция:

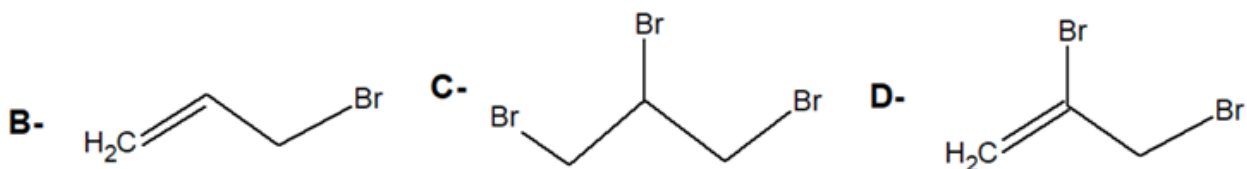


Тогда количество вещества углекислого газа $55.5/100 = 0.555$ моль. Так как углекислый газ единственный продукт окисления X, исходное вещество содержит либо только водород и углерод, либо водород, углерод и кислород, т.е. общая формула соединения X C_nH_m или $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_y$. Так как в X содержится n атомов углерода, то углекислого газа будет в n раз больше, следовательно, отношение молей веществ X и А в уравнении реакции 1 равно n .

Рассчитаем молярную массу X, исходя из его массы, умноженной на неизвестное число углеродов n и делённой на количества вещества углекислого газа $M(\text{X}) = 7.4 \cdot n / 0.555$. При подборе n целочисленное значение молярной массы 40 г/моль достигается при $n = 3$, тогда формула X – C_3H_4 . Так как при окислении образуется только углекислый газ, исходным веществом является аллен, **$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ (2 балла)**. Для случая с атомом кислорода в составе соединения X реального решения нет.



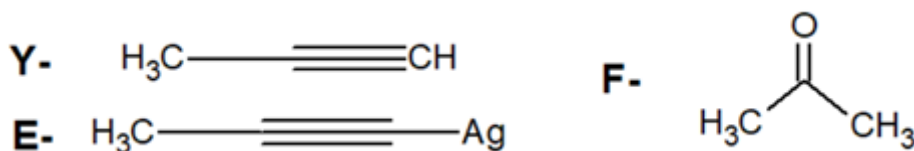
2. За каждую верную структуру вещества 1 балл



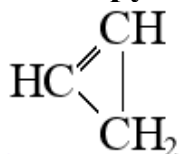
Рассчитаем суммарный выход реакции $\eta = 0.83 \cdot 0.97 \cdot 0.91 \cdot 0.60 = 0.44$. Количество вещества аллена, образующегося в результате реакций составит 0.185 моль, следовательно, исходное количество вещества пропена $0.185/0.44 = 0.42$ моль или $0.42 \cdot 42 = 17.64$ г (2 балла)

3. Так как Y изомер X, его брутто-формула C_3H_4 . Полученный изомер вступает в реакцию с реактивом Толленса и в реакцию Кучерова, что говорит о наличии в структуре вещества Y тройной связи. Под это описание подходит одно возможное вещество – пропин (Y) (2 балла).

За каждую верную структуру 1 балл



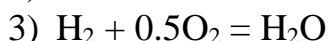
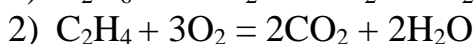
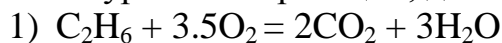
4. Для соединения с брутто-формулой C_3H_4 степень ненасыщенности равна 2. Одна степень ненасыщенности достигается наличием в структуре либо двойной связи, либо цикла. Последний возможный изомер содержит в себе цикл и двойную связь. Таким образом, пропину и аллену изомерно одно вещество – циклопропен: (2 балла за структуру)



Всего максимум 16 баллов.

Задание 4.

1. Запишем уравнения реакций, для которых приведены данные в условии:



Реакция дегидрирования $C_2H_6 = H_2 + C_2H_4$ может быть получена комбинированием реакций 1-3. Для этого из уравнения реакции 1 вычтем уравнения реакций 2 и 3. То же будет справедливо для термодинамических функций реакции:

Тогда $\Delta H_{\text{дегидр}} = \Delta H_{\text{сгор 1}} - \Delta H_{\text{сгор 2}} - \Delta H_{\text{сгор 3}} = -1559.7 + 1410.9 + 285.8 = 137$ кДж моль⁻¹ (2 балла)

Таким же образом $\Delta S_{\text{дегидр}} = \Delta S_{\text{сгор 1}} - \Delta S_{\text{сгор 2}} - \Delta S_{\text{сгор 3}} = 120.5$ Дж моль⁻¹ К⁻¹ (2 балла)

2. Условие самопроизвольного протекания реакции при стандартных давлениях участников реакции – равенство нулю стандартной энергии Гиббса.

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

Откуда искомая температура $T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = 137000 / 120.5 = 1137 \text{ К}$ (2 балла)

3. Используя приведённые в условии формулы для стандартной энергии Гиббса, получим равенство:

$$-RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

или

$$K = \exp\left(\frac{\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ}{-RT}\right) = \exp\left(\frac{137000 - 1300 \cdot 120.5}{-8.314 \cdot 1300}\right) = 6.17 \text{ (3 балла)}$$

Запишем выражение для константы равновесия:

$$K = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{C}_2\text{H}_6}}$$

Изначально давление этана в сосуде составляло 5 бар. Если в результате реакции давление этана снизилось на x и составило $(5-x)$, а давления продуктов составили величину x , то верно следующее:

$$K = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{C}_2\text{H}_6}} = \frac{x \cdot x}{5 - x} = 6.17$$

Решение данного уравнения даёт $x = 3.27$ (второй корень лишён физического смысла).

Количество полученного этилена может быть вычислено с использованием уравнения идеального газа:

$$n_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot V}{RT} = \frac{3.27 \cdot 1}{8.314 \cdot 1300} = 3.03 \cdot 10^{-2} \text{ моль (3 балла)}$$

После удаления этилена система содержит 3.27 бар водорода и 1.73 этана. Если в ходе протекания реакции дегидрирования давление этана снизится на y , то его парциальное давление составит $(1.73-y)$, парциальное давления водорода составит $(3.27+y)$, а парциальное давление этилена будет равно y . Тогда:

$$K = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{C}_2\text{H}_6}} = \frac{y \cdot (3.27 + y)}{1.73 - y} = 6.17$$

Откуда $y = 1.02$ бар.

4.

$$n_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot V}{RT} = \frac{1.02 \cdot 1}{8.314 \cdot 1300} = 9.44 \cdot 10^{-3} \text{ моль (3 балла)}$$

Всего максимум 15 баллов.

11 класс

Задание 1.

1. Практически дословно приведена цитата из справочника В. А. Филова «Неорганические соединения элементов V-VIII групп» серии «Вредные химические вещества»:

Физические и химические свойства. Металлоид. Существует в нескольких аллотропных модификациях, из которых наиболее устойчива в обычных условиях α -форма — так называемый металлический или серый М. При быстрой конденсации паров М. на поверхности, охлаждаемой жидким воздухом, образуется желтый М. (γ -форма). Известны аморфные формы β и δ , переходящие в α -форму при температурах выше 270 °С. В соединениях проявляет степени окисления +5, +3 и -3. Измельченный М. сгорает ярким голубоватым пламенем с выделением белого дыма оксида М.(III). См. также приложение.

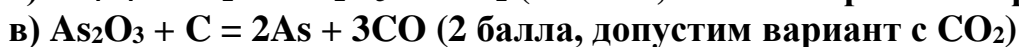
Из степеней окисления следует, что элемент относится к 15 группе. Сразу можно исключить азот (неметалл, газ, не горит) и фосфор (неметалл, наиболее устойчив красный фосфор, горит до оксида (V)). Висмут является металлом. Сурьма исключается из грамматических соображений (название элемента – мужского рода). Остаётся мышьяк – As. На него так же намекает буква М.

Итак, М. - As, мышьяк (2 балла за символ, 1 балл за название)

2. Оксид - As₂O₃ (1 балл)

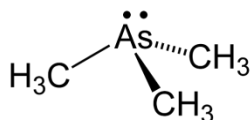


3. Отношение масс показывает, что с серой мышьяк реагирует 1 к 1 по молям: $(75/2.3) : (32/1) \approx 1 : 1$. Чтобы отразить строение сульфида, корректно использовать формулу As₄S₄:



4. Молярная масса вещества приблизительно равна $29 \cdot 2.7 \approx 78$ г/моль, что соответствует арсину AsH₃ (1 балл).

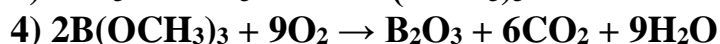
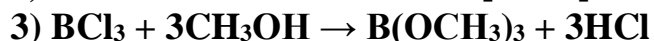
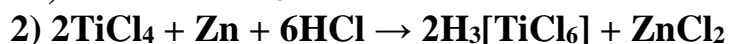
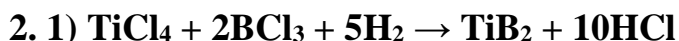
5. $120 \cdot (1 - 0.0756) - 75 = 36$ г/моль. Из соображений о валентности и оси симметрии можно сделать вывод о четырёхвалентном элементе с M = 12. Это углерод. Формула – AsC₃H₉, либо As(CH₃)₃ (2 балла), структура ниже (2 балла). Допустимо плоское изображение, допустимо раскрывать или не раскрывать CH₃, допустимо не указывать НЭП. За иные изомеры триметиларсина – 1 балл.



Всего максимум 16 баллов.

Задание 2.

1. Для определения элементов, входящих в состав веществ А-С, стоит обратить внимание на описание их химических свойств. По условию, вещество А – жидкое соединение переходного металла, которое при восстановлении цинком в соляной кислоте дает фиолетовое окрашивание. Такое описание указывает на то, что А – TiCl_4 (1 балл), хлорид титана(IV), восстанавливающийся до фиолетового $\text{H}_3[\text{TiCl}_6]$ (допустимо TiCl_3) (D) (1 балл). К тому же многие соединения титана с неметаллами известны своими исключительными свойствами (например, высокой прочностью). Описанные далее превращения с веществом В являются качественной реакцией на бор: триалкилбораты $\text{B}(\text{OR})_3$, получаемые по реакции со спиртом ROH , при небольшом нагревании улетают из раствора и сгорают на воздухе характерным зеленым пламенем. Так как В имеет общий элемент с А, то В – BCl_3 (1 балл), Е – $\text{B}(\text{OMe})_3$ (1 балл). Значит, вещество Х – борид титана, который можно получить совместным восстановлением хлоридов титана и бора газом С. Информация о том, что он сгорает в кислороде с «хлопком», однозначно дает понять, что С – H_2 (1 балл). Состав вещества Х можно установить по массовой доле бора в нем: Х – TiB_2 (1 балл).



(по 1 баллу за уравнение)

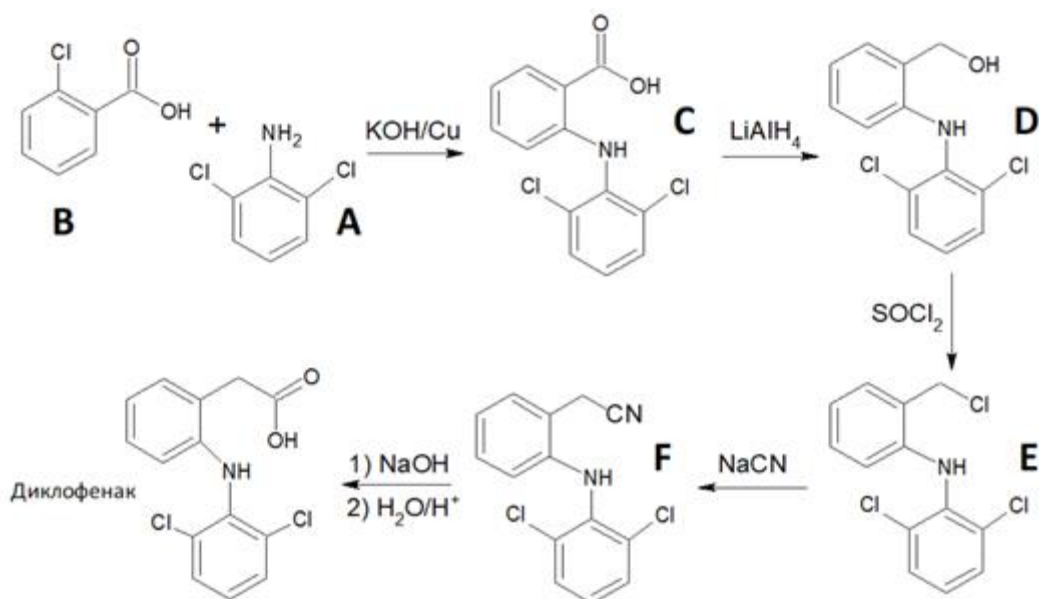
3. А, В и С вступают в реакцию синтеза Х в соотношении 1:2:5. Если предположить, что наиболее оптимально подавать реагенты в стехиометрическом соотношении, то скорость подачи для А будет равняться $800:5 = 160 \text{ мл мин}^{-1}$ (1 балл), а для В - $160 \cdot 2 = 320 \text{ мл мин}^{-1}$ (1 балл).

4. Согласно стехиометрии, количество образующегося TiB_2 равняется количеству подаваемого TiCl_4 . Количество TiCl_4 , подаваемое за минуту, равно $n = 0.16:22.4 = 7.1 \cdot 10^{-3}$ моль. Следовательно, теоретическая масса TiB_2 , нанесенная за 2 часа, будет равняться $m = 7.1 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 60 \cdot (47.87 + 10.81 \cdot 2) = 59.21$ г. С учётом выхода величина будет вдвое меньше, то есть 29.6 г. Объем этого покрытия равен $m:\rho = 29.6:4.52 = 6.55 \text{ см}^3$. Тогда можно определить площадь покрытия, поделив объем на толщину слоя: $6.55:(20 \cdot 10^{-4}) = 3275 \text{ см}^2$ (3 балла).

Всего максимум 16 баллов.

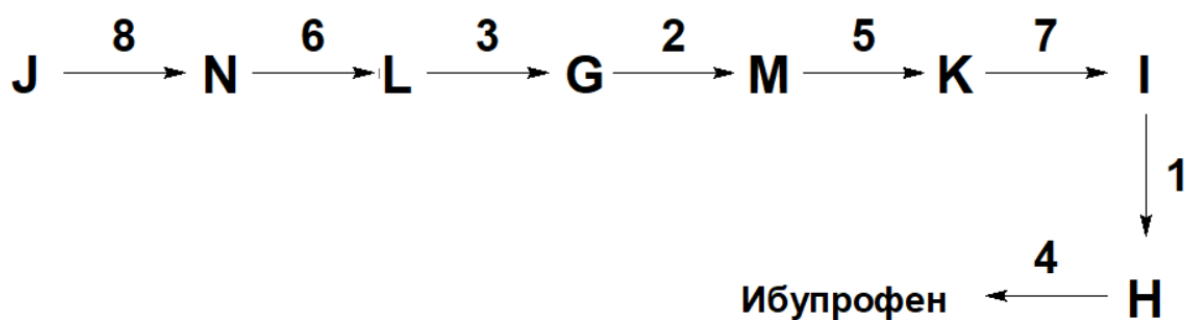
Задание 3.

1.



За каждую верную структуру 2 балла

2.



За каждый верный сегмент «исходное вещество – реагент - продукт» - 1 балл.

Всего максимум 20 баллов

Задание 4.

Изменение энтальпии может быть найдено с использованием следствия из закона Гесса:

$$\Delta_r H^\circ(\text{мета} - \text{орто}) = 19.1 - 17.3 = \mathbf{1.8 \text{ кДж моль}^{-1}} \text{ (2 балла)}.$$

Разница в энтальпиях сгорания изомеров равна по модулю, но обратна по знаку разнице в их энтальпиях образования.

$$\text{Тогда } \Delta_{\text{сгор}} H^\circ(\text{м-ксилол}) = -4310.3 - 17.3 + 19.1 = \mathbf{-4308.5 \text{ кДж моль}^{-1}} \text{ (2 балла);}$$
$$\Delta_{\text{сгор}} H^\circ(\text{м-ксилол}) = -4310.3 - 18.0 + 19.1 = \mathbf{-4309.2 \text{ кДж моль}^{-1}} \text{ (2 балла)}.$$

$$\Delta_r S^\circ(\text{мета} - \text{орто}) = 353.8 - 358.5 = \mathbf{-4.7 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}} \text{ (2 балла)}.$$

$$K(500 \text{ К}) = \exp[-(1800 - (-4.7) \cdot 500)/(8.314 \cdot 500)] = \mathbf{0.368} \text{ (2 балла)}$$

Поскольку все реакции относятся к реакциям изомеризации, для ответа на вопрос 4 достаточно сравнить энергии Гиббса изомеров.

$$\Delta_r G^\circ(\text{мета} - \text{орто}) = 1800 + 4.7 \cdot 500 = 4150 \text{ Дж моль}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ(\text{мета} - \text{пара}) = (18000 - 17300) - (352.2 - 358.5) \cdot 500 = 3850 \text{ Дж моль}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ(\text{орто} - \text{пара}) = 3850 - (4150) = -300 \text{ Дж моль}^{-1}$$

Сопоставляя относительную стабильность изомеров, получаем, что наименьшую энергию Гиббса будет иметь **мета-изомер**. Следовательно, его содержание в смеси будет наибольшим (5 баллов за верный ответ с обоснованием расчётом, 0 баллов за ответ без обоснования). Альтернативным решением является вычисление констант равновесий процессов.

Всего максимум 15 баллов