

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

**Муниципальный этап Всероссийской олимпиады
школьников по химии 2025–2026 гг.
Решения**

Авторы задач: Болматенков Д.Н., Хасаншина Л.И., Ромашова А.М., Мустафин И.И., Зыков С.И., Нуритдинов М.М., 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 67 баллов, в 9 классе 77 баллов, в 10 классе 69 баллов, в 11 классе 72 балла.

8 класс

Задание 1.

1. Последовательно рассчитаем количество гран в 1 аптекарском фунте:

$$N(\text{унций}) = 12$$

$$N(\text{драхм}) = 12 \cdot 8 = 96$$

$$N(\text{скрупул}) = 96 \cdot 3 = 288$$

$$N(\text{гранов}) = 288 \cdot 20 = \mathbf{5760 \text{ (1 балл)}}$$

2. Массу 1 грана можно найти по пропорции:

$$\text{грана}) = (1 \cdot 358.3) / 5760 = \mathbf{0.062 \text{ г (1 балл)}}$$

3. Расчет содержания эфирного масла в порошке:

$$\text{травы}) = m(\text{порошка}) \cdot \omega(\text{травы}) = 20 \cdot 0.4 = 8 \text{ гран}$$

$$\text{эфирного масла}) = m(\text{травы}) \cdot \omega(\text{эфирного масла}) = 8 \cdot 3 \cdot 10^{-2} = 0.24 \text{ гран}$$

$$\text{цветов}) = m(\text{порошка}) \cdot \omega(\text{цветов}) = 20 \cdot 0.6 = 12 \text{ гран}$$

$$\text{эфирного масла}) = m(\text{цветов}) \cdot \omega(\text{эфирного масла}) = 12 \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 0.6 \text{ гран}$$

$$\text{эфирного масла в порошке}) = 0.24 + 0.6 = 0.84 \text{ гран} = 0.052 \text{ г} = \mathbf{52 \text{ мг (2 балла)}}$$

В порции сока:

$$\text{сока}) = 2 \text{ унции} = 1/6 \text{ аптекарского фунта} = (1/6) \cdot 358.3 = 59.72 \text{ г}$$

$$\text{эфирного масла}) = m(\text{сока}) \cdot \omega(\text{эфирного масла}) = 59.72 \cdot 10^{-2} = 0.572 \text{ г} = \mathbf{572 \text{ мг (2 балла)}}$$

В наливке на основе травы:

$$\text{драхмы}) = 1/96 \text{ аптекарского фунта} = 358.3/96 = 3.732 \text{ г}$$

$$\text{эфирного масла}) = m(\text{травы}) \cdot \omega(\text{эфирного масла}) = 3.732 \cdot 3 \cdot 10^{-2} = 0.112 \text{ г} = \mathbf{112 \text{ мг (2 балла)}}$$

В наливке на основе цветов:

$$\text{эфирного масла}) = m(\text{цветов}) \cdot \omega(\text{эфирного масла}) = 3.732 \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 0.187 = \mathbf{187 \text{ мг (2 балла)}}$$

Порошок	Сок	Наливка на основе травы	Наливка на основе цветов
52 мг	60 мг	112 мг	187 мг

4. Выразим отношение массы меди к молярной массе соединения в общем виде:

$$\frac{M(\text{Cu})}{M(\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O})} = \frac{65}{64 + 32 + 64 + 18n} = 0.255$$

Решение данного уравнения даёт $n = 5$. Формула вещества $\mathbf{CuSO_4 \cdot 5H_2O \text{ (2 балла)}}$

золотника) = 1/84 аптекарского фунта = 358.3/84 = 4.265 г

C₁₂H₂₂O₁₁ в одном порошке) = $\frac{1}{2} \cdot m(\text{золотника})/4 = 4.265/8 = 0.533$ г

C₁₂H₂₂O₁₁) = $m \cdot N_a / M = 0.533 \cdot 6 \cdot 10^{23} / 342 = 9.4 \cdot 10^{20}$ (2 балла)

С

$\omega(\text{Cu в CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = M(\text{Cu})/M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 64/250 = 0.256$

~~$m(\text{Cu в CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 3000/250 = 0.047$ г~~

порошка) = $m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) + m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0.533 + 0.047 = 0.580$ г

$\omega(\text{Cu в порошке}) = m(\text{Cu})/m(\text{порошка}) \cdot 100\% = 0.047/0.58 \cdot 100 = 8.1\%$ (2 балла)

O в CuSO₄·5H₂O) + $m(\text{O в C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})$

$\omega(\text{O в CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = N(\text{O}) \cdot M(\text{O})/M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = (4 \cdot 16 + 5 \cdot 16)/250 = 0.576$

$\omega(\text{O в C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = N(\text{O}) \cdot M(\text{O})/M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 11 \cdot 16/342 = 0.515$

O в CuSO₄·5H₂O) = $m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot \omega(\text{O}) = 0.047 \cdot 0.576 = 0.027$ г

O в C₁₂H₂₂O₁₁) = $m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) \cdot \omega(\text{O}) = 0.533 \cdot 0.515 = 0.274$ г

0.301 г

$\omega(\text{O}) = 0.301/0.58 \cdot 100 = 51.9\%$ (2 балла)

Всего максимум 18 баллов

Задание 2.

1. Степени окисления кислорода и водорода равны –2 и +1 соответственно. Тогда, обозначив степень окисления серы как x , для H₂SO₄ можно записать уравнение:

$$2 \cdot (+1) + x + 4 \cdot (-2) = 0$$

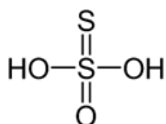
$$x = 2 \cdot 4 - 2 \cdot 1 = +6$$

Аналогично находятся степени окисления серы и хлора в оставшихся соединениях

H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₃	H ₂ S	H ₂ S ₂ O ₃	KClO ₃	Ca(ClO) ₂	NaClO ₄	Al(ClO ₂) ₃
+6	+4	–2	+2	+5	+1	+7	+3

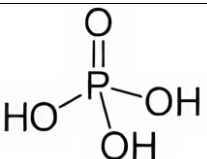
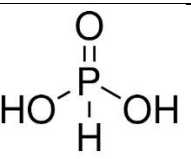
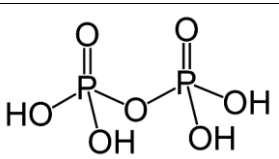
(каждая степень окисления по 0.5 балла)

Структурная формула тиосерной кислоты (1 балл):



В данном соединении сера проявляет валентности 2 и 6 (по 0.5 балла)

3. Структурные формулы кислот (по 1 баллу):

H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₃	H ₄ P ₂ O ₇
		

. Связь Р–Н слабополярная, поэтому она не будет отщепляться при диссоциации и замещаться на атомы металлов. Таким образом, основность кислот – количество связей О–Н **(по 1 баллу)**

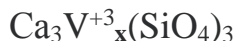
- 3
- 2
- 4

. Для каждого вещества составляется уравнение, аналогичное п.1, за х обозначается неизвестный индекс:



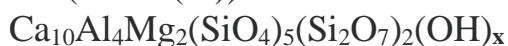
$$2 \cdot (+3) + 1 \cdot (+4) + 4 \cdot (-2) + x \cdot (-1) = 0$$

$$x = 6 + 4 - 8 = 2$$



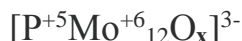
$$3 \cdot (+2) + x \cdot (+3) + 3 \cdot (1 \cdot (+4) + 4 \cdot (-2)) = 0$$

$$x = (-6 - 3 \cdot (-4)) / 3 = 2$$



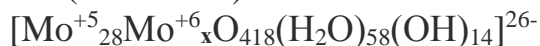
$$10 \cdot (+2) + 4 \cdot (+3) + 2 \cdot (+2) + 5 \cdot (1 \cdot (+4) + 4 \cdot (-2)) + 2 \cdot (2 \cdot (+4) + 7 \cdot (-2)) + x \cdot (-1) = 0$$

$$x = 20 + 12 + 4 - 5 \cdot 4 - 2 \cdot 6 = 4$$



$$1 \cdot (+5) + 12 \cdot (+6) + x \cdot (-2) = -3$$

$$x = (5 + 72 + 3) / 2 = 40$$



$$5 + x \cdot (+6) + 418 \cdot (-2) + 14 \cdot (-1) = -26$$

$$x = (-26 - 140 + 836 + 14) / 6 = 114$$

$\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{F}_x$	$\text{Ca}_3\text{V}^{+3}_x(\text{SiO}_4)_3$	$[\text{P}^{+5}\text{Mo}^{+6}_{12}\text{O}_x]^{3-}$
2	2	40
$\text{Ca}_{10}\text{Al}_4\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{OH})_x$	$[\text{Mo}^{+5}_{28}\text{Mo}^{+6}_x\text{O}_{418}(\text{H}_2\text{O})_{58}(\text{OH})_{14}]^{26-}$	
4	114	

(по 1 баллу)

Всего максимум 17 баллов

Задание 3.

1. Массу В вычислим исходя из закона сохранения массы:

$$m(\text{A}) + m(\text{B}) = m(\text{C}) + m(\text{D})$$

$$m(\text{B}) = 1067 + 665.4 - 1000 = \mathbf{732.4 \text{ кг (1 балл)}}.$$

Поскольку D и В – газы, их объёмы будут соотноситься так же, как стехиометрические коэффициенты, то есть объём D будет составлять 8/11 от объёма В, или $513.4 \cdot 8/11 = \mathbf{373.4 \text{ м}^3 \text{ (2 балла)}}$.

2. Для газов В и D известны и масса, и объём. Последний позволяет найти количество вещества:

$$V) = 513.4/22.4 = 22.92 \text{ кмоль}$$

$$D) = 373.4/22.4 = 16.67 \text{ кмоль}$$

Знание количества вещества и массы позволяет вычислить молярные массы:

$$V) = 732.4/22.92 = 32 \text{ г/моль}$$

$$D) = 1067/16.67 = 64 \text{ г/моль}$$

Хотя существует несколько газов с молярной массой 32 г/моль, наиболее разумный вариант для В с учётом контекста задачи – кислород **O₂ (1 балл)**. Тогда D – вероятнее всего, оксид. Среди газообразных оксидов молярной массой 64 обладает **SO₂ (1 балл)**. Речь идёт об обжиге сульфидного минерала.

Количество вещества А вдвое меньше, чем D, то есть 8.34 кмоль.

г/моль

Одна формульная единица А содержит два атома серы (64 г/моль). За их вычетом получаем остаток 56 г/моль, соответствующий железу. Формула А –

Тогда С – оксид железа. Исходя из молярной массы или вида уравнения реакции, можно получить, что это **Fe₂O₃ (1 балл)**.

используют для получения серной кислоты **Е - H₂SO₄ (2 балла)**. Широкодоступное жидкое вещество **Г – H₂O (1 балл)**. На промежуточной стадии образуется триоксид серы **Ф – SO₃ (1 балл)**.



4. Вместо чистого кислорода при обжиге можно использовать его естественную смесь с азотом (**Н – N₂ (1 балл)**) – **воздух (1 балл)**. Объёмное содержание кислорода в воздухе составляет 21 %, поэтому объём воздуха составит $513.4/0.21 = 2445 \text{ м}^3$ **(2 балла)**.

Всего максимум 18 баллов

Задание 4.

Z

n

φ (2 балла)

$$\pi \cdot 20^3 = 33510 \text{ см}^3 = 33.5 \text{ л} \quad (2 \text{ балла})$$

моль

97.5 г (2 балла)

$$) = 1.5 \cdot 98 = 147 \text{ г}$$

$$\rho(\text{p-ра H}_2\text{SO}_4) = 147/0.1 = 1470 \text{ г}$$

$$V(\text{p-ра H}_2\text{SO}_4) = 1470/1.066 = 1379 \text{ мл} \quad (2 \text{ балла})$$

На шарик действует выталкивающая сила, равная $\rho g V$, где ρ – плотность среды (воздуха), равная $29/22.4 = 1.29$ г/л = 1.29 кг/м³. Величина силы равна: тяжести $F = mg$, где m – полная масса шарика с грузом, откуда $m = 0.424/9.8 = 0.043$ кг = 43 г. За вычетом 3 г H₂ и 3 г оболочки на груз останется **$m = 37$ г (4 балла)**.

Давление должно измениться на $(0.3 - 0.03) = 0.27$ атм = 205.2 мм рт. ст. Такое изменение соответствует высоте $205.2 \cdot 11 = 2257$ м **(2 балла)**

Всего максимум 14 баллов

9 класс

Задание 1.

1. Широкая распространённость минералов, а также выпадение осадка в реакции с ионами серебра свидетельствует о хлоридах. **X – NaCl (галит), Y – KCl (сильвин), Z - KCl·NaCl (сильвинит) (по 1 баллу за формулу и по 1 баллу за название каждого вещества)**

2. В чистом NaCl массовые доли металла и хлорида равны 39 % и 61 %, в KCl – 52 % и 48 %. При их смешении массовая доля металлов будет снижаться, массовая доля хлора – меняться в интервале от одного крайнего значения (61 %) к другому (48 %). Поэтому массовая доля 50 % возможна для калия или хлора.

Рассмотрим случай с калием. Состав соединения с мольной долей хлорида натрия a можно записать формулой $(\text{NaCl})_a(\text{KCl})_{1-a}$, его молярная масса равна a) к 0.5, получим $a = 0.056$, состав $(\text{NaCl})_{0.056}(\text{KCl})_{0.944}$ **(2 балла)**.

В случае хлора к 0.5 необходимо приравнять дробь $35.5/(58.5a + 74.5(1-a))$, что даёт $a = 0.219$, состав $(\text{NaCl})_{0.219}(\text{KCl})_{0.781}$ **(2 балла)** (результат может незначительно отличаться при использовании более точных значений атомных масс).

3. При добавлении нитрата серебра к раствору смеси хлоридов натрия и калия выпадает осадок хлорида серебра: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$ **(1 балл)**

Количество хлорида составляет $1.00/143.5 = 0.00697$ моль. Общее количество вещества хлоридов натрия и калия тоже 0.00697 моль, а средняя молярная масса – $0.5/0.00697 = 71.7$ г/моль. Приравнявая это к $58.5a + 74.5(1-a)$, получим $a = 0.175$, состав $(\text{NaCl})_{0.175}(\text{KCl})_{0.825}$ **(2 балла)**.

4. 82 г раствора плотностью 1 г/мл отдали количество тепла, равное $82 \cdot 1.372 \cdot 4.2 = 472.5$ Дж. Удельная теплота растворения составит $-472.5/2 = -236$ Дж/г **(1 балл)**; мольная величина будет равна $-236 \cdot 74.5 = -17600$ Дж/моль **(1 балл)**

5. В случае 2 г NaCl количество вещества составит $2/58.5 = 0.0342$ моль, а количество отданной раствором теплоты – $0.0342 \cdot 5100 = 174.4$ Дж. Раствор охладится на $\Delta T = 174.4/(82 \cdot 4.2) = 0.506$ °C **(1 балл)**

6. Раствор потерял количество теплоты, равное $93.5 \cdot 1.000 \cdot 4.2 = 392.7$ Дж. Пусть растворилось x моль NaCl и y моль KCl. Тогда:

Откуда $x = 0.0498$ и $y = 0.0079$. При таком соотношении компонентов состав может быть выражен формулой $(\text{NaCl})_{0.863}(\text{KCl})_{0.137}$ **(3 балла)**.

Всего максимум 19 баллов

Задание 2.

По описанию элемента (указание на происхождение название, близость свойств к свойствам алюминия) можно установить, что **X** – **Ga**. Однако можно рассчитать молярную массу **X** через соединение **X₈**. Поскольку **X₈** относится к квасцам и образуется при добавлении к **X₇** сульфата аммония, можно предположить, что **X₈** имеет формулу $(\text{NH}_4)\text{X}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Зная массовую долю **X** в квасцах, можно составить следующее уравнение:

$$\omega(\text{X}) = 0.1411 = \frac{M(\text{X})}{M(\text{X}) + 14 + 4 + 96 \cdot 2 + 12 \cdot 18}$$

Решение данного уравнения дает нам $M(\text{X}) \approx 70 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$, что соответствует **Ga** (1 балл).

Формулы веществ (по 1 баллу за формулу):

X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅
GaCl ₃ ·6H ₂ O	GaCl ₃	Ga ₂ H ₆ *	Na[Ga(OH) ₄]	Ga(OH) ₃
X ₆	X ₇	X ₈		X ₉
Ga ₂ O ₃	Ga ₂ (SO ₄) ₃	(NH ₄)Ga(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O		Ga ₂ O

* за формулу GaH₃ - 0.5 балла

Уравнения реакций:

- 1) $2\text{Ga} + 6\text{HCl} + 12\text{H}_2\text{O} = 2\text{GaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2$
 - 2) $\text{GaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{SOCl}_2 = \text{GaCl}_3 + 6\text{SO}_2 + 12\text{HCl}$
 - 3) $2\text{Ga} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{GaCl}_3$
 - 4) $4\text{GaCl}_3 + 3\text{LiAlH}_4 = 2\text{Ga}_2\text{H}_6 + 3\text{LiCl} + 3\text{AlCl}_3$ (вариант с 4GaH₃ оценивается полным баллом)
 - 5) $2\text{Ga} + 2\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2$
 - 6) $\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4] + \text{CO}_2 = \text{NaHCO}_3 + \text{Ga}(\text{OH})_3$
 - 7) $2\text{Ga}(\text{OH})_3 = \text{Ga}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
 - 8) $4\text{Ga} + 3\text{O}_2 = 2\text{Ga}_2\text{O}_3$
 - 9) $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
 - 10) $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 4\text{Ga} = 3\text{Ga}_2\text{O}$
 - 11) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O} = 2(\text{NH}_4)\text{Ga}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
- (по 1 баллу за уравнение)

Всего максимум 21 балл

Задание 3.

Если считать разложение полным, то масса продуктов разложения X равна массе исходной соли, то есть 1 г, а объём – объёму сосуда. Тогда плотность вещества в сосуде составит 1 г / 1 л = **1 г/л (2 балла)**. Количество вещества рассчитаем по уравнению Менделеева-Клапейрона:

0.044 моль (2 балла)

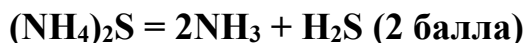
Среднюю молярную массу можно рассчитать как отношение массы газов к их количеству:

$$M_{\text{ср}} = 1/0.044 = \mathbf{22.73 \text{ г/моль (2 балла)}}$$

Разложение без образования твёрдого остатка и небольшая средняя молярная масса газов указывают на отсутствие металла в составе соли, поэтому наиболее вероятный вариант – соли аммония. Если предположить, что разложение проходит по схеме $X \rightarrow n\text{NH}_3 + Z$, где Z – газ, образующийся при разложении аниона, то средняя молярная масса продуктов разложения будет задаваться выражением:

$$M_{\text{ср}} = \frac{17n + M(Z)}{n+1}$$

$n = 1$ даёт $M(Z) = 28.5$ г/моль; подобрать газ с такой молярной массой затруднительно. $n = 2$ даёт $M(Z) = 34$ г/моль, что может соответствовать H_2S . Тогда X – $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ **(2 балла)**.



Неполное разложение X может дать гидросульфид аммония $\text{NH}_4\text{HS} - Y$ **(2 балла)**.

Количество вещества в 1 г NH_4HS составляет $n = 1/51 = 0.0196$ моль. Количество продуктов разложения – NH_3 и H_2S – вдвое больше, то есть 0.0392 моль. Эти газы должны создать давление $1162/750 \cdot 100 = 154.9$ кПа. Используя уравнение Менделеева-Клапейрона, выразим температуру: **баллов)**

Всего максимум 18 баллов

Задание 4.

$$Q_p(a) = Q_{\text{обр}}(\text{C}_3\text{H}_8) - Q_{\text{обр}}(\text{C}_3\text{H}_6) = 105 - (-53) = \mathbf{158 \text{ кДж/моль (2 балла)}}$$

$$Q_p(b) = 8E_{\text{C-H}} + 2E_{\text{C-C}} - E_{\text{H-H}} - 3E_{\text{C-C}} - 6E_{\text{C-H}} = 2E_{\text{C-H}} - E_{\text{H-H}} - E_{\text{C-C}} = 410 \cdot 2 - 350 -$$

2. Обозначим энергию искажённой связи $E_{\text{C}^*\text{-C}^*}$, получим:

E

E

$$E_{\text{C-C}} - E_{\text{H-H}} - 3E_{\text{C}^*\text{-C}^*} - 6E_{\text{C-H}} = 2E_{\text{C-H}} + 2E_{\text{C-C}} - E_{\text{H-H}} - 3E_{\text{C}^*\text{-C}^*} = 158 \text{ кДж/моль}$$

$$E_{\text{C-C}} - E_{\text{H-H}} - 158)/3 = (410 \cdot 2 + 350 \cdot 2 - 436 - 158)/3 = \mathbf{309 \text{ кДж/моль (3 балла)}}$$

$$Q_p(a) = Q_{\text{сгор}}(\text{C}_6\text{H}_6) + 3Q_{\text{сгор}}(\text{H}_2) - Q_{\text{сгор}}(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 3300 + 286 \cdot 3 - 4200 = \mathbf{-42 \text{ кДж/моль (2 балла)}}$$

$$Q_p(b) = 12E_{\text{C-H}} + 6E_{\text{C-C}} - 3E_{\text{C-C}} - 3E_{\text{C=C}} - 3E_{\text{H-H}} - 6E_{\text{C-H}} = 6E_{\text{C-H}} + 3E_{\text{C-C}} - 3E_{\text{C=C}} -$$

$$\Delta E = 372 - (-42) = \mathbf{414 \text{ кДж/моль (1 балл)}}$$

5. Запишем реакцию $2\text{C}_3\text{H}_6 = \text{C}_6\text{H}_{12}$

Теплоту этой реакции оценим по энергиям связи:

$$Q_p = 6E_{\text{C-C}} - 6E_{\text{C}^*\text{-C}^*} = (350 - 309) \cdot 6 = 246 \text{ кДж/моль}$$

С другой стороны, эту теплоту можно выразить через теплоты образования или теплоты сгорания реагентов и продуктов:

$$Q_p = Q_{\text{обр}}(\text{C}_6\text{H}_{12}) - 2Q_{\text{обр}}(\text{C}_3\text{H}_6)$$

$$Q_{\text{обр}}(\text{C}_3\text{H}_6) = -53 \text{ кДж/моль, откуда } Q_{\text{обр}}(\text{C}_6\text{H}_{12}) = \mathbf{140 \text{ кДж/моль (3 балла)}}$$

$$Q_p = 2Q_{\text{сгор}}(\text{C}_3\text{H}_6) - Q_{\text{сгор}}(\text{C}_6\text{H}_{12})$$

$$Q_{\text{сгор}}(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 4200 \text{ кДж/моль, откуда } Q_{\text{сгор}}(\text{C}_3\text{H}_6) = \mathbf{2223 \text{ кДж/моль (3 балла)}}$$

Всего максимум 19 баллов

10 класс

Задание 1.

1. Цвета соединений, ярко выраженные окислительные свойства ряда веществ и связь названия элемента с цветом позволяет предположить, что речь идёт о хrome: **X – Cr (2 балла)**.

Формулы соединений (по 1 баллу):

А	Б	В	Г
Cr	K₂CrO₄	K₂Cr₂O₇	Cr₂(SO₄)₃
Д	Е	Ж	З
K₃[Cr(OH)₆]	CrO₃	CrO₂Cl₂	CrO(O₂)₂·C₅H₅N

Состав соединения **З** можно установить расчётом. В предположении, что вещество содержит 1 атом хрома, имеем:

$$M(\text{З}) = 52/0.2464 = 211 \text{ г/моль}$$

За вычетом массы самого хрома и массы как минимум одной молекулы пиридина ($M = 79 \text{ г/моль}$) получаем остаток 80 г/моль. Этот остаток может быть получен следующими комбинациями: $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}$, $\text{S} + 3\text{O}$, $2\text{S} + \text{O}$ или 5O . Верным является последний вариант: соединение обогащено атомами кислорода за счёт реакций с пероксидом водорода и содержит в структуре пероксидные фрагменты O-O.

Название элемента происходит от греческого слова «цвет» (1 балл)

Уравнения реакций:

- 1. $\text{Cr} + 2\text{KOH} + \text{KClO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$**
- 2. $2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$**
- 3. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$**
- 4. $4\text{K}_2\text{CrO}_4 + 3\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{KOH} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 3\text{N}_2$
 $\rightarrow 2(\text{CrO}_3)_n + 2n\text{KHSO}_4 + n\text{H}_2\text{O}$ (допустимо написание CrO_3 , вариант с**

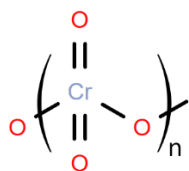
$\text{KCl} \rightarrow 2\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 6\text{KHSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ (вариант с K_2SO_4 оценивается в 0.5 балла)

- 7. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \rightarrow 2\text{CrO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$**

(каждое уравнение – 1 балл)

Хромпик или хромовая смесь (любое из названий – 1 балл)

5. В условиях, указанных в задаче, дихромат полимеризуется с образованием



(1 балл за структурную формулу)

Всего максимум 20 баллов

Задание 2.

Рассчитаем средние молярные массы газовых смесей умножением их плотностей при н.у. на молярный объём при н.у.:

Смесь	Плотность смеси (н.у.), г/л	$M_{\text{ср}}$, г/моль	Основной продукт	Побочный продукт
A + B	0.380	8.5	C	-
A + D	0.476	10.66	M	- (примеси E, W)
C + D	1.005	22.5	P	W
C + E	0.737	16.5	P	A
F + C	1.161	26.0	U	W

Небольшие величины средней молярной массы в случае первых двух смесей позволяют предположить, что там содержится водород. Предположим, что это A – общий для двух смесей компонент. При этом остаток 0.66 в средней молярной массе второй смеси позволяет сделать допущение, что её компоненты смешаны в соотношении 1 : 2 или 2 : 1. Тогда:

$M_{\text{ср}}(A + D) = 10.66 = 1/3 \cdot 2 + 2/3 \cdot M(D)$ или $2/3 \cdot 2 + 1/3 \cdot M(D)$, что даёт для подобрать газ, а второй молярной массе могут соответствовать азот N_2 , угарный газ CO, этилен C_2H_4 или диборан B_2H_6 (с грубыми округлениями). Основной продукт M – жидкий, поэтому азот можно исключить. Этилен также не даёт с водородом жидкий продукт, диборан с водородом не реагирует. Остаётся CO. Учитывая соотношение $CO + 2H_2$ и отсутствие побочных продуктов, можно прописать веществу M формулу CH_4O . Это метанол.

Вернёмся к первой смеси и обратим внимание, что газообразный продукт её взаимодействия используется в других смесях. Учитывая наличие в смеси водорода, разумно предположить, что это аммиак. Средняя молярная масса смеси N_2 и $3H_2$ равна 8.5 г/моль, что подтверждает эту гипотезу. Итак, B – N_2 , C

Четвёртая смесь содержит NH_3 и газ E. Последний, учитывая условия его получения, может содержать углерод, водород и кислород. Учитывая, что

молярная масса смеси равна 16.5, Е должен иметь молярную массу меньше этой величины. Подходит только метан CH_4 . Смесь NH_3 и CH_4 реагирует с образованием Р и выделением водорода. Продукт этой реакции должен содержать углерод, водород и азот и, как следует из вопроса 3, иметь плотность паров меньше плотности воздуха. Следовательно, его молярная масса меньше 29 г/моль. Единственный подходящий вариант – HCN . Обратим внимание, что Р также получают из смеси NH_3 и CO , содержащей кислород в элементном составе. Разумно предположить, что W – H_2O .

В пятой смеси в качестве побочного продукта образуется вода, поэтому F – кислородсодержащий газ. Предположение о составе смеси 1:1 даёт для F нереалистичную молярную массу 35 г/моль, предположение о составах 1:2 или 2:1 – 30.5 или 44 г/моль. Последняя соответствует N_2O или CO_2 . Для синтеза ценного промышленного продукта используется последний: смесь

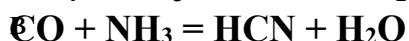
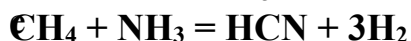
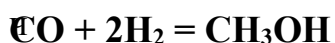
и

	A	B	C	D	E
д	H_2	N_2	NH_3	CO	CH_4
а	F	M	W	P	U
ё	CO_2	CH_3OH	H_2O	HCN	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$

По 1 баллу за формулу

Уравнения реакций:

о



По 1 баллу за уравнение

у

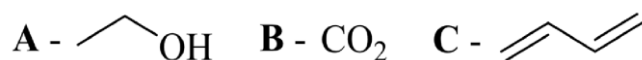
Молярная масса HCN равна 27 г/моль. Рассчитаем плотность по преобразованному уравнению Менделеева-Клапейрона: $\rho = p \cdot M / (R \cdot T) =$

(98.67 – давление в кПа, полученное переводом из 740 мм рт.ст.)

Всего максимум 17 баллов.

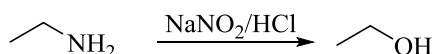
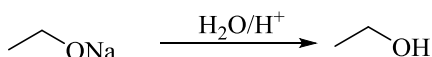
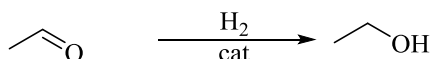
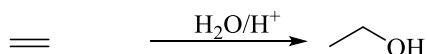
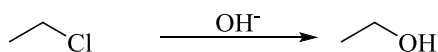
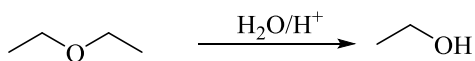
Задание 3.

1. Первое превращение, реакция ферментации, есть спиртовое брожение глюкозы, в результате которого образуется углекислый газ, CO_2 (**B**) и этанол, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (**A**). Далее под действием оксидов металлов происходит окисление и сочленение двух молекул этилового спирта с выделением органического продукта в виде бутадиена-1,3 (**C**). Таким образом:



Каждая верная структура вещества по 1 баллу

Бутадиен-1,3 можно получить другими методами, например:



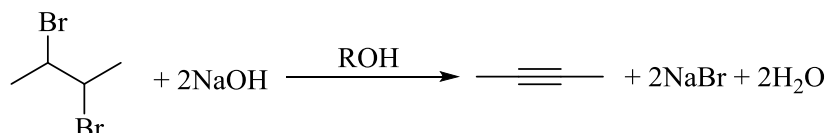
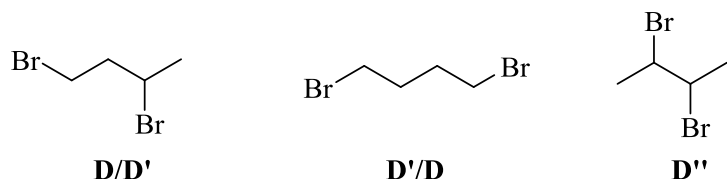
3 возможных способа - по 1 баллу

Реакция Лебедева. Уравнение:
(кат. ZnO/Al₂O₃)

За указание названия реакции 1 балл

За уравнение реакции 1 балл

3. Решим вместе 3 и 4 пункты. При дегидратации изомеров **D** и **D'** образуется сопряженный диен без побочных продуктов реакции. В этом случае атомы брома не могут находиться на одном или соседних атомах углерода, потому что иначе стоит ожидать образование алкина. В случае **D''** образование алкина, напротив, является доминирующим процессом, поэтому атомы брома расположены на соседних атомах углерода. Указание на наличие плоскости симметрии позволяет выбрать 2,3-дибромбутан.



Структуры веществ по 1 баллу

За структуру продукта реакции (бутина-2) 1 балл

5. Гомологами этанола являются метанол, пропанол и изопропанол. Так как в ходе всей цепочки реакций количество атомов углерода не увеличивается, а

исходные газы легче воздуха и их молярная масса не превышает 29 г/моль, веществом **Е** является метиловый спирт или метанол. Действительно, CH_3OH является ядом, приём которого вызывает сильное отравление вплоть до летального исхода. В промышленности метанол получают из двух газов: водорода и угарного газа.

F/G – H_2 , G/F – CO , E – CH_3OH , H – CH_2O , I – HCOOH

По 1 баллу за каждое вещество

Всего максимум 17 баллов

Задание 4.

$n_{\text{max}} = 0.9$. Решаем уравнение вида:

$$0.9 = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot p}{1 + 5 \cdot 10^{-3} \cdot p}$$

Откуда $p = 1800 \text{ Па}$ (2 балла).

Взяв две произвольные точки, составим и решим систему уравнений вида:

$$n_1 = \frac{131 \cdot 10^{-3}}{28} = n_{\text{max}} \cdot \frac{K \cdot p_1}{1 + K \cdot p_1} = n_{\text{max}} \cdot \frac{K \cdot 5000}{1 + K \cdot 5000}$$

$$n_2 = \frac{224 \cdot 10^{-3}}{28} = n_{\text{max}} \cdot \frac{K \cdot p_2}{1 + K \cdot p_2} = n_{\text{max}} \cdot \frac{K \cdot 12000}{1 + K \cdot 12000}$$

Что даёт $K = 8.1 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$ (2 балла), $n_{\text{max}} = 1.62 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$ (2 балла).

Давление 8000 Па будет соответствовать количеству вещества:

$$n = 1.62 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{8.1 \cdot 10^{-5} \cdot 8000}{1 + 8.1 \cdot 10^{-5} \cdot 8000} = 6.36 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

178 мг (2 балла)

Для нахождения давления, соответствующего массе 300 мг, решаем уравнение вида:

$$n = \frac{350 \cdot 10^{-3}}{28} = 1.62 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{8.1 \cdot 10^{-5} \cdot p}{1 + 8.1 \cdot 10^{-5} \cdot p}$$

Откуда $p = 24200 \text{ Па}$ (2 балла).

В случае предельной адсорбции материал адсорбирует n

m

молекул. Учитывая, что площадь одной молекулы равна $16 \text{ \AA}^2 = 16 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$,
общая площадь материала составит
Адсорбция из газовой фазы происходит за счет образования новых связей
 $= 1562 \text{ м}^2$, а удельная площадь поверхности $1562/0.434 = 3600 \text{ м}^2/\text{г}$ (3 балла).
между поверхностью и молекулами сорбата. Образование связей –
экзотермический процесс, которому соответствует отрицательная
энтальпия адсорбции (1 балл за ответ и 1 балл за объяснение).

Всего максимум 15 баллов

11 класс

Задание 1.

Формулы веществ:

X	A	B	C	D
Бор (В)	BF_3	$\text{H}[\text{BF}_4]$	ThB_6	B_2O_3
E	F	G	H	I
H_3BO_3	$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	BCl_3	$\text{Na}[\text{BH}_4]$	NaBO_2

(по 1 баллу за формулу)

Уравнения реакций:

- 1) $2\text{B} + 3\text{F}_2 \rightarrow 2\text{BF}_3$
- 2) $\text{BF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{HF}$
- 3) $\text{HF} + \text{BF}_3 \rightarrow \text{H}[\text{BF}_4]$
- 4) $\text{Th} + 6\text{B} \rightarrow \text{ThB}_6$
- 5) $4\text{B} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{B}_2\text{O}_3$
- 6) $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7 \rightarrow 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 7) $4\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$
- 8) $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{BCl}_3 + 3\text{CO}$
- 9) $\text{BCl}_3 + 4\text{NaH} \rightarrow \text{Na}[\text{BH}_4] + 3\text{NaCl}$
- 10) $\text{Na}[\text{BH}_4] + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBO}_2 + 4\text{H}_2$

(по 1 баллу за уравнение)

Всего максимум 20 баллов

Задание 2.

Газ Б выделяется из щёлочи, следовательно, Б – NH_3 (1 балл), а газ Г выделяется из кислоты, скорее всего, это CO_2 или SO_2 .

Выразим молярную массу А через массовую долю и количество атомов азота в нём:

$$M(\text{A}) = M(\text{N}) \cdot x/w(\text{N})$$

$$M(\text{A}) = 14 \cdot x/0.4665 = 30x \text{ г/моль,}$$

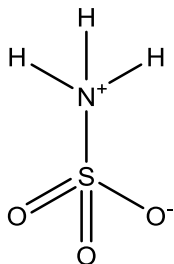
x – количество атомов азота в соединении.

$M(\text{A}) = 60 \text{ г/моль}$ (1 балл) (при $x = 2$). Эта молярная масса соответствует молярной массе карбамида – А – $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (1 балл). При его щелочном гидролизе выделяется аммиак, а при кислотном – углекислый газ Г – CO_2 (1 балл).

Х существует в растворе в форме цвиттер-иона, не содержит углерода и образуется в ходе реакции $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ с безводной H_2SO_4 , исходя из этого, логично предположить, что Х – $(\text{H}_3\text{N})^+(\text{SO}_3)^-$ (2 балла).

Реакцией бинарных неорганических веществ Б и В можно получить

Структурная формула цвиттер-иона X (1 балл):



Уравнения реакций (по 1 баллу)

Реакция 1: $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CO}_2 + (\text{H}_3\text{N})^+(\text{SO}_3)^- + \text{NH}_4\text{HSO}_4$

Реакция 2: $\text{NH}_3 + \text{SO}_3 = (\text{H}_3\text{N})^+(\text{SO}_3)^-$

Ж описывается как горючий газ, имеющий тетраэдрическую геометрию, наиболее простым предположением является, что Ж – CH_4 (1 балл). Реакция аммиака с метаном, протекающая при 1200 -1300 °С, используется для получения циановодорода в промышленности, З – HCN (1 балл):

Н

Взаимодействие HCN с KOH – это реакция нейтрализации, продуктом которой является калиевая соль синильной кислоты, значит, И – KCN (1 балл), а реакция цианидов с кислородом приводит к образованию цианатов – Е – KOCN (1 балл).

Н

К

KOCN

Ооль Д имеет в своём составе цианат-анион (как и соль KOCN по условию) и была получена из $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}$, значит, катионом соли Д является аммоний. Следовательно, Д – $(\text{NH}_4)\text{OCN}$ (1 балл).

При нагревании цианат аммония (NH_4OCN) превращается в карбамид (балл) в 1828 году.

Всего максимум 16 баллов

Задание 3.

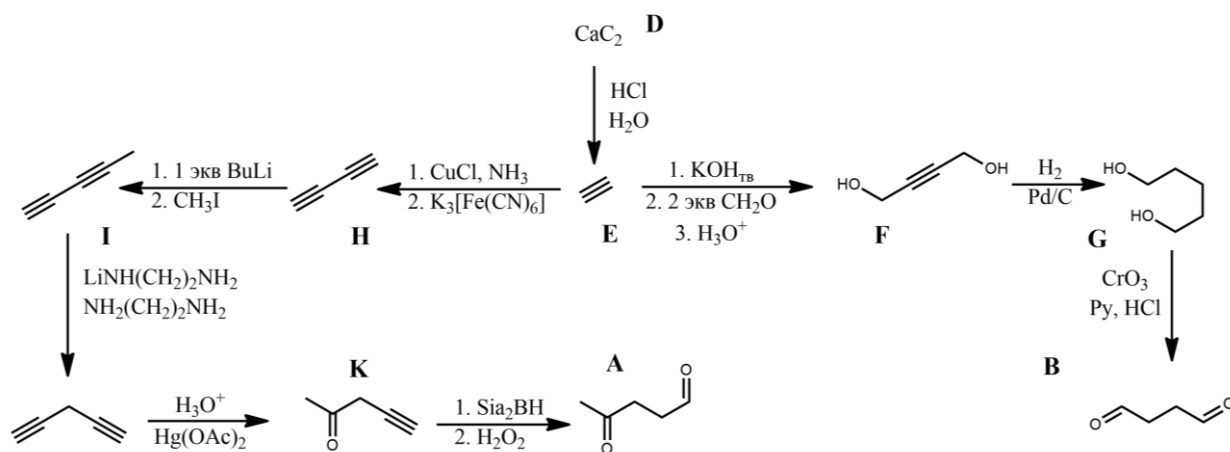
Решение задачи следует начать с установления формулы Д. Массовая доля углерода в нём равна 37.5 %. Судя по дальнейшим реакциям наращивания углеродного скелета, можно сделать предположение, что в Д содержится от 2

до 5 атомов углерода. Тогда можно воспользоваться перебором и составить таблицу по формуле:

$$M_r(D) = \frac{12n}{0.375}$$

Число атомов углерода, n	Молярная масса D, г/моль	$M_r(D) - 12n$
2	64	$64 - 12 \cdot 2 = 40$ (Ca^{2+})
3	96	$96 - 12 \cdot 3 = 60$ (?)
4	128	$128 - 12 \cdot 4 = 80$ (?)
5	160	$160 - 12 \cdot 5 = 100$ (?)

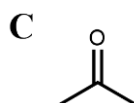
Таким образом веществом **D** является карбид кальция CaC_2 . Схема превращений, представленная в задаче:



Вещество **C** содержит 62.07% углерода, также известно, что оно получено при озонлизе соединения **X**, следовательно **C** является также как **A** и **B** кетоном и/или альдегидом. Способ расчёта аналогичен способу установления состава вещества **D**.

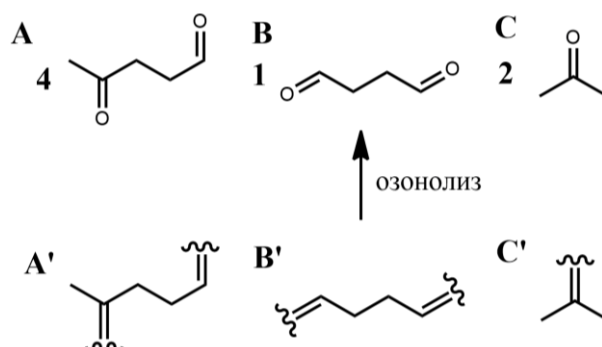
$$M_r(C) = \frac{12n}{0.6207}$$

Тогда на три атома углерода получаем формулу $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, что соответствует пропаналу и пропанону. Подсказкой в выборе служит упоминание о кумольном синтезе, в ходе которого в промышленности получают фенол и ацетон, значит вещество **C** – это пропанон или ацетон.

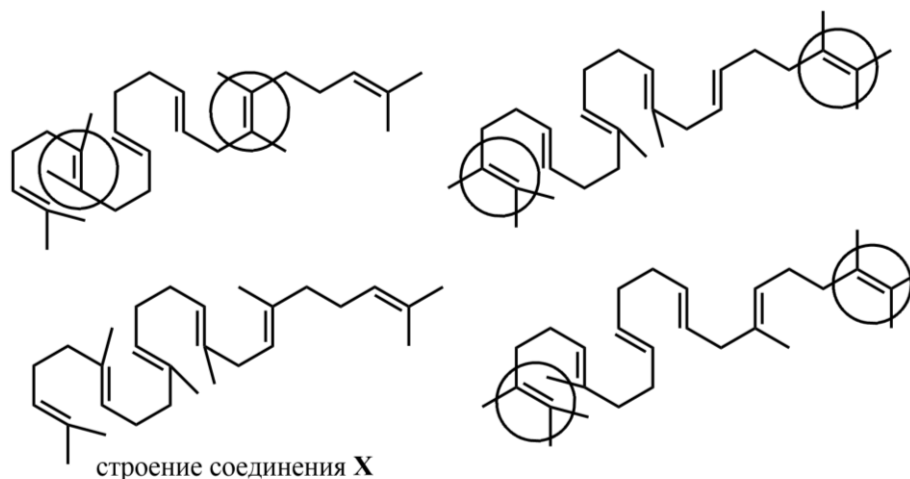


За структурную формулу каждого вещества по 1.5 балла

Так как в ходе восстановительного озонлиза двойные связи рвутся с образованием карбонильных соединений, далее в решении будут упоминаться структурные элементы А', В', С', образованные от А, В, С, от которых «отщепили атом кислорода».



Молекулы ацетона могли образоваться при условии, что 2 фрагмента С' являются концевой частью структуры Х. Поскольку Х симметрично, фрагмент В' соединен с двух свободных концов с двумя фрагментами А'. Так как 2 части фрагмента А' идут друг за другом, для них возможно 4 различных расположения в структуре, из которых лишь одно удовлетворяет условию, что при каждой двойной связи содержится метильный заместитель:



Количество двойных связей в Х равно шести (1 балл).

За строение вещества Х 2 балла.

Итого максимум 18 баллов

Задание 4.

1. Для расчёта концентрации $[H^+]$ используем константу равновесия:

$$K_{a1} = \frac{[H^+]^2}{0.01 - [H^+]} = 1.26 \cdot 10^{-2}$$

Откуда $[H^+] = 6.57 \cdot 10^{-3}$ М, а **pH = 2.18 (2 балла)**. Использование в данном расчёте упрощённой формулы ведёт к некорректному результату.

2. Величина $[H^+]$ для второго раствора равна 10^{-9} М, а величина $[OH^-] = K_w/[H^+] = 10^{-14}/10^{-9} = 10^{-5}$ М. Щелочная среда обусловлена гидролизом по аниону; рассчитаем сперва константу равновесия этого процесса:

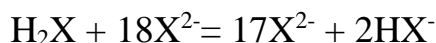
$$K_{h1} = \frac{[OH^-]^2}{0.0085 - [OH^-]} = 1.18 \cdot 10^{-8}$$

Тогда $K_{a2} = K_w/K_{h1} = 10^{-14}/(1.18 \cdot 10^{-9}) = 8.49 \cdot 10^{-7}$ (2 балла)

3. При $pH = 7.00$ можно пренебречь содержанием формы H_2X в растворе. Раствор, содержащий только NHX^- и X^{2-} , будет буферным; соотношение концентраций форм можно выразить через величину K_{a2} :

$$K_{a2} = \frac{[H^+][X^{2-}]}{[NHX^-]} = \frac{10^{-7}[X^{2-}]}{[NHX^-]} = 8.49 \cdot 10^{-7}$$

Откуда $[X^{2-}] = 8.5[NHX^-]$. Процесс смешения представим следующей брутто-реакцией:



Откуда следует, что H_2X и Na_2X необходимо смешать в мольном соотношении 1 к 18. С учётом разницы в концентрациях имеем: $n_2/n_1 = (C_2V_2)/(C_1V_1) = (8.50 \cdot 10^{-3}V_2)/(10^{-2}V_1) = 18$, откуда $V_2/V_1 = 21.2$ (3 балла).

С использованием констант равновесия, величины pH и материального баланса получим:

$$[H_2Y] = 10^{-3.5} \cdot [HY^-]/(9.33 \cdot 10^{-4}) = 0.339[HY^-]$$

$$[Y^{2-}] = 3.63 \cdot 10^{-5} \cdot [HY^-]/(10^{-3.5}) = 0.115[HY^-]$$

$$[H_2Y] + [HY^-] + [Y^{2-}] = 0.05 = 0.339[HY^-] + [HY^-] + 0.115[HY^-]$$

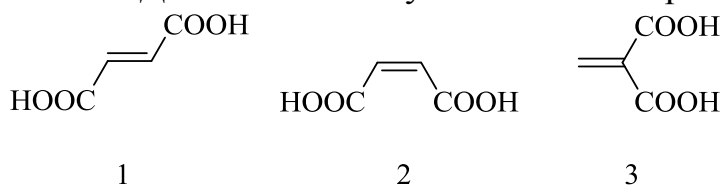
Откуда $[HY^-] = 0.0343$ М, $[H_2Y] = 0.0117$ М, $[Y^{2-}] = 0.0040$ М (по 2 балла за концентрацию каждой частицы)

$$n(C) = n(CO_2) = 0.896/22.4 = 0.04 \text{ моль}$$

$$n(H) = 2n(H_2O) = 2 \cdot 0.36 \cdot 1/18 = 0.04 \text{ моль}$$

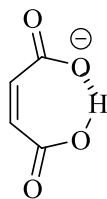
$$n(O) = (1.16 - 0.04 \cdot 12 - 0.04 \cdot 1)/16 = 0.04 \text{ моль}$$

Простейшая формула вещества **CНО**, но дикарбоновая кислота должна содержать как минимум 4 атома кислорода, поэтому наиболее вероятный вариант – **C₄H₄O₄** (2 балла). Выделяя карбоксильный группы, получаем формулу радикала C_2H_2 . Для такой молекулы можно изобразить три изомера:



За счёт облучения можно превратить друг в друга цис- и транс-изомеры, поэтому исключаем вариант 3. Чтобы соотнести кислоты H_2X и H_2Y со структурами, обратимся к величинам констант кислотности. Видно, что для H_2X константы кислотности различаются на 5 порядков; при этом K_{a1} выше, чем соответствующая величина у H_2Y , а K_{a2} , наоборот, меньше. Это

характерно для структуры под номером 2 – малеиновой кислоты, поскольку диссоциация первой карбоксильной группы облегчается за счёт образования внутримолекулярной водородной связи:



В транс-изомере (1 соответствует H_2Y) такие контакты невозможны, поэтому диссоциация двух карбоксильных групп происходит почти независимо, и константы диссоциации отличаются не так сильно. **Верные структурные формулы – по 1.5 балла.**

Всего максимум 18 баллов