**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*(унций) = 12

*N*(драхм) = 12·8 = 96

*N*(скрупул) = 96·3 = 288

*N*(гранов) = 288·20 = **5760 (1 балл)**

2. Массу 1 грана можно найти по пропорции:

*m*(грана) = (1·358.3)/5760 = **0.062 г (1 балл)**

3. Расчет содержания эфирного масла в порошке:

*m*(травы) = *m*(порошка)·ω(травы) = 20·0.4 = 8 гран

*m*(эфирного масла) = *m*(травы)·ω(эфирного масла) = 8·3·10-2 = 0.24 гран

*m*(цветов) = *m*(порошка)·ω(цветов) = 20·0.6 = 12 гран

*m*(эфирного масла) = *m*(цветов)·ω(эфирного масла) = 12·5·10-2 = 0.6 гран

*m*(эфирного масла в порошке) = 0.24 + 0.6 = 0.84 гран = 0.052 г = **52 мг (2 балла)**

В порции сока:

*m*(сока) = 2 унции = 1/6 аптекарского фунта = (1/6)·358.3 = 59.72 г

*m*(эфирного масла) = *m*(сока)·ω(эфирного масла) = 59.72·0.1·10-2 = 0.060 г = **60 мг (2 балла)**

В наливке на основе травы:

*m*(драхмы) = 1/96 аптекарского фунта = 358.3/96 = 3.732 г

*m*(эфирного масла) = *m*(травы)·ω(эфирного масла) = 3.732·3·10-2 = 0.112 г = **112 мг (2 балла)**

В наливке на основе цветов:

*m*(эфирного масла) = *m*(цветов)·ω(эфирного масла) = 3.732·5·10-2 = 0.187 = **187 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:



Решение данного уравнения даёт n = 5. Формула вещества **CuSO4·5H2O (2 балла)**

5. *m*(золотника) = 1/84 аптекарского фунта = 358.3/84 = 4.265 г

*m*(С12H22O11 в одном порошке) = ½·*m*(золотника)/4 = 4.265/8 = 0.533 г

*n*(С12H22O11) = m·Na/M = 0.533·6·1023/342 = **9.4·1020 (2 балла)**

*m*(CuSO4·5H2O в одном порошке) = 3/4 гран = 3·0.062/4 = 0.047 г

ω(Cu в CuSO4·5H2O) = *M*(Cu)/*M*(CuSO4·5H2O) = 64/250 = 0.256

*m*(Cu) = *m*(CuSO4·5H2O) ·ω(Cu) = 0.047·0.256 = 0.012 г

*m*(порошка) = *m*(С12H22O11) + *m*(CuSO4·5H2O) = 0.533 + 0.047 = 0.580 г

ω(Cu в порошке) = *m*(Cu)/*m*(порошка)·100% = 0.047/0.58·100 = **8.1% (2 балла)**

*m*(O) = *m*(O в CuSO4·5H2O) + *m*(O в С12H22O11)

ω(O в CuSO4·5H2O) = N(O)·*M*(O)/*M*(CuSO4·5H2O) = (4·16 + 5·16)/250 = 0.576

ω(O в С12H22O11) = N(O) ·*M*(O)/*M*(С12H22O11) = 11·16/342 = 0.515

*m*(O в CuSO4·5H2O) = *m*(CuSO4·5H2O)·ω(O) = 0.047·0.576 = 0.027 г

*m*(O в С12H22O11) = *m*(С12H22O11)·ω(O) = 0.533·0.515 = 0.274 г

*m*(O) = 0.027 + 0.274 = 0.301 г

ω(O) = 0.301/0.58·100 = **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 *х*, для H2SO4 можно записать уравнение:

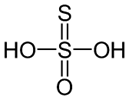
2·(+1) + *х* + 4·(−2) = 0

*х* = 2·4 − 2·1 = +6

Аналогично находятся степени окисления серы и хлора в оставшихся соединениях

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Н2SO4 | H2SO3 | H2S | H2S2O3 | KClO3 | Ca(ClO)2 | NaClO4 | Al(ClO2)3 |
| **+6** | **+4** | **−2** | **+2** | **+5** | **+1** | **+7** | **+3** |

**(каждая степень окисления по 0.5 балла)**

2. 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)**:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Н3РО4 | Н3РО3 | Н4Р2О7 |
|  | C:\Users\Liya\AppData\Local\Temp\{A335339C-61EC-434D-8278-2DB47DF0E834}.tmp | Pyrophosphoric acid - Wikipedia |

4. 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)**

**H3PO4 – 3**

**H3PO3 – 2**

H4P2O7 – 4

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

Al2(SiO4)F**x**

2·(+3) + 1·(+4) + 4·(-2) + *x*·(-1) = 0

*x* = 6 + 4 - 8 = 2

Са3V+3**x**(SiO4)3

3·(+2) + *x*·(+3) + 3·(1·(+4) + 4·(-2)) = 0

*x* = (-6 - 3·(-4))/3 = 2

Ca10Al4Mg2(SiO4)5(Si2O7)2(OH)**x**

10·(+2) + 4·(+3) + 2·(+2) + 5·(1·(+4) + 4·(-2)) + 2·(2·(+4) + 7(-2)) + *x*·(-1) = 0

*x* = 20 + 12 + 4 – 5·4 – 2·6 = 4

[Р+5Мо+612О**х**]3-

1·(+5) + 12·(+6) + *х*·(-2) = -3

*х* = (5 + 72 + 3)/2 = 40

[Mo+528Мо+6**х**О418(Н2О)58(ОН)14]26-

28·5 + *х*·(+6) + 418·(–2) + 14·(–1) = –26

*х* = (–26 – 140 + 836 + 14)/6 = 114

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Al2(SiO4)F**x** | Са3V+3**x**(SiO4)3 | | [Р+5Мо+612О**х**]3- |
| 2 | 2 | | 40 |
| Ca10Al4Mg2(SiO4)5(Si2O7)2(OH)**x** | | [Mo+528Мо+6**х**О418(Н2О)58(ОН)14]26- | |
| 4 | | 114 | |

**(по 1 баллу)**

**Всего максимум 17 баллов**

**Задание 3.**

1. Массу B вычислим исходя из закона сохранения массы:

*m*(A) + *m*(B) = *m*(C) + *m*(D)

*m*(B) = 1067 + 665.4 – 1000 = **732.4 кг (1 балл).**

Поскольку D и B – газы, их объёмы будут соотноситься так же, как стехиометрические коэффициенты, то есть объём D будет составлять 8/11 от объёма B, или 513.4·8/11 = **373.4 м3 (2 балла)**.

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

*n*(B) = 513.4/22.4 = 22.92 кмоль

*n*(D) = 373.4/22.4 = 16.67 кмоль

Знание количества вещества и массы позволяет вычислить молярные массы:

*M*(B) = 732.4/22.92 = 32 г/моль

*M*(D) = 1067/16.67 = 64 г/моль

Хотя существует несколько газов с молярной массой 32 г/моль, наиболее разумный вариант для B 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.

4A + 11O2 = 2C + 8SO2

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

*M*(A) = 1000/8.34 = 120 г/моль

Одна формульная единица А содержит два атома серы (64 г/моль). За их вычетом получаем остаток 56 г/моль, соответствующий железу. Формула A – **FeS2 (2 балла)**.

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

3. SO2 используют для получения серной кислоты **E - H2SO4 (2 балла)**. Широкодоступное жидкое вещество **G – H2O (1 балл)**. На промежуточной стадии образуется триоксид серы **F – SO3 (1 балл).**

**2SO2 + O2 = 2SO3 (1 балл)**

**SO3 + H2O = H2SO4 (1 балл)**

4. Вместо чистого кислорода при обжиге можно использовать его естественную смесь с азотом (**H – N2 (1 балл)**) – **воздух (1 балл)**. Объёмное содержание кислорода в воздухе составляет 21 %, поэтому объём воздуха составит 513.4/0.21 = **2445 м3 (2 балла)**.

**Всего максимум 18 баллов**

**Задание 4.**

**H2SO4 + Zn = ZnSO4 + H2↑ (2 балла)**

*R* = 40/2 = 20 см

*V* = 4/3π·203 = 33510 см3 = **33.5 л (2 балла)**

*n*(H2) = 33.5/22.4 = 1.5 моль

*m*(Zn) = 1.5·65 = **97.5 г (2 балла)**

*m*(H2SO4) = 1.5·98 = 147 г

*m*(р-ра H2SO4) = 147/0.1 = 1470 г

*V*(р-ра H2SO4) = 1470/1.066 = **1379 мл (2 балла)**

На шарик действует выталкивающая сила, равная ρgV, где ρ – плотность среды (воздуха), равная 29/22.4 = 1.29 г/л = 1.29 кг/м3. Величина силы равна: F = 1.29·0.0335·9.8 = 0.424 H. Эта сила должна компенсироваться силой 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 205.2·11 = **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 (NaCl)*a*(KCl)1-*a*, его молярная масса равна 58.5*a* + 74.5(1-*a*), а масса калия 39(1-*a*). Приравнивая 39(1-*a*)/(58.5*a* + 74.5(1-*a*)) к 0.5, получим ***a* = 0.056**, состав **(NaCl)0.056(KCl)0.944 (2 балла).**

В случае хлора к 0.5 необходимо приравнять дробь 35.5/(58.5*a* + 74.5(1-*a*)), что даёт ***a* = 0.219**, состав **(NaCl)0.219(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: **Ag+ + Cl- = AgCl↓ (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. Приравнивая это к 58.5*a* + 74.5(1-*a*), получим ***a* = 0.175**, состав **(NaCl)0.175(KCl)0.825 (2 балла).**

4. 82 г раствора плотностью 1 г/мл отдали количество тепла, равное 82·1.372·4.2 = 472.5 Дж. Удельная теплота растворения составит -472.5/2 = **-236 Дж/г (1 балл)**; мольная величина будет равна -236·74.5 = **-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 – 0.0342·5100 = 174.4 Дж. Раствор охладится на Δ*T* = 174.4/(82·4.2) = **0.506 °C (1 балл)**

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

5100*x* + 17600*y* = 392.7

58.5*x* + 74.5*y* = 3.5

Откуда *x* = 0.0498 и *y* = 0.0079. При таком соотношении компонентов состав может быть выражен формулой **(NaCl)0.863·(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 (NH4)X(SO­4)2·12H2O. Зная массовую долю **Х** в квасцах, можно составить следующее уравнение:

Решение данного уравнения дает нам , что соответствует **Ga (1 балл)**.

**Формулы веществ (по 1 баллу за формулу):**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **X1** | **X2** | **X3** | **X4** | **X5** |
| **GaCl3·6H2O** | **GaCl3** | **Ga2H6\*** | **Na[Ga(OH)4]** | **Ga(OH)3** |
| **X6** | **X7** | **X8** | | **X9** |
| **Ga2O3** | **Ga2(SO4)3** | **(NH4)Ga(SO4)2·12H2O** | | **Ga2O** |

\* за формулу GaH3 - 0.5 балла

**Уравнения реакций:**

**1) 2Ga + 6HCl + 12H2O = 2GaCl3·6H2O + 3H2**

**2) GaCl3·6H2O + 6SOCl2 = GaCl3 + 6SO2 + 12HCl**

**3) 2Ga + 3Cl2 = 2GaCl3**

**4) 4GaCl3 + 3LiAlH4 = 2Ga2H6 + 3LiCl + 3AlCl3 (вариант с 4GaH3 оценивается полным баллом)**

**5) 2Ga + 2NaOH + 6H2O = 2Na[Ga(OH)4] + 3H2**

**6) Na[Ga(OH)4] + CO2 = NaHCO3 + Ga(OH)3**

**7) 2Ga(OH)3 = Ga2O3 + 3H2O**

**8) 4Ga + 3O2 = 2Ga2O3**

**9) Ga2O3 + 3H2SO4 = Ga2(SO4)3 + 3H2O**

**10) Ga2O3 + 4Ga = 3Ga2O**

**11) (NH4)2SO4 + Ga2(SO4)3 + 24H2O = 2(NH4)Ga(SO4)2·12H2O**

**(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:

*n* = *pV*/*RT* = (1162/750·100)·1/(8.314·423.15) = **0.044 моль (2 балла)**

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

*M*ср = 1/0.044 = **22.73 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** → nNH3 + Z, где Z – газ, образующийся при разложении аниона, то средняя молярная масса продуктов разложения будет задаваться выражением:



*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 H2S. Тогда **X – (NH4)2S (2 балла)**.

**(NH4)2S = 2NH3 + H2S (2 балла)**

Неполное разложение **X** может дать гидросульфид аммония **NH4HS – Y (2 балла)**.

Количество вещества в 1 г NH4HS составляет *n* = 1/51 = 0.0196 моль. Количество продуктов разложения – NH3 и H2S – вдвое больше, то есть 0.0392 моль. Эти газы должны создать давление 1162/750·100 = 154.9 кПа. Используя уравнение Менделеева-Клапейрона, выразим температуру:

*T* = *pV*/*Rn* = 154.9·1/(8.314·0.0392) = **475 K => 202 °C (6 баллов)**

**Всего максимум 18 баллов**

**Задание 4.**

1. Qр(а) = Qобр(C3H8) - Qобр(C3H6) = 105 – (-53) = **158 кДж/моль (2 балла)**.

Qр(б) = 8*E*C-H + 2*E*C-C – *E*H-H – 3*E*C-C – 6*E*C-H = 2*E*C-H– *E*H-H – *E*C-C = 410·2 – 350 – 436 = 34 **кДж/моль (3 балла)**

2. Обозначим энергию искажённой связи *E*C\*-C\*, получим:

Q = 8*E*C-H + 2*E*C-C – *E*H-H – 3*E*C\*-C\* – 6*E*C-H = 2*E*C-H + 2*E*C-C – *E*H-H – 3*E*C\*-C\* = 158 кДж/моль

*E*C\*-C\* = (2*E*C-H + 2*E*C-C – *E*H-H - 158)/3 = (410·2 + 350·2 – 436 - 158)/3 = **309 кДж/моль (3 балла)**

3. Qр(а) = Qсгор(C6H6) + 3Qсгор(H2) - Qсгор(C6H12) = 3300 + 286·3 – 4200 = **-42 кДж/моль (2 балла)**

Qр(б) = 12*E*C-H + 6*E*C-C - 3*E*C-C - 3*E*C=C – 3*E*H-H - 6*E*C-H =6*E*C-H + 3*E*C-C - 3*E*C=C – 3*E*H-H = 410·6 + 350·3 - 610·3 - 436·3 = **372 кДж/моль (2 балла**)

4. Δ*E* = 372 – (-42) = **414 кДж/моль (1 балл)**

5. Запишем реакцию 2C3H6 = C6H12

Теплоту этой реакции оценим по энергиям связи:

Qр = 6*E*C-C - 6*E*C\*-C\* = (350 – 309)·6 = 246 кДж/моль

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

Qр = Qобр(C6H12) - 2Qобр(C3H6)

Qобр(C3H6) = -53 кДж/моль, откуда **Qобр(C6H12) = 140 кДж/моль (3 балла)**

Qр = 2Qсгор(C3H6) - Qсгор(C6H12)

Qсгор(C6H12) = 4200 кДж/моль, откуда **Qсгор(C3H6) = 2223 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 хроме: **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*(**З**) = 52/0.2464 = 211 г/моль

За вычетом массы самого хрома и массы как минимум одной молекулы пиридина (*M* = 79 г/моль) получаем остаток 80 г/моль. Этот остаток может быть получен следующими комбинациями: C5H5N + H, S + 3O, 2S + 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.

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

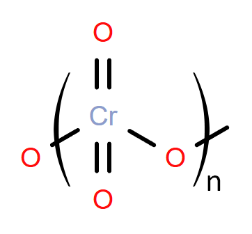
3. Уравнения реакций:

1. **Cr + 2KOH + KClO3 → K2CrO4 + KCl + H2O**
2. **2K2CrO4 + H2SO4 → K2Cr2O7 + K2SO4 + H2O**
3. **K2Cr2O7 + 3SO2 + H2SO4 → Cr2(SO4)3 + K2SO4 + H2O**
4. **4K2CrO4 + 3N2H4 + 4KOH + 4H2O → 4K3[Cr(OH)6] + 3N2**
5. **nK2Cr2O7 + 2nH2SO4 → 2(CrO3)n + 2nKHSO4 + nH2O (допустимо написание CrO3, вариант с K2SO4 оценивается в 0.5 балла)**
6. **K2Cr2O7 + 6H2SO4 + 4KCl → 2CrO2Cl2 + 6KHSO4 + 3H2O (вариант с K2SO4 оценивается в 0.5 балла)**
7. **K2Cr2O7 + H2SO4 + 4H2O2 + 2C5H5N → 2CrO(O2)2·C5H5N + K2SO4 + 5H2O**

**(каждое уравнение – 1 балл)**

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

5. В условиях, указанных в задаче, дихромат полимеризуется с образованием (CrO3)n



**(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** | ***М*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 А – 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*ср(A + D) = 10.66 = 1/3· 2 + 2/3·*M*(D) или 2/3· 2 + 1/3·*M*(D), что даёт для *M*(D) варианты 15 или 28 г/моль. Для первого случая затруднительно подобрать газ, а второй молярной массе могут соответствовать азот N2, угарный газ CO, этилен C2H4 или диборан B2H6 (с грубыми округлениями). Основной продукт М – жидкий, поэтому азот можно исключить. Этилен также не даёт с водородом жидкий продукт, диборан с водородом не реагирует. Остаётся CO. Учитывая соотношение CO + 2H2 и отсутствие побочных продуктов, можно прописать веществу M формулу CH4O. 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 N2 и 3H2 равна 8.5 г/моль, что подтверждает эту гипотезу. Итак, B – N2, C – NH3.

Четвёртая смесь содержит NH3 и газ E. Последний, учитывая условия его получения, может содержать углерод, водород и кислород. Учитывая, что молярная масса смеси равна 16.5, E должен иметь молярную массу меньше этой величины. Подходит только метан CH4. Смесь NH3 и CH4 реагирует с образованием P 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 P также получают из смеси NH3 и CO, содержащей кислород в элементном составе. Разумно предположить, что W – H2O.

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 N2O или CO2. Для синтеза ценного промышленного продукта используется последний: смесь 2NH3 и CO2 даёт мочевину (NH2)2CO.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **A** | **B** | **C** | **D** | **E** |
| **H2** | **N2** | **NH3** | **CO** | **CH4** |
| **F** | **M** | **W** | **P** | **U** |
| **CO2** | **CH3OH** | **H2O** | **HCN** | **(NH2)2CO** |

**По 1 баллу за формулу**

**Уравнения реакций:**

**N2 + 3H2 = 2NH3**

**CO + 2H2 = CH3OH**

**CH4 + NH3 = HCN + 3H2**

**CO + NH3 = HCN + H2O**

**CO2 + 2NH3 = (NH2)2CO + H2O**

**По 1 баллу за уравнение**

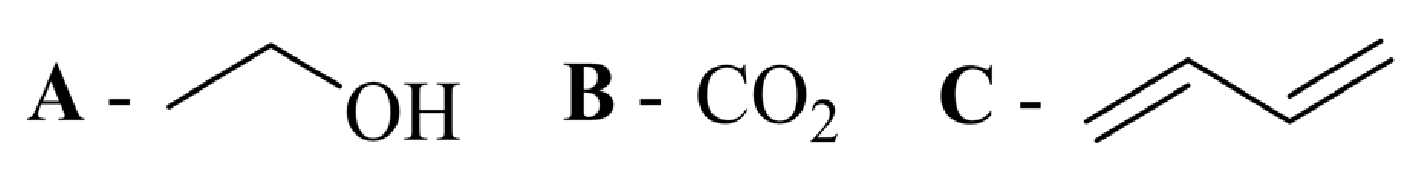
Молярная масса HCN равна 27 г/моль. Рассчитаем плотность по преобразованному уравнению Менделеева-Клапейрона: ρ = p·M/(R·T) = 98.67·27/(8.314·320) = **1.00 г/л (2 балла)**

(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, СО2 (**В**) и этанол, С2Н5ОН (**А**). Далее под действием оксидов металлов происходит окисление и сочленение двух молекул этилового спирта с выделением органического продукта в виде бутадиена-1,3 (**С**). Таким образом:



**Каждая верная структура вещества по 1 баллу**

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



**3 возможных способа - по 1 баллу**

2. **Реакция Лебедева**. Уравнение:

**2C2H5OH = C4H6 + 2H2O + H2 (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, СН3ОН является ядом, приём которого вызывает сильное отравление вплоть до летального исхода. В промышленности метанол получают из двух газов: водорода и угарного газа.

**F/G – H2, G/F – CO, E – CH3OH, H – CH2O, I - HCOOH**

**По 1 баллу за каждое вещество**

**Всего максимум 17 баллов**

**Задание 4.**

*n/n*max = 0.9. Решаем уравнение вида:



Откуда ***p* = 1800 Па (2 балла)**.

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





Что даёт ***K* = 8.1·10-5 Па-1 (2 балла)**, ***n*max = 1.62·10-2 моль (2 балла)**.

Давление 8000 Па будет соответствовать количеству вещества:



*m* = 6.36·10-3·28·103 = **178 мг (2 балла)**

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



Откуда ***p* = 24200 Па (2 балла)**.

В случае предельной адсорбции материал адсорбирует  
*N* = *n*max·*N*A = 1.62·10-2·6.022·1023 = 9.76·1021 молекул. Учитывая, что площадь одной молекулы равна 16 Å2 = 16·10-20 м2, общая площадь материала составит  
9.76·1021·16·10-20 = 1562 м2, а удельная площадь поверхности 1562/0.434 = **3600 м2/г (3 балла)**.

Адсорбция из газовой фазы происходит за счёт образования новых связей 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)** | **BF3** | **H[BF4]** | **ThB6** | **B2O3** |
| **E** | **F** | **G** | **H** | **I** |
| **H3BO3** | **H2B4O7** | **BCl3** | **Na[BH4]** | **NaBO2** |

**(по 1 баллу за формулу)**

Уравнения реакций:

1. **2B + 3F2 → 2BF3**
2. **BF3 + 3H2O → H3BO3 + 3HF**
3. **HF + BF3 → H[BF4]**
4. **Th + 6B → ThB6**
5. **4B + 3O2 → 2B2O3**
6. **H2B4O7 → 2B2O3 + H2O**
7. **4H3BO3 → H2B4O7 + 5H2O**
8. **B2O3 + 3C + 3Cl2 → 2BCl3 + 3CO**
9. **BCl3 + 4NaH → Na[BH4] + 3NaCl**
10. **Na[BH4] + 2H2O → NaBO2 + 4H2**

**(по 1 баллу за уравнение)**

**Всего максимум 20 баллов**

**Задание 2.**

**1.** Газ **Б** выделяется из щёлочи, следовательно, **Б – NH3 (1 балл)**, а газ **Г** выделяется из кислоты, скорее всего, это СО2 или SO2.

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

*М*(А) = *М*(N)·*x*/*w*(N)

*М*(А) = 14·*x*/0.4665 = 30*x* г/моль,

*х* – количество атомов азота в соединении.

**М(А) = 60 г/моль (1 балл)** (при х = 2). Эта молярная масса соответствует молярной массе карбамида – **А – (NH2)2CO (1 балл)**. При его щелочном гидролизе выделяется аммиак, а при кислотном – углекислый газ **Г – CO2 (1 балл)**.

Х существует в растворе в форме цвиттер-иона, не содержит углерода и образуется в ходе реакции (NH2)2CO c безводной H2SO4, исходя из этого, логично предположить, что **Х – (H3N)+(SO3)- (2 балла)**.

Реакцией бинарных неорганических веществ Б и В можно получить (H3N)+(SO3)-. Зная, что **Б** – это NH3, устанавливаем, что **B – SO3 (1 балл)**.

Структурная формула цвиттер-иона **Х (1 балл)**:



**2. Уравнения реакций (по 1 баллу)**

**Реакция 1: (H2N)2CO + 2H2SO4 = CO2 + (H3N)+(SO3)- + NH4HSO4**

**Реакция 2: NH3 + SO3 = (H3N)+(SO3)-**

**3.** **Ж** описывается как горючий газ, имеющий тетраэдрическую геометрию, наиболее простым предположением является, что **Ж – CH4 (1 балл)**. Реакция аммиака с метаном, протекающая при 1200 -1300 °С, используется для получения циановодорода в промышленности, **З – HCN (1 балл)**:

CH4 + NH3 = HCN + 3H2

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

**HCN + KOH = KCN + H2O**

**2KCN + O2 = 2KOCN**

Cоль Д имеет в своём составе цианат-анион (как и соль KOCN по условию) и была получена из (H2N)2CO, значит, катионом соли Д является аммоний. Следовательно, **Д – (NH4)OCN (1 балл)**.

**4.** При нагревании цианат аммония (NH4OCN) превращается в карбамид ((NH2)2CO). Впервые этот синтез был осуществлён Фридрихом **Вёлером (1 балл)** в 1828 году.

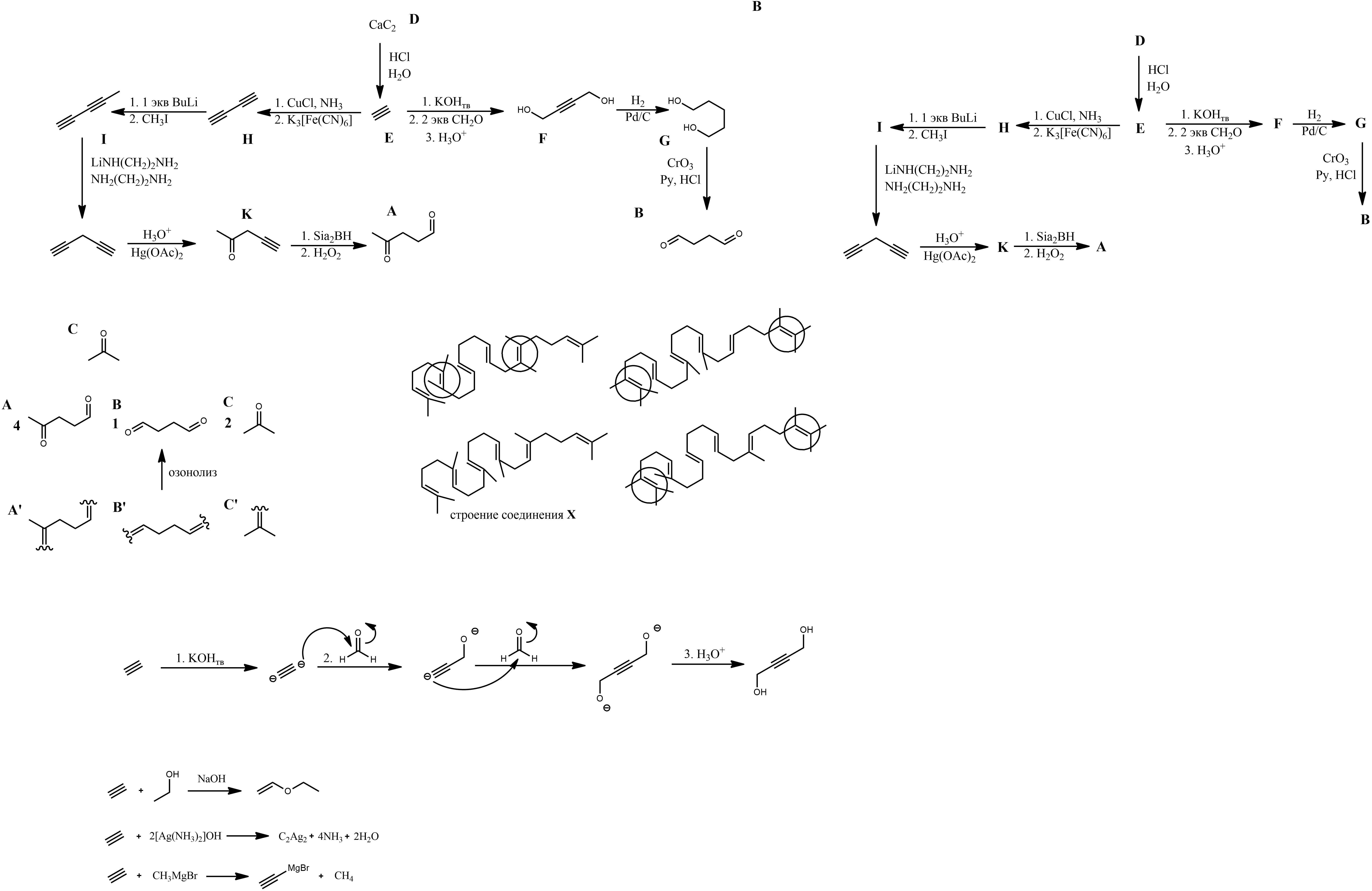
**Всего максимум 16 баллов**

**Задание 3.**

Решение задачи следует начать с установления формулы **D**. Массовая доля углерода в нём равна 37.5 %. Судя по дальнейшим реакциям наращивания углеродного скелета, можно сделать предположение, что в **D** содержится от 2 до 5 атомов углерода. Тогда можно воспользоваться перебором и составить таблицу по формуле:

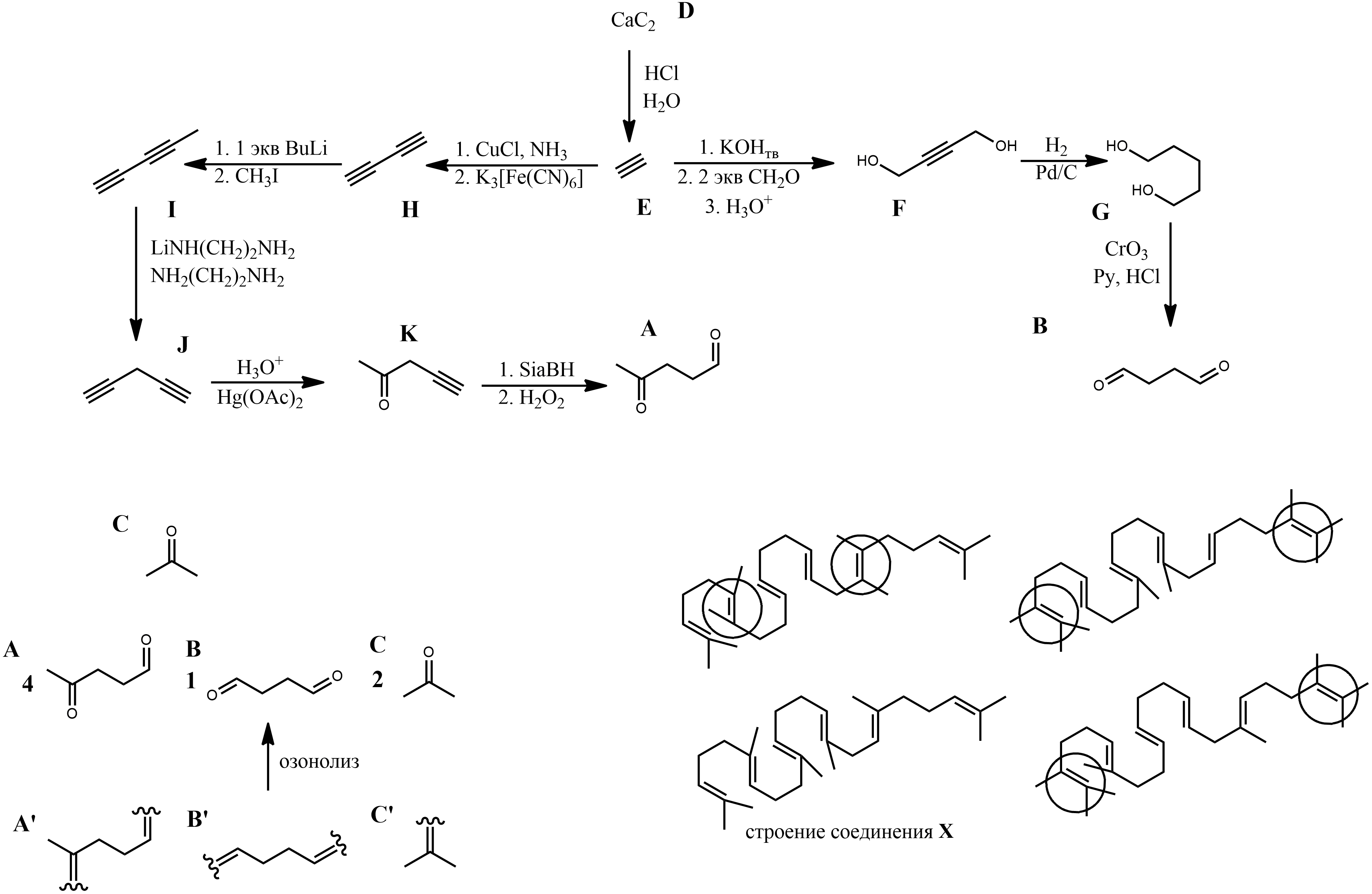
|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Число атомов углерода, n | Молярная масса D, г/моль | Mr (D) – 12n |
| 2 | 64 | 64 - 12·2 = 40 **(Ca2+)** |
| 3 | 96 | 96 - 12·3 = 60 (?) |
| 4 | 128 | 128 – 12·4 = 80 (?) |
| 5 | 160 | 160 – 12·5 = 100 (?) |

Таким образом веществом **D** является карбид кальция **CaC2**. Схема превращений, представленная в задаче:



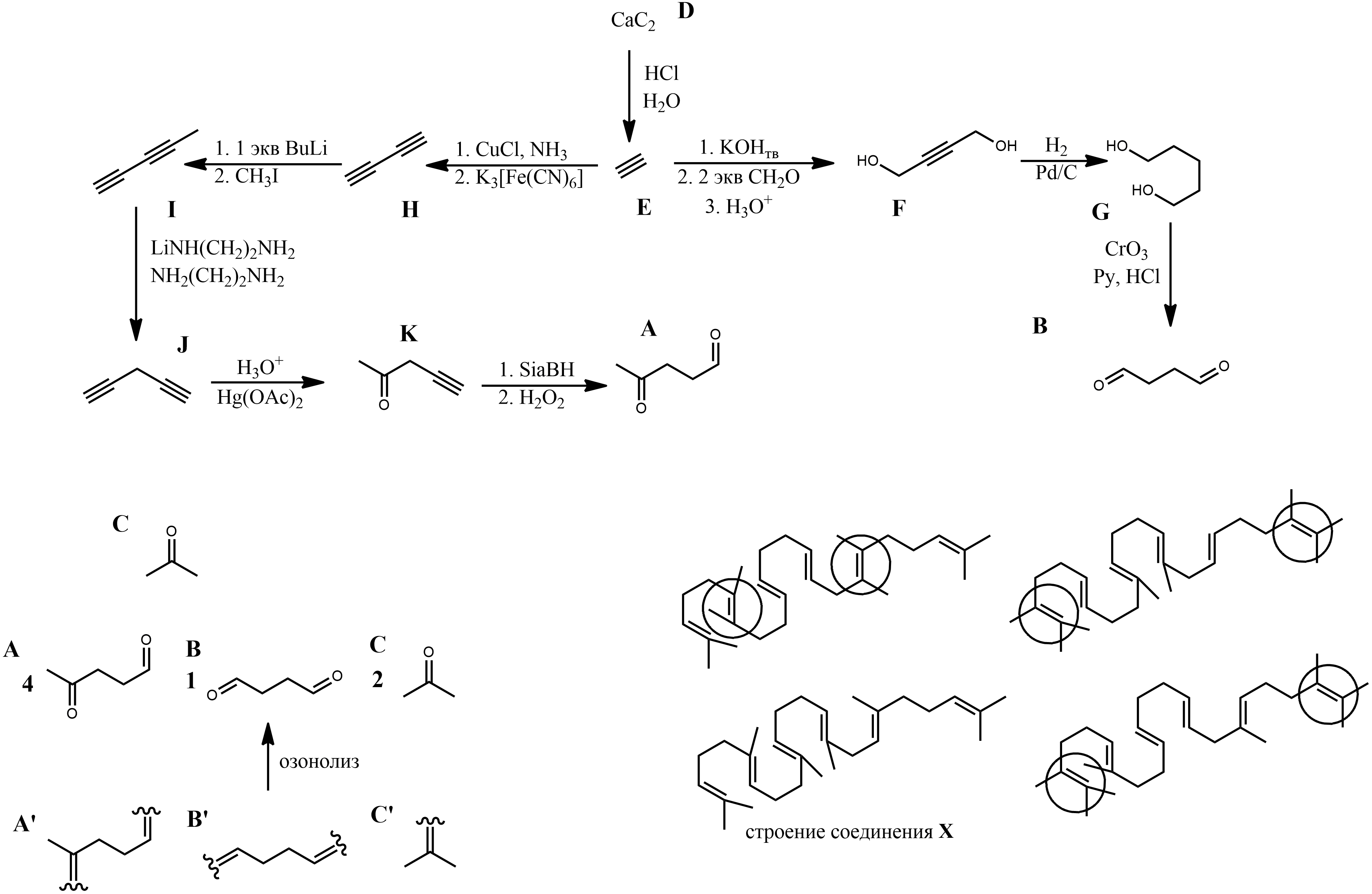
Вещество **С** содержит 62.07% углерода, также известно, что оно получено при озонолизе соединения **Х**, следовательно **С** является также как **А** и **В** кетоном и/или альдегидом. Способ расчёта аналогичен способу установления состава вещества **D**.

Тогда на три атома углерода получаем формулу С3Н6О, что соответствует пропаналю и пропанону. Подсказкой в выборе служит упоминание о кумольном синтезе, в ходе которого в промышленности получают фенол и ацетон, значит вещество **С** – это пропанон или ацетон.

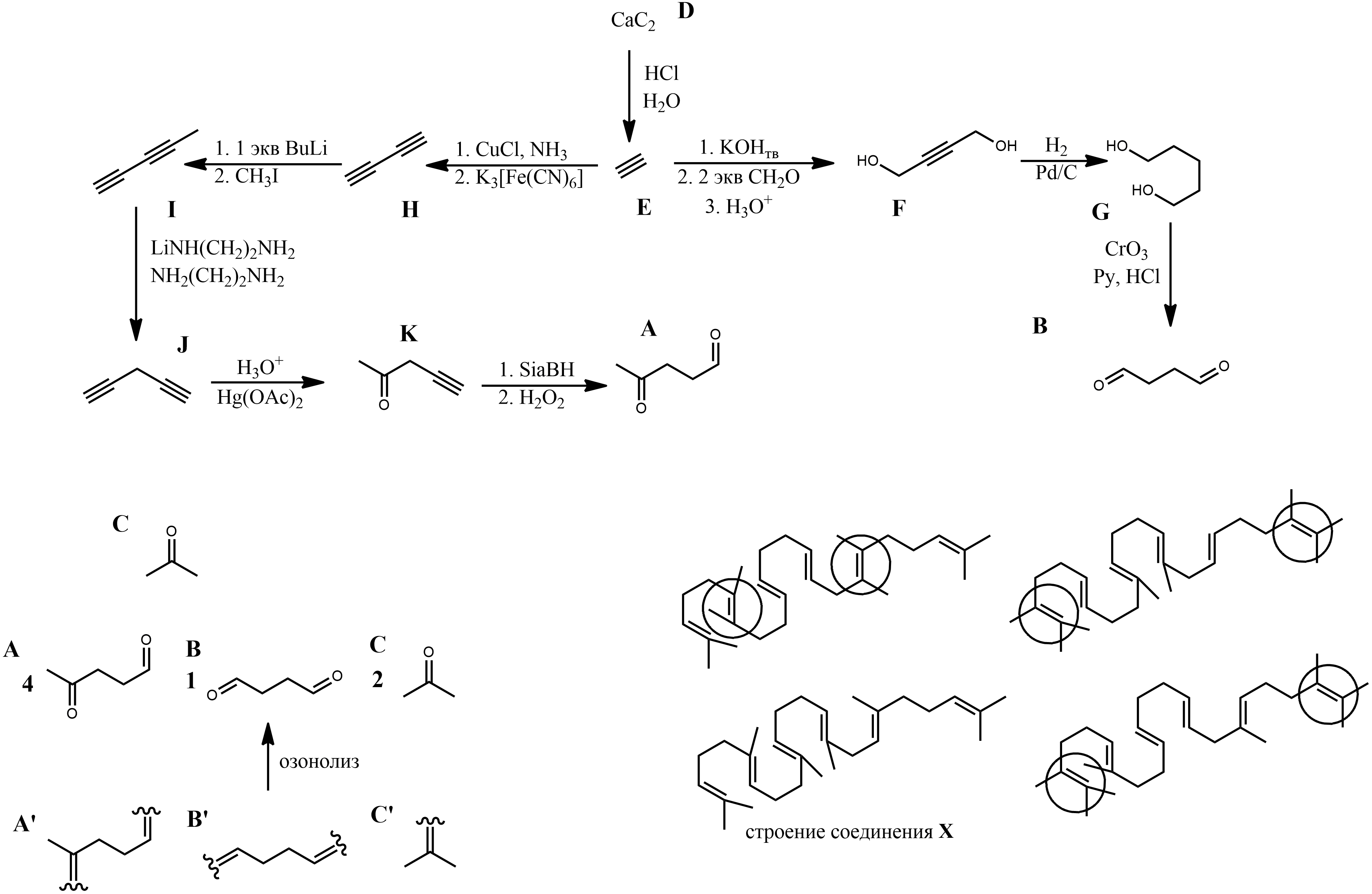


**За структурную формулу каждого вещества по 1.5 балла**

Так как в ходе восстановительного озонолиза 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 **C’** являются концевой частью структуры **Х**. Поскольку **X** 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:



Откуда [H+] = 6.57·10-3 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-] = Kw/[H+] = 10-14/10-9 = 10-5 М. Щелочная среда обусловлена гидролизом по аниону; рассчитаем сперва константу равновесия этого процесса:



Тогда Ka2 = Kw/Kh1 = 10-14/(1.18·10-9) = **8.49·10-7 (2 балла)**

3. При pH = 7.00 можно пренебречь содержанием формы H2X в растворе. Раствор, содержащий только HX- и X2-, будет буферным; соотношение концентраций форм можно выразить через величину Ka2:



Откуда [X2-] = 8.5[HX-]. Процесс смешения представим следующей брутто-реакций:

H2X + 18X2-= 17X2- + 2HX-

Откуда следует, что H2X и Na2X необходимо смешать в мольном соотношении 1 к 18. С учётом разницы в концентрациях имеем: n2/n1 = (C2V2)/(C1V1) = (8.50·10-3V2)/(10-2V1) = 18, откуда **V2/V1 = 21.2 (3 балла)**.

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

[H2Y] = 10-3.5·[HY-]/(9.33·10-4) = 0.339[HY-]

[Y2-] = 3.63·10-5·[HY-]/(10-3.5) = 0.115[HY-]

[H2Y] + [HY-] + [Y2-] = 0.05 = 0.339[HY-] + [HY-] + 0.115[HY-]

Откуда **[HY-] = 0.0343 М, [H2Y] = 0.0117 М, [Y2-] = 0.0040 М (по 2 балла за концентрацию каждой частицы)**

n(C) = n(CO2) = 0.896/22.4 = 0.04 моль

n(H) = 2n(H2O) = 2·0.36·1/18 = 0.04 моль

n(O) = (1.16 – 0.04·12 – 0.04·1)/16 = 0.04 моль

Простейшая формула вещества **CHO**, но дикарбоновая кислота должна содержать как минимум 4 атома кислорода, поэтому наиболее вероятный вариант – **C4H4O4 (2 балла)**. Выделяя карбоксильный группы, получаем формулу радикала C2H2. 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 H2X и H2Y со структурами, обратимся к величинам констант кислотности. Видно, что для H2X константы кислотности различаются на 5 порядков; при этом Ka1 выше, чем соответствующая величина у H2Y, а Ka2, 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 H2Y) 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**