**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 SOHal2 (4 различных оксогалогенида – по количеству галогенов) либо SOHalHal’ (различных пар галогенов 6). Итого 10 различных возможных молекул.

2. Структурная формула:



3. Такой оксофторид имеет состав S2OF10.



4. *n*(H2SO4) = *cV* = 7.81·10−3 моль

*n*(HBr) = *cV* = 5.21·10−3 моль

Видно, что количества H2SO4 и HBr соотносятся как 7.81:5.21 = 1.5:1 = 3:2. Значит, если исходный оксогалогенид имеет формулу S*x*O*y*Br*z*, уравнение реакции имеет вид:

S*x*O*y*Br*z* + …H2O → 3H2SO4 + 2HBr.

Из этой схемы Можно предположить *х* = 3, *z* = 2.

Из уравнения реакции: *n*(оксогалогенида) = *n*(H2SO4)/3 = 2.603·10−3 моль

*M*(оксогалогенида) = 1/2.603·10−3 = 384 г/моль.

За вычетом 3 атомов серы и 2 атомов брома остается 384 − 32·3 − 80·2 = 128 = 16·8.

Значит, *y* = 8, формула оксогалогенида – **S3O8Br2**.

Запишем реакции кислот с оксидом бария:

BaO + H2SO4 → BaSO4 + H2O

BaO + 2HBr → BaBr2 + H2O.

На нейтрализацию обеих кислот понадобится следующее количество оксида:

*n*(BaO) = *n*(H2SO4) + 0.5*n*(HBr) = 0.010415 моль.

*m*(BaO) = 0.010415 · 153.3 = **1.60 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 кислот в растворе – 1 балл)  Масса оксида бария – 2 балла | **6 баллов** |

**Всего максимум 15 баллов.**

**Задание 2.**

1. Формула гидроксида хрома(III): Cr(OH)3.

Уравнение реакции разложения: 2Cr(OH)3 → Cr2O3 + 3H2O.

2. Гидроксид имеет формулу М(ОН)2. Если молярная масса металла равна *М*, то молярная масса гидроксида равна *М* + 34, значит, именно такую массу подвергли разложению на первой стадии. Согласно уравнению реакции M(OH)2 → MO + H2O, на первой стадии образуется 1 моль оксида МО массой *х* = *М* + 16 г.

На второй стадии разложению подвергли *х* = *М* + 16 г М(ОН)2.





Решением полученного уравнения является *М* = 63.5 г/моль, значит, **А – Cu(OH)2**.

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

4. 42.9% соответствует примерно 3/7, то есть продукт – Fe3O4.

Уравнение реакции:

3Fe(OH)2 → Fe3O4 + 2H2O + H2.

Реакцию с гидроксидом церия необходимо записать с участием кислорода, поскольку, во-первых, иначе она не уравняется с продуктами CeO2 и H2O, во-вторых, реакция проводится на воздухе.

Уравнение реакции:

4Ce(OH)3 + O2 → 4CeO2 + 6H2O.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **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 Fe3O4 – 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 жидком 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:

2 MnO2 + 2 H2SO4 → 2 MnSO4 + 2 H2O + O2

MnO2 + 4 HCl → MnCl2 + 2 H2O + Cl2

**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 Х равна: *m*(X) = 10 − 1.09 = 8.91 г.

Y полностью вступил в реакцию, значит, по закону сохранения массы, масса продукта составляет *m*(U) = 8.91 + 5.00 = 13.91 г.

*w*(X) = 5.00/13.91 = **35.95%**;

*w*(Y) = 8.91/13.91 = **64.05%**.

**2**. Газ с запахом тухлых яиц – это сероводород, то есть **Z – H2S**. Значит, Х – 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 Х в составе U. Для данной общей формулы можно составить уравнение:

.

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

При *n* = 1 *М*(Х) = 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 *М*(Х) = 27 г/моль – соответствует алюминию в с.о. +3.

Значит, Y – алюминий, **U – Al2S3**.

Реакция получения **U**:

2Al + 3S → Al2S3.

Реакция взаимодействия с HCl:

Al2S3 + 6HCl → 2AlCl3 + 3H2S.

**3**. *n*(Al2S3) = 13.91/150.14 = 0.09265 моль

*n*(H2S) = 3*n*(Al2S3) = 0.2779 моль

*V*(H2S) = 0.2779 · 22.4 = **6.23 л**.

**4**. *n*0(Al) = 10/27 = 0.370 моль, *n*0(S) = 5/32.06 = 0.156 моль – алюминий в избытке, значит, в итоговой смеси будет только сульфид алюминия и остаток алюминия.

*n*(Al2S3) = 0.156/3 = 0.0520 моль

*n*(Al) = 0.370 − 2·0.0520 = 0.266 моль

Сульфид алюминия с HCl вновь дает H2S, а алюминий – водород: 2Al + 6HCl → 3H2 + 2AlCl3.

*n*(H2S) = 3*n*(Al2S3) = 0.156 моль

*n*(H2) = 1.5*n*(Al) = 0.399 моль

*V*газов = (0.156 + 0.399)·22.4 = **12.4 л**.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **1** | Расчет массы Х 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 9*n*, но не получен алюминий – 2 балла)  2 уравнения реакций – по 1 баллу | **5 баллов** |
| **3** | Расчет объёма – 2 балла | **2 балла** |
| **4** | Расчет количеств сероводорода и водорода – по 1 баллу  Расчет суммарного объёма – 1 балл | **3 балла** |

**Всего максимум 13 баллов.**

**9 класс**

**Задание 1.**

**1. A – CrCl2, B – CrCl3, C – Cr2O3, D –Na2Cr2O7, E – 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:

**X- + Ag+ → AgX (1 балл)**

Электролиз раствора, содержащего анион:

**2X- - 2e- → X2 или 2NaX + 2H2O → X2 + H2 + 2NaOH (1 балл)**

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 4.125·2 = 8.25 г/моль. Свяжем эту величину с молярными массами HCN и C:

8.25 = 0.25·27 + 0.75·M(C)

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

Тогда правая часть первого уравнения имеет вид:

A + B = HCN + 3H2

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:

2CH4 + F → 2HCN + 3H2

Простое вещество F – N2.

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

Остановимся на оставшейся реакции:

NH3 + D → HCN + E

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:

H2SO4 + Na2CO3 → Na2SO4 + CO2 + H2O

Рассчитаем количества реагентов:

n(H2SO4) = V·ρ·ω/M = 5·1.07·0.1/98 = 0.00546 моль

n(Na2CO3) = 10·1.10·0.1/106 = 0.0104 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:

**H2SO4 + 2Na2CO3 → Na2SO4 + 2NaHCO3 (1 балл)**

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

H2SO4 + 2NaHCO3 → Na2SO4 + 2CO2 + 2H2O

Количества реагентов такие же, как в первом опыте. Поскольку 2n(H2SO4) > n(Na2CO3), 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 CuaSсHbOd и рассчитаем соотношение индексов в данном веществе:

a : b : c : d = w(Cu)/64 : w(S)/32 : w(H)/1 : w(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 **Cu4SH10O12 (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 Cu4SH6O10·2H2O. 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 -**Cu4(OH)6SO4·2H2O (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 Cu2CO3(OH)x(SO4)1-0.5x:



Откуда *x* = 2. Тогда второй осадок – это малахит **Cu2CO3(OH)2 (1 балл)**.

4. Уравнения реакций:

**4CuSO4 + 3Na2CO3 + 5H2O → Cu4(OH)6SO4·2H2O + 3Na2SO4 + 3CO2**

**Cu4(OH)6SO4·2H2O → Cu4(OH)6SO4 + 2H2O**

**2CuSO4 + 2Na2CO3 + H2O → Cu2CO3(OH)2 + 2Na2SO4 + CO2**

**Cu2CO3(OH)2 + 2H2SO4 → 2CuSO4 + CO2 + 3H2O**

**Cu2CO3(OH)2 → 2CuO + H2O + CO2**

**(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 0.476·22.4 = 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 – H2 (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 CO2, 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 = 2/3M(X) + 1/3M(H2)

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

Во втором случае:

10.66 = 1/3M(X) + 2/3M(H2)

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

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

2CO + 2H2 → HOCH2CH2OH

Средняя молярная масса такой смеси равна 0.5·2 + 0.5·28 = 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:

**CO + 2H2 → CH3OH(г.) (1 балл)**

**2CO + 2H2 → HOCH2CH2OH(г.) (1 балл)**

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

*Q*1 = *Q*обр(CH3OH(г.)) – *Q*обр(CO) = 200.7 – 110.5 = **90.2 кДж/моль** **(1.5 балла)**

*Q*2 = *Q*обр(HOCH2CH2OH(г.)) – 2*Q*обр(CO) = 388.7 – 110.5·2 = **167.7 кДж/моль** **(1.5 балла)**

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

*Q*1 = 3E(C–H) + E(C–O) + E(O–H) – *x* – 2*y* = 414·3 + 351 + 464 – *x* – 2*y* = 90.2

*Q*2 = 4E(C–H) + E(C–C) + 2E(C–O) + 2E(O-H) – 2*x* – 3*y* = 414·4 + 346 + 351·2 + 464·2 – 2*x* – 3*y* = 167.7

Решая эту систему уравнений, получим ***x* = E(C≡O) = 1028.2 кДж/моль** **(2 балла), *y* = E(H–H) = 469.3 кДж/моль (2 балла).**

5. Уравнение реакции синтеза метана имеет вид:

**CO + 3H2 → CH4 + H2O(г.) (1 балл)**

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

*Q*3 =4E(C–H) + 2E(O–H) – 3E(H–H) – E(C≡O) = 414·4 + 464·2 – 469.3·3 – 1028.2 = **147.9 кДж/моль (2 балла)**

**Всего максимум 15 баллов**

**10 класс**

**Задание 1.**

**1**. Запишем формулу соли, для которой известна массовая доля калия, как K*n*XO*m*. Составим уравнение.



После сокращений и упрощений можно выразить *x* = 63.5*n* − 16*m*.

Перебирая типичные формулы оксосолей, для *n* = 2 и *m* = 3 получаем *x* = 79, то есть Х – селен. Тогда искомая соль – K2SeO3, и она может получиться в реакции кислотного оксида селена(IV) со щелочью, но не в реакции с KO2 – сильнейшим твердофазным окислителем.

Значит, **А – SeO2**, **Б – K2SeO3**, **В – K2SeO4**.

Вытеснением из селената калия можно получить оксид селена(VI), образующий с водой селеновую кислоту (аналог серной), а с гидроксидом алюминия – соответствующую среднюю соль, селенат алюминия. Значит, **Г – SeO3**, **Д – H2SeO4**, **E – Al2(SeO4)3**.

Квасцы – соли общей формулы M1+M3+(SO4)2·12H2O. Поскольку квасцы получаются из селенатов, а не сульфатов, то их формула аналогична, но содержит селенат-ионы вместо сульфат-ионов: **Ж – KAl(SeO4)2·12H2O**.

Селенит калия (*М* = 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 – K2Se**, **И – CdSe**.

**2**. Уравнения реакций:

***реакция 1***: SeO2 + 2KOH → K2SeO3 + H2O;

***реакция 2***: SeO2 + 2KO2 → K2SeO4 + O2;

***реакция 3***: K2SeO4 + SO3 → K2SO4 + SeO3;

***реакция 4***: SeO3 + H2O → H2SeO4;

***реакция 5***: 3H2SeO4 + 2Al(OH)3 → Al2(SeO4)3 + 6H2O;

***реакция 6***: Al2(SeO4)3 + K2SeO4 + 24H2O → 2 KAl(SeO4)2·12H2O;

***реакция 7***: K2SeO3 + 3H2 → K2Se + 3H2O;

***реакция 8***: K2Se + CdSO4 → CdSe + K2SO4.

**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 **В – 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:



Масса выделившегося водорода равна *m*(H2) = 0.3603·2 = 0.7206 г.

Масса образовавшегося раствора равна *m*(р-ра) = 109.2·1.2 = 131.04 г.

По закону сохранения массы, масса помещенного в раствор З равна

*m*(З) = 131.04 + 0.7206 − 123.1 = **8.66 г**.

4. Пусть гидрид имеет формулу XHn. Тогда гидроксид имеет формулу Х(ОН)n. Реакция в общем виде имеет вид:

ХНn + *n* H2O → X(OH)n + *n* H2.

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





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

**З – NaH**, **И – NaOH**.

5. На каждый атом металла К приходится 0.04·2 + 0.62 = 0.7 атомов водорода, то есть гидрид имеет состав КН0.7.



*М*(К) = 106.99 г/моль – наиболее близко к палладию.

**К – Pd**, **гидрид – PdH0.7**.

6. Реакция получения гидрида имеет вид: Pd + 0.35 H2 → PdH0.7.

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

*m*(Pd) = 106.42 г

*V*(Pd) = 106.42/12.02 = 8.854 см3



*V*(H2)/*V*(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 З – 2 балла | **2 балла** |
| **4** | Формулы З 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** – C7H6. В условиях мягкого озонолиза в качестве продуктов реакции из алкенов 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 C7H6. Однако, если удвоить брутто-формулу и «вычесть» два фенил-радикала, остаётся фрагмент C2H2. Таким образом, получаем, что вещество **A** – это стильбен. 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 – *цис*-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 ; следовательно, число, стоящее перед температурой – изменение энтропии реакции, взятое с обратным знаком, а свободный член зависимости – изменение энтальпии реакции.

Поскольку , то, . 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 | Δr*H*° / Дж/моль | Δr*S*° / Дж/моль/К |
| 1 | C + O2 → CO2 | –393500 | 2.9 |
| 2 | 2CO + O2 → 2CO2 | –566000 | –173.1 |
| 3 | 2H2 + O2 → 2H2O(ж) | –571600 | –326.7 |
| 4 | 2H2 + O2 → 2H2O(г) | –483600 | –88.9 |

а) Чтобы получить ведичины Δr*H*° и Δr*S*° реакции CO + H2O(г) → CO2 + H2, необходимо найти разность соответствующих величин реакций 2 и 4 и поделить результат на 2:

Δr*H*°(a) = (–566000 – (–483600))/2 = –41 200 Дж/моль

Δr*S*°(a) = (–173.1 – (–88.9))/2 = –42.1 Дж/моль/K

Тогда **Δr*G*°(a) = –41 200 + 42.1·(*T*/K)** **(2 балла)**

б) Мольная энтальпия испарения воды – половина разности энтальпий реакций 4 и 3:

Δr*H*°(б) = (–483600 – (–571600))/2 = **44 000 Дж/моль (1,5 балла)**

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

Энтальпия образования CO соответствует реакции C + 0.5O2 → CO и может быть получена из энтальпий реакций 1 и 2:

Δr*H*°(в) = Δr*H*°(1) – 0.5Δr*H*°(2) = –393500 + 566000/2 = **–110 500 Дж/моль (2 балла)**

г) Описанное условие соответствует ситуации, когда для реакции  
CO + H2O(г) → CO2 + H2 Δr*G*° = –41 200 + 42.1·*T* > 0. Искомая температура равна 41200/42.1 ≈ **980 К** **(2 балла).**

**Всего максимум 12 баллов.**

**11 класс**

**Задание 1.**

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

2M + 2H2O → 2MOH + H2

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:

2H2O  2H2 + O2

При взаимодействии водорода и кислорода с натрием образуются гидрид NaH 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 – NaH, B – O2, A – H2, E – NaOH (по 1 баллу за вещество)**.

2. Уравнения реакций:

**2H2O  2H2 + O2 (1) (1 балл)**

**2Na + H2 → 2NaH (2) (1 балл)**

**2Na + O2 → Na2O2 (3) (1 балл)**

**NaH + H2O → NaOH + H2 (4) (1 балл)**

**2Na2O2 + 2H2O → 4NaOH + O2 (5) (1 балл)**

**2M + 2H2O → 2MOH + H2 (6) (1 балл)**

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

**Na2O2 + 2H2O → 2NaOH + H2O2 (7) (1 балл)**

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:

**4Li + 2O2 → 2Li2O (1 балл)**

**K + O2 → KO2 (1 балл)**

**Всего максимум 16 баллов.**

**Задание 2.**

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

Итак, **А – LiClO4**.

Уравнения реакций:

***реакция 1***: LiClO4 LiCl + 2O2;

***реакция 2***: LiClO4 + KCl → KClO4 + LiCl.

**2**. Рассчитаем соотношение известных элементов в **Х2**:

.

Значит, вероятно, формула **Х2** – Ba**Х**F6. Рассчитаем молярную массу и определим элемент **Х**:

*М* = 137.33/0.4915 = 279.4 г/моль

*М*(Х) = 279.4 − 137.33 − 6·19 = 28.07 г/моль – это кремний.

Значит, **Х2 – BaSiF6**, **X1 – SiF4** (продукт реакции кремния с фтором), **Х3 – BaSiO3** (осадок из таблицы растворимости, продукт гидролиза фторида кремния в гидроксиде бария).

Для определения элемента **Y** составим уравнение, связывающее массу металла в одинаковых массах иодида (**Y**I*n*) и оксида (**Y**2O*n*) – фактически, их соотношение является соотношением массовых долей **Y**:



Выразим отсюда атомную массу **Y**: *y* = 22.8*n*.

При *n* = 4 получаем *y* = 91.2 – это цирконий.

Значит, **Y1** **– ZrI4**, **Y2** **– ZrO2**.

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

*m* = 1.31 + 1.114 + 1.523 − 3.403 = 0.544 г

*n* = 0.277/22.4 = 0.01237 моль

*М* = 0.544/0.01237 = 44 г/моль – очевидно, это углекислый газ. Видимо, В – карбонат, будем считать, что он имеет формулу M2CO3. Тогда его количество равно количеству СО2, можно рассчитать его молярную массу:

*M* = 1.31/0.01237 = 105.9 г/моль.

За вычетом карбонат-иона (60 г/моль) остается 46 г/моль, что соответствует 2 атомам натрия. Значит, **В – Na2CO3**.

Рассчитаем количества остальных реагентов:

*n*(SiO2) = 1.114 / 60.08 = 0.01854 моль;

*n*(ZrO2) = 1.523 / 123.22 = 0.01236 моль.

Видно, что соотношение *n*(Na2CO3): *n*(SiO2): *n*(ZrO2) = 2:3:2.

Можем записать уравнение реакции в общем виде с коэффициентами:

2Na2CO3 + 3SiO2 + 2ZrO2 → … + 2CO2.

Из уравнения видно, что формула **Б – Na4Zr2Si3O12**.

**3**. Уравнения реакций:

***реакция 3***: 2HF + SiF4 → H2SiF6;

***реакция 4***: H2SiF6 + Ba(NO3)2 → BaSiF6 + 2HNO3;

***реакция 5***: 3SiF4 + 3Ba(OH)2 → 2BaSiF6 + BaSiO3 + 3H2O;

***реакция 6***: Zr + 4HNO3 + 7HF → H3ZrF7 + 4NO2 + 4H2O;

***реакция 7***: ZrO2 + 7HF → H3ZrF7 + 2H2O;

***реакция 8***: 2Na2CO3 + 3SiO2 + 2ZrO2 → Na4Zr2Si3O12 + 2CO2.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **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 расчёт 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 A3 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 η100. Решим уравнение:



Отсюда η = **0.96 или 96 % (3 балла).**

3. C3 имеет формулу RCH2CH2OH. C1 – RCl, C2 – 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, NaH или NaOH:

**Cl-CH2-CH2-OH + NaH → NaCl + C2H4O + H2**

**Cl-CH2-CH2-OH + NaOH → NaCl + C2H4O + H2O**

**(1 балл, засчитывается любая из реакций)**

**Всего максимум 16 баллов.**

**Задание 4.**

1. При получении B и С используются реакции восстановления. Например, хорошо узнаваем отравленный катализатор Pd/BaSO4/хинолин, используемый в ходе превращения алкинов в алкены. Тогда A – 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

B = C

равна отношению парциальных давлений C и B:



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



Так, при температуре 29 °С ***K* =** **3**, а при температуре 123 °С ***K* =** **2 (по 1,5 балла).**

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





(Для расчёта температура была переведена в кельвины.)

Решением полученной системы будут Δr*H*° = –4300 Дж/моль = **–4.3 кДж/моль** и Δr*S*° = **–5 Дж/моль/К (по 2 балла).**

5. Содержание изомеров в смеси будет одинаковым при *K* = 1. Если *K* = 1, то Δr*G*° = 0; тогда



****

**(3 балла, расчёт с использованием более точных значений Δr*H*° = – 4289 Дж/моль и Δr*S*° = – 5.07 Дж/моль/К даёт температуру 846 К, поэтому должны быть засчитаны значения в диапазоне 846 – 860 К).**

**Всего максимум 14 баллов**