**Министерство образования и науки РТ**

**Казанский федеральный университет**

**Муниципальный этап Всероссийской олимпиады школьников по химии 2021–2022 гг.**

**Решения**

**Авторы и составители: Болматенков Д.Н., Серяков С.А., Буткалюк П.С., Седов 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 41 балл, в 9 классе 42 балла, в 10 классе 49 баллов, в 11 классе 61 балл.

**8 класс**

**Задание 1.**

1. Указанные изотопы могут образовывать молекулы H2, D2, T2, HD, HT и DT **(по 0.5 балла за каждую формулу, всего 3 балла. Указание верного числа молекул – 6 – без перечисления формул оценивается в 1 балл).**

2. При образовании молекулы водорода молекула H2 образуется с вероятностью 0.99989·0.99989, молекула HD – с вероятностью 2·0.99989·0.00011 (двойка появляется из-за неразличимости молекул DH и HD), молекула D2 – с вероятностью 0.00011·0.00011. Последняя вероятность и будет равна доле молекул D2: **1.21·10-8 или 1.21·10-6 %**. **(2 балла)**.

3. Поскольку объём молекул тяжёлой воды практически не отличается от объёма молекул обычной воды, отношение их плотностей равно отношению молярных масс, то есть 20/18. Плотность обычной воды равна 1 г/мл, тогда плотность тяжёлой воды равна приблизительно **1.11 г/мл** (справочное значение 1.104 г/мл). **(2 балла)**

4. Ответить на этот вопрос проще всего, проанализировав ответ на пункт 1 и добавив к каждой из возможных молекул водорода один из изотопов кислорода. Молекул водорода было шесть, тогда можно получить 3·6 = **18** разных молекул воды **(2 балла)**.

5. Масса 20 может быть получено следующими комбинациями молярных масс:

1 + 3 + 16 = 20

2 + 2 + 16 = 20

1 + 2 + 17 = 20

1 + 1 + 18 = 20

Соответствующие формулы – **H16OT, D216O, H17OD, H218O** **(по 0.5 балла за каждую формулу, всего 2 балла. Указание верного числа молекул – 4 – без перечисления формул оценивается в 1 балл)**

**Всего максимум 11 баллов.**

**Задание 2.**

1. Выпавший осадок, очевидно, является сульфидом:

MSO4 + H2S = MS↓ + H2SO4 **(2 балла за уравнение с любым двухвалентным металлом M)**

Примем относительную атомную массу металла за *x*. Тогда молярная масса сульфата составит *x*+96, а сульфида *x* + 32. Масса исходного сульфата равна *m*(MSO4) = 300·0.0077 = 2.31 г. Можно составить пропорцию:



Решая данное уравнение, получим *x* = 112,4 г /моль, что соответствует кадмию (**Сd**) **(4 балла)**

CdSO4+H2S = CdS↓ + H2SO4

2. После удаления осадка в растворе остаётся серная кислота **H2SO4** **(1 балл).** Масса серной кислоты, которая остается в растворе, равна:

*m*(CdSO4) / *M*(CdSO4)·*M*(H2SO4) = 1,09 г.

Масса раствора составит:

300 – *m*(CdSO4) + *m*(H2SO4) = 298,8 г.

Массовая доля серной кислоты:

1,09 / 298,8·100% ≈ **0,36 %** **(2 балла)**

**Всего максимум 9 баллов.**

**Задание 3.**

1. а) Общее количество атомов в алкане равно *n* + (2*n* + 2) = 3*n* + 2. Если 3*n* + 2 = 38, то *n* = 12. Формула **C12H26 (1 балл)**

б) Массовая доля углерода в алкане равна: *ѡ*(С)= 12*∙n*/(12*∙n* + 2*∙n* + 2) = 0.8

Решение данного уравнения относительно *n* даёт *n* = 2. Формула **C2H6 (1 балл)**

в) Масса одной молекулы равна отношению молярной массы вещества к числу Авогадро. Тогда *M* = 1.43·10-22 *∙* 6.022·1023 = 86 г/моль

12*∙n* + 2*∙n* + 2 = 86, откуда *n* = 6. Формула **C6H14 (1 балл)**

г) Запишем уравнение реакции сгорания в общем виде:

C*n*H2*n*+2 + (1.5*n*+0.5)O2 = *n*CO2 + (*n*+1)H2O

Количество вещества воды *n*(H2O) = 1.44/18 = 0.08 моль, а количество вещества алкана равно 1/(14*n*+2). С учётом коэффициентов в уравнении реакции имеем следующее: 1/(14*n*+2)=0.08/(*n*+1). Решение данного уравнения даёт *n* = 7. Формула **C7H16** **(1 балл)**

д) Отношение числа атомов водорода к числу атомов водорода равно (2*n*+2)/*n* = 2.5, откуда *n* = 4. Формула **C4H10 (1 балл)**

е) Атом водорода состоит из одного протона и содержит 0 нейтронов. Атом углерода содержит 6 нейтронов и 6 протонов. Общее количество протонов в алкане равно (6*n* + 2*n* + 2), а общее количество нейтронов – 6*n*. Составим уравнение вида: 6*n*·1.4 = 8*n* + 2, решив которое, получим *n* = 5. Формула алкана **C5H12** **(1 балл)**

2. Необходимо решить квадратное уравнение вида:

400 = 101.4 + 46.75*n* – 1.19*n*2

Данное квадратное уравнение имеет корни, близкие к 8 и 31, по условию 1 < *n* < 20, поэтому *n* = 8. Формула **C8H18 (2 балла)**

3. Составим неравенство вида: 298 > 101.4 + 46.75*n* – 1.19*n*2

(в качестве комнатной температуры можно выбрать значение в 20 или 25 °С)

Из неравенства получаем, что для целого *n* = 4 алкан остаётся газообразным, а для *n* = 5 его температура кипения составляет уже 305 К (32 °С). Таким образом, алканы становятся жидкими при комнатной температуре при наличии **5** или более атомов углерода в молекуле **(1 балл)**

4. Выразим массовую долю углерода через *n*:

*ѡ*(С)= 12*n* / (12*∙n* + 2*∙n* + 2) = 12*n* / (14*∙n* + 2)

Описанная зависимость возрастает при увеличении *n* и минимальна при *n* = 1. В этом случае массовая доля равна **75 %** **(1 балл)**. При очень большом значении *n* массовая доля углерода близка к 12/14, или **86 %** **(1 балл)**.

**Всего максимум 11 баллов.**

**Задание 4.**

Для приведённых солей сумма массовых долей 100%, значит, других элементов, кроме указанных, в их составе не содержится. Пусть соль 3 имеет состав АmBnOz, тогда молярная масса соли составляет М3 = 16·*z*/0.353 = 45.326·*z* г/моль, поскольку большинство химических элементов имеют молярные массы близкие к целым, стоит подобрать натуральное число *z* так, чтобы М3 также была близка к целым числам.

*z* = 2 , M3 = 90.65 г/моль; *z* = 3 , M3 = 135.98 г/моль ≈ 136 г/моль. Попробуем найти массы А и В, исходя из предположения, что 136 г/моль – молярная масса соли 3:

*m*·M(A) = *w*A·M3 = 0.411·136 = 55.9 г/моль что весьма близко к атомной массе железа, а при делении на целые m даёт 28 (Si), 14 (N) и 7 (Li). Для массы В *n*·M(B) = *w*B·M3 = 0.236·136 = 32.0 г/моль, что близко к молярной массе серы. По условию вещество 3 это соль, значит, среди вариантов А следует исключить неметаллы, а с учетом того что литий проявляет единственную степень окисления +1, элемент А – Fe.

Ответ: **А – Fe, B – S**. (**По 2 балла за каждый из элементов, всего 4 балла)**

Определим составы солей:

Соль 3 Fe : S : O = 41.1/56 : 23.6/32 : 35.3/16 = 1 : 1 : 3 - **Соль 3 – FeSO3 , Fe+2, S+4**

Соль 2 Fe : S : O = 36.8/56 : 21.1/32 : 42.1/16 = 1 : 1 : 4 - **Соль 2 – FeSO4, Fe+2, S+6**

Соль 1 Fe : S : O = 27.9/56 : 24.1/32 : 48.0/16 = 2 : 3 : 12 - **Соль 1 – Fe2(SO4)3, Fe+3, S+6.**

**По 0.5 балла за каждую верную формулу соли, по 0.25 балла за каждую верную степень окисления, всего 3 балла.**

2. Пирит **FeS2 (Fe+2, S–1)**, магнетит **Fe3O4, (Fe+2+Fe+3, O–2 либо Fe+8/3, O–2)**.

Вместо пирита также засчитывается грейгит **Fe3S4, (Fe+2+Fe+3, S–2 либо Fe+8/3, S–2)**.

**По 0.5 балла за каждую верную формулу, по 0.25 балла за каждую верную степень окисления элемента, всего 3 балла.**

**Всего максимум 10 баллов.**

**9 класс**

**Задание 1.**

1. *w*(P) = 2.15·100% / 22 = 9.8 %. **(1 балл)**

*w*(Q) = 100% – 9.8 % =90.2 %. **(1 балл)**

2. Определим молярную массу газа **R**: *M*(**R**)/22.4 = 8.73/4.44, откуда *M*(**R**) = 44 г/моль, **R – СО2 (1 балл)**, поскольку другие газы с такой молярной массой (С3Н8 и N2O) не могут выделяться при обработке природных минералов кислотой. Таким образом, один из компонентов породы – карбонат, масса карбоната составит *m* = (22 – 2.15) = 19.85 г, количество СО2 *n* = 4.44/22.4 = 0.2 моль. По уравнению реакции:

Me2(CO3)z + 2*z*CH3COOH = 2Me(CH3COO)2 + *z*H2O + *z* CO2

Молярная масса карбоната *М* = *m*·*z*/*n* ≈ 100·*z*, в то же время *М* = 2·*М*(Мe) +60*z*, откуда *М*(Мe) = 20*z*, при *z* = 2 подходит кальций. Значит **Q – CaCO3**, **S – Ca(CH3COO)2** **(по 1,5 балла, всего 3 балла).**

Судя по описанию (бинарное вещество, которое растворяется только в плавиковой кислоте и щелочи) второе вещество это **SiO2 = Р** (**2 балла).**

3. **SiO2 + 4NaOH = Na4SiO4 + 2H2O либо SiO2 + 2NaOH = Na2SiO3 + Н2О**

**SiO2 + 4HF = SiF4 + 2H2O либо SiO2 + 6HF = H2[SiF6] + 2H2O**

**По 1 баллу за каждое верное уравнение, всего 2 балла.**

**Всего максимум 10 баллов.**

**Задание 2.**

1. Составим уравнения разложения, выразим потерю массы через атомную массу металла и определим вещества:

M2Ox = 2М + 0.5хО2

0.069 = 16х/(2М + 16х), откуда М = 108·х, при х = 1 подходит Ag. Значит, вещество **I – Ag2O**.

M2O2y = M2Oy + 0.5yО2

0.0945 = 16y/(2M + 32y), откуда М = 68.65·y, при у = 2 подходит барий (137 г/моль). **II – BaO2**.

M2(CO3)z = M2Oz + zCО2

0.44 = 44z/(2M + 60z), откуда М = 20·z, при z = 2 подходит кальций, **III – CaCO3**.

M(NO3)m = 0.5M2O2m + mNО2

0.514 = 46m/(M + 62m), откуда М = 27.5·m, при m = 2 подходит марганец, **IV – Mn(NO3)2**.

Определим массу соли **V**: 1.5 моль H2O = 27 г – 15.7 % молярной массы, 1 моль соли **V** весит 27/0,157 = 172 г/моль. Металл должен совпасть с одним из металлов в солях **I**–**IV**, сравнительно маленькое значение молярной массы исключает барий и серебро. Если соль включает в себя кальций (40 г/моль) и 1.5 молекулы воды, то на неизвестный кислотный остаток останется не более 172 – 40 – 27 = 105 г/моль. Среди распространённых кислотных остатков близкую молярную массу имеют фосфат и сульфат. Последний отличается по молярной массе от полученного значения на 9 г/моль, т.е. на половину молекулы воды. Таким образом, описаны превращения гипса, **V – CaSO4·2H2O**, переходящий при прокаливании в СаSO4·0.5H2O.

**2Ag2O = 4Ag + О2**

**2BaO2 = 2BaO + О2**

**CaCO3 = CaO + CО2**

**Mn(NO3)2 = MnO2 + 2NО2**

**CaSO4·2H2O = СаSO4·0.5H2O + 1.5H2O**

**За каждое верно определённое веществ по 1.5 балла, за уравнения реакций по 0,5 балла, всего 10 баллов.**

2. СаSO4·0.5H2O обезвоживается при более высокой температуре, также при высоких температурах разлагается MnO2 с образованием Mn2O3 и Mn3O4.

Ответ: **IV и V** **(по 1 баллу, всего 2 балла, за выбор трех вариантов минус 1 балл, более трех – минус 2 балла, но не ниже 0 баллов).**

**Всего максимум 12 баллов.**

**Задание 3.**

1. В щелочи растворяются только Al и Be. В случае **с магнием реакция не идёт**.

**Al + NaOH + 3H2O = NaAl(OH)4 + 1,5 H2↑**

**Be + 2NaOH + 2H2O = Na2Be(OH)4 + H2↑**

Очевидно, что цилиндр сделан не из магния.

В кислоте растворяются все три образца

**Al + 3HCl = AlCl3 + 1,5 H2↑**

**Be + 2HCl = BeCl2 + H2↑**

**Mg + 2HCl = MgCl2 + H2↑**

**(по 0.5 балла за реакцию и указание невозможности реакции, всего 3 балла).**

2. Заметим, что при растворении Al и Be в кислоте и щелочи выделяется одинаковое количество водорода. Поэтому цилиндр может переместиться на второе место, только если на первое место по объему водорода выйдет образец из магния.

Пусть длина стороны куба *а* = 1 см. Тогда его объем *V* = *a*3 = 1см3

Объем шара  = 4,19 см3

Объем цилиндра *V* = *H*×π×*R*2= *a*×π×(*a*/2)2 = 0,785 см3

Найдем объем газа, который выделится из образцов:

*V*(H2) = *V*×ρ/М×22,4×X (X = 1 для Mg, Be и X=1,5 для Al)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  | *V*(H2), л | | |
| Образец | *V*, см3 | Al | Mg | Be |
| Куб | 1 | **3,36** | 1,62 | 4,56 |
| Шар | 4,19 | 14,1 | **6,8** | 19,2 |
| Цилиндр | 0,785 | 2,64 | – | **3,59** |

Если из магния был бы сделан куб, то он не вышел бы на первое место по объему водорода. Следовательно, **из магния состоит шар**. В условиях, когда магний не растворяется, на первом месте находится **цилиндр**, это выполняется только при условии, что он сделан **из бериллия**. Значит **куб из алюминия** **(по 1 баллу за соотнесение, всего 3 балла).**

3. Суммарный объем всех трех образцов равен 5,97 см3. Суммарный объем водорода 13,75 л (13750 см3), что превышает суммарный объем образцов приблизительно в **2300 раз**. **(2 балла)**

4. Расчёт ранее вёлся на произвольное количество металлов, соответствующее *a* = 1 см. Выразим массу металлов через *a*:

*m* (Be) = 1.84×*a*×π×(*a*/2)2 = 1.445*a*3

*m* (Al) = 2.7*a*3

*m* (Mg) = 1.74×4π*a*3/3 = 7.29*a*3

Общая масса равна 1.445*a*3 + 2.7*a*3 + 7.29*a*3 = 11.435*a*3 = 20. Откуда *a* = **1.2 см**. **(2 балла)**

**Всего максимум 10 баллов.**

**Задание 4.**

1. Как следует из первой реакции, энергия связи O–H равна 464 кДж/моль. Выразим энтальпию второй реакции через энергии связи в реагентах и продуктах:

Δ*H*2 = *E*(H–H) – *E*(O–H) = 436 – 464 = **–28 кДж/моль** **(2 балла)**

2. В ходе реакции 3 происходит разрыв двойной связи O=O в молекуле кислорода и образование связи OH:

Δ*H*3 = *E*(O=O) – *E*(O–H) = *E*(O=O) – 464 = 34 кДж/моль

Откуда *E*(O=O) = 34 + 464 = **498 кДж/моль** **(2 балла)**

3. В результате реакции 4 разрывается связь H–H и образуется связь O–H. Энтальпия этого процесса совпадает с энтальпией реакции 2:

Δ*H*4 = *E*(H–H) – *E*(O–H) = 436 – 464 = **–28 кДж/моль** **(2 балла)**

Также можно обратить внимание на то, что реакция 5 противоположна реакции 1. Следовательно, она имеет противоположное значение энтальпии:

Δ*H*5 = –Δ*H*1 = **–464 кДж/моль** **(2 балла)**

4. Нужно рассчитать энтальпию реакции H2 + 0.5O2 = H2O.

Эта энтальпия, выраженная через энергии связи, равна:

Δ*H* = *E*(H–H) + 0.5 *E*(O=O) – 2 *E*(O–H) = 436 + 0.5·498 – 2·464 = **–243 кДж/моль** **(2 балла)**

**Всего максимум 10 баллов**

**10 класс**

**Задание 1.**

1. Количество вещества газа *n* = 1.00 л / 22.4 л/моль = 0.0446 моль

Молярная масса газа: 1.25 г / 0.0446 моль = 28 г/моль **(2 балла)**

Газы, соответствующие этой молярной массе – **N2, CO, C2H4, B2H6**. **(по 1 баллу за любые 2 верных газа, всего 2 балла)**

2. Масса молекулы складывается из масс нейтронов и протонов. 1 моль каждой из этих частиц весит приблизительно 1 г. Тогда:

28 = *n*(P) + *n*(N) = *n*(P) + *n*(P) – 4

Откуда ***n*(P) = 16 и *n*(N) = 12 (по 1 баллу, всего 2 балла)**

Количество электронов совпадает с количеством протонов: ***n*(*e*) = 16**. **(1 балл)**

3. Перебор возможных вариантов молекул с учётом числа протонов и нейтронов ведёт к двум возможным формулам: C2H4 и B2H6. Остальные найденные варианты либо не удовлетворяют условию о числе нейтронов и протонов, либо не подчиняются правилам валентности.

Уравнения реакций сгорания:

**C2H4 + 3O2 = 2CO2 + 2H2O** **(1 балл)**

**B2H6 + 3O2 = B2O3 + 3H2O** **(1 балл)**

Вода – жидкий продукт, углекислый газ – газообразный, а оксид бора (III) – твёрдый. Тогда **X – B2H6, Y – C2H4. (по 1 баллу, всего 2 балла)**

4. Боран самовоспламеняется на воздухе и сразу бы сгорел при смешении с кислородом без дополнительного поджигания. Газ в сосуде – **C2H4**. **(1 балл)**

**Всего максимум 12 баллов.**

**Задание 2.**

Логично предположить, что одним из простых веществ является металл, другим – неметалл. При гидролизе данное вещество образует водородное соединение неметалла, которое сгорает с образованием оксида. Таким образом, необходимо найти твёрдый неметалл, образующий газообразный оксид. На эту роль подходят прежде всего углерод и сера.

Тогда вещество G – карбонат или сульфит металла, причём искомый металл с большой вероятностью двухвалентный (карбонаты одновалентных металлов, как правило, растворимы, а карбонаты трёхвалентных металлов неустойчивы). При этом из условия не следует прямо, какое из простых веществ – A или B – металл. Обозначив массу металла за *х*, решим четыре несложных уравнения.

A – металл, G – карбонат:



Откуда x = 40, что соответствует кальцию.

B – металл, G – карбонат:



Откуда x = 19, что соответствует фтору и не подходит к условию задачи.

A – металл, G – сульфит:



Откуда x = 53.33, что находится между марганцем и хромом.

B – металл, G – сульфит:



Откуда x = 25.3, что находится между магнием и алюминием.

Среди рассмотренных вариантов условию полностью соответствует только кальций. Тогда **A – Ca**, **B – углерод C** **(по 1 баллу, всего 2 балла)**.

Количество вещества кальция равно 2/40 = 0.05 моль, а количество вещества углерода составляет 1.2/12 = 0.1 моль. Тогда они реагируют в соотношении 1:2, образуя карбид кальция. Соединение **С –** **CaC2** **(1 балл)**. Гидролиз последнего ведёт к образованию ацетилена (**D – C2H2**) **(1 балл)** и взвеси **E –Ca(OH)2** **(1 балл).** При сгорании ацетилена образуется **F – CO2** **(1 балл).** Осадок **G** – карбонат кальция **CaCO3** **(1 балл).**

2. Уравнения реакций:

**Ca + 2C = CaC2**

**CaC2 + 2H2O = Ca(OH)2 + C2H2**

**2C2H2 + 5O2 = 4CO2 + 2H2O**

**CO2 + Ca(OH)2 = CaCO3 + H2O**

**CaCO3 + H2O + CO2 = Ca(HCO3)2**

**(По 1 баллу за каждое уравнение).**

**Всего максимум 12 баллов.**

**Задание 3.**

1. Отношение массы карбоната металла к массе углерода составляет 1 к 0.162:



Откуда х = 7, что соответствует литию **Li**. **(2 балла)**

2. **Многостенные** нанотрубки имеют большую плотность и в результате центрифугирования оказываются **на дне**. **(1 балл)**

3. Шестичленные циклы в нанотрубке могут быть ориентированы под разными углами к ее оси, поэтому не следует ожидать, что окружность перпендикулярного этой оси сечения включает целое число циклов. Для решения нужно представить трубку как развёрнутый лист площадью 2π*r*·*l*, состоящий из шестиугольников. Площадь одного шестиугольника может быть выражена через длину его стороны как  и равна 0.0524 нм2.

При этом каждый атом углерода в шестиугольнике принадлежит трём шестиугольникам, так что можно сказать, что один шестиугольник состоит из двух целых атомов углерода. Тогда в нанотрубке из 36000 углерода 18000 шестиугольников общей площадью 18000·0.0524 нм2 = 943 нм2. Поскольку радиус трубки равен 0.3 нм, её длина равна 943/(2·π·0.3) = **500 нм**. **(3 балла)**

4. Воспользуемся аналогичными рассуждениями. Площадь одной трубки равна π·0.6·1200 = 2262 нм2. Трубка содержит 2262/0.0524 = 43167 шестиугольников или 86334 атомов углерода.

Общее количество штук атомов углерода равно 6.022·1023·0.003/12 = 1.5·1020

Количество трубок равно: *N* = 1.5·1020 / 86334 = **1.7·1015 штук**. **(3 балла)**

5. Для ответа на данный вопрос необходимо составить неравенство вида:

1.5 – 0.35·*x* > 0.15

Откуда получаем, что *x* < 3.86. Трубка может включать три внутренних слоя. Максимальное количество слоёв равно **4**. **(3 балла)**

**Всего максимум 12 баллов.**

**Задание 4.**

1. Теплоту реакции изомеризации I в III можно выразить как разность теплот образования продуктов и реагентов:

*Q*(I–>III) = *Q*обр(III) – *Q*обр(I) = **–11.2 кДж/моль** **(1 балл)**

Если для вычисления использовать теплоты сгорания, то из теплот сгорания реагентов необходимо вычитать теплоты сгорания продуктов:

*Q*(I–>V) = *Q*сгор.(I) – *Q*сгор. (V) = **7.1 кДж/моль** **(1 балл)**

2. Там, где теплоту перехода можно найти через теплоты образования, эту же теплоту можно выразить через теплоты сгорания, и наоборот. Например, для изомеризации I -> III можно записать следующее:

*Q*(I–>III) = *Q*обр(III) – *Q*обр(I) = *Q*сгор.(I) – *Q*сгор. (III) = –11.2 кДж/моль

Теплота сгорания вещества I известна. Тогда *Q*сгор. (III) = 11.2 + 9173.1 = 9184.3 кДж/моль

Рассуждая аналогичным образом, можно заполнить всю таблицу:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Кадиен | I | II | III | IV | V |
| *Q*обр, кДж/моль | 156.6 | 156.6 | 145.4 | **165.7** | **163.7** |
| *Q*сгор, кДж/моль | 9173.1 | **9173.1** | **9184.3** | 9164.0 | 9166.0 |

**(по 0.5 балла за каждое значение)**

3. При восстановительном озонолизе происходит разрыв C=C связи с образованием соответствующих карбонильных (C=O) соединений. Анализ структуры этих соединений позволяет понять, в каких местах располагались двойные связи в исходных молекулах.

Сопряжённые двойные связи присутствуют только в соединении V. Такой же фрагмент имеется в структуре продукта 2.

Из оставшихся трёх известных кадиненов каждый содержит как минимум одну двойную связь в каждом из циклов. Это будет приводить к разрыву цикла. Однако продукт озонолиза 1 содержит шестичленный цикл. Следовательно, он образовался при окислении неизвестной структуры III.

В молекуле IV присутствует четырёхзамещённая двойная связь, которая при окислении даст две кето-группы. Вторая двойная связь приведёт к образованию кето-группы и альдегида. Таким образом, продукт окисления молекулы IV будет отличаться наличием одной альдегидной группы. Это структура 5.

Оставшиеся вещества 3 и 4 – продукты озонолиза веществ I и II. Чтобы соотнести эти продукты с исходными молекулами, можно пронумеровать атомы в реагентах и продуктах, опираясь на узнаваемый фрагмент, например, на изопропильный заместитель. Такой анализ показывает, что I соответствует 3, а II – 4.

Таким образом, верное соотнесение следующее: **I – 3, II – 4, III – 1, IV – 5, V – 2** **(по 1 баллу за каждую пару)**.

Чтобы воспроизвести структуру III, необходимо «сшить» места разреза вещества 1 с образованием шестичленного цикла. Однако можно заметить, что количество атомов углерода в этой молекуле на 1 меньше, чем в кадиненах. Оставшийся атом углерода был потерян в ходе озонолиза и перешёл в формальдегид. Его необходимо вернуть в соответствующую позицию. Тогда структура III будет выглядеть следующим образом:

 **(2 балла)**

4. При дегидрировании бициклической системы происходит ароматизация с образованием замещённого нафталина:

 **(2 балла)**.

**Всего максимум 13 баллов.**

**11 класс**

**Задание 1.**

1. Ионное строение указывает на присутвие NH4+ в его составе, значит формула вещества **А – NH4SCN** **(0.5 балла)** – **роданид** (или **тиоцианат**) **аммония**. **(0.5 балла)**

2. Вещество сгорает в избытке кислорода с образованием SO2, H2O, СО2 и N2 по уравнению:

**NH4SCN + 3O2 = N2 + 2H2O + SO2 + CO2**

Оксид фосфора поглощает воду: **H2O + P2O5 = 2HPO3 либо 3H2O + P2O5 = 2H3PO4.**

Оксид марганца поглощает газ-восстановитель (SO2):

**SO2 + MnO2 = MnSO4 либо 2SO2 + MnO2 = MnS2O6.**

Гидроксид калия поглощает углекислый газ:

**CO2 + 2KOH = K2CO3** **+ H2O** (поскольку КОН в избытке, образование кислой соли невозможно).

**(По 1 баллу за каждое верное уравнение, всего 4 балла).**

3. Определим количество поглощенного СО2: *n* = 8.8/44 = 0.2 моль, по уравнению реакции сгорания выделилось столько же SO2 и вдвое больше воды.

Значит **Δ*m*2 =** 18·2·0.2 **= 7.2 г (1 балл)**, **Δ*m*2 =** 64·0.2 **= 12.8 г (1 балл)**.

По уравнению количество кислорода в три раза больше количества СО2, значит объём израсходованного кислорода: *V*1 = 22.4·3·0.2 = 13.44 л. Но часть кислорода осталась в смеси с азотом в составе не поглотившихся 5л. Количество азота равно количеству СО2, значит его объём *V* = 22.4·0.2 = 4.48 л, следовательно, на непрореагировавший кислород приходится *V*2 = 5 – 4.48 = 0.52 л. Откуда начальный объём кислорода: ***V*(O2) =** 13.44 + 0.52 **= 13.96 л (2 балла)**.

4. По закону Гесса:

*Q* = *n*·(Qc(S) + *Q*c(C) + 2·*Q*c(H2) – *Q*обр(CH4N2S))

*Q* = 0.2·(32·9.28 + 12·32.75 + 2·2·143 – 82) = **236 кДж (2 балла)**.

**Всего максимум 11 баллов.**

**Задание 2.**

Очевидно, что X – металл, образующий при растворении в соляной кислоты и при прямой реакции с хлором хлориды в разных степенях окисления. Обозначив эти хлориды как XClm и XCln, выразим массовую долю хлора в каждом из соединений и поделим одно выражение на другое:

, 



Откуда X = 6.106*nm*/(*n*-1.172*m*)

Очевидно, что *n* больше *m*. Переберём различные варианты:

*n* = 2, *m* = 1, X = 14.7

*n* = 3, *m* = 1, X = 10.0

Дальнейшее увеличение *n* при *m* = 1 не даёт результата.

*n* = 3, *m* = 2, X = 55.85, что соответствует железу

Остальные значения *n* и *m* не дают разумных вариантов. Итак, **X** – железо **Fe** **(1 балл)**.

Тогда **А – FeCl2 (1 балл), B –** **FeCl3** **(1 балл).**

Широко известные качественные реакции – взаимодействие ионов железа с соответствующими кровяными солями. Тогда **C – K3[Fe(CN)6] (1 балл), D – K4[Fe(CN)6] (1 балл), E – KFe[Fe(CN)6] или Fe4[Fe(CN)6]3** **(1 балл).**

Высший стабильный оксид железа – **F - Fe2O3** **(1 балл).** При его восстановлении можно получить **G – Fe3O4** **(1 балл)** и **H – FeO** **(1 балл).**

Взаимодействие железа с угарным газом ведёт к образованию карбонила **J –Fe(CO)5 (1 балл).**

При взаимодейсвтии карбонила железа с гидроксидом калия образуется соединение **K – K2Fe(CO)4 (1 балл).** Состав этого соединения можно установить, исходя из массовой доли железа. В расчёте на один атом железа молярная масса вещества равна M = 55.85/0.2272 = 245.8 г/моль, а остаток после вычитания железа имеет массу 190 г/моль. Поочерёдное вычитание 28 (CO) в остатке даёт 78, что соответствует двум атомам калия. Кроме того, состав этого соединения поможет отгадать подсказка о равном числе атомов железа, калия и кислорода в K и N, если формула N ранее была установлена.

**M – Fe(OH)2 (1 балл), L – Fe(OH)3** **(1 балл).**

При окислении соединений железа хлором в щелочной среде образуются фиолетовые ферраты. Тогда **N – K2FeO4** **(1 балл).**

Состав этого вещества может быть установлен расчётом. При образовании хлора из хлорид-иона на одну молекулу необходимо отнять два электрона. Предположим, что железо в N имеет высокую степень окисления +(3+x), которая в результате реакции снижается до +3. Тогда атом железа принимает х электронов, что соответствует образованию x/2 молекул хлора. Тогда n(N) = n(Cl2)·2/x = 0.0163·2/x. Молярная масса N равна M = m/n = 1.98/(0.0163·2/x) = 60.7x. Очевидно, что x = 1 не даёт решений, x = 2 даёт очень маленький остаток, недостаточный для кислорода и калия, а x = 3 позволяет рассчитать формулу K2FeO4 (которую легче найти, если уже известна формула K).

Уравнения реакций:

2FeCl3 + 3Cl2 + 16KOH = 2K2FeO4 + 12KCl + 8H2O **(1 балл)**

Fe(CO)5 + 4KOH = K2Fe(CO)4 + K2CO3 + 2H2O **(1 балл)**

2K2FeO4 + 16HCl = 3Cl2 + 2FeCl3 + 4KCl + 8H2O **(1 балл)**

Формальная степень окисления железа в K2Fe(CO)4 равна **–2**, поскольку CO в карбонилах металлов – незаряженный лиганд. **(1 балл)**

**Всего максимум 18 баллов.**

**Задание 3.**

1. Формилирование подразумевает введение в ароматическое соединение CHO группы:



При этом необходимо учитывать ориентирующее влияние заместителя. В случае толуола возможно образование как орто, так и пара-продукта.

**(По 1 баллу за каждую структуру, всего 4 балла.)**

2. Из угарного газа и хлороводорода образуется нестабильный хлористый формил (хлорангидрид муравьиной кислоты):



**(1 балл)**

3. 

**(2 балла)**

4. Найдём соотношение атомов азота и кислорода:

21.89/16 : 19.16/14 = 1.368 : 1.369 = 1:1

Предположим, что молекула содержит 1 атом азота и 1 атом кислорода. Тогда её молярная масса равна 16/0.2189 = 73 г/моль, а масса остатка равна 73 – 16 – 14 = 43 г/моль. Разумно предположить, что большая часть этой массы приходится на углерод. Тогда формула молекулы C3H7NO **(1 балл)**.

Широко используемый растворитель с такой формулой – **диметилформамид HCON(CH3)2 (по 1 баллу за структуру и название, всего 2 балла).**

5. Обозначим галогенид Z как ЭCln. Тогда формула Y будет ЭOCln-2. Массовая доля хлора в первом веществе равна 35.5*n*/(Э + 35.5*n*), а в продукте гидролиза – 35.5(*n*-2)/(Э + 35.5(*n*-2) + 16). Запишем выражение для разности массовых долей:



Последнее соотношение удобно решать не в общем виде, а для целых значений *n* > 2 (поскольку речь идёт о частичном гидролизе). При *n* = 5 Э = 31, что соответствует фосфору. Тогда **Z – PCl5, Y – POCl3** **(по 1 баллу)**.

**Всего максимум 12 баллов.**

**Задание 4.**

Поскольку при сгорании пиколината хрома полученная газовая смесь не полностью поглощается щёлочью, она, вероятно, содержит азот. Оставшиеся три элемента в соответствующей органической кислоте – это водород, углерод и кислород. Предположив, что пиколинат хрома содержит один атом металла, состав соединения можно выразить формулой CrCnHmNxOy, а уравнение реакции сгорания записать следующим образом:

2CrCnHmNxOy + (2n+0.5m+1.5–y)O2 = Cr2O3 + mH2O + 2nCO2 + xN2

Газовая смесь продуктов сгорания после удаления паров воды содержит (2n+x) моль газов, а после удаления углекислого газа – x моль газов. Уменьшение объёма в 13 раз позволяет рассчитать соотношение n и x: (2n+x)/x = 13, тогда n = 6x.

В результате сгорания было получено 0.258 г воды, что соответствует 0.0143 моль воды. Масса полученного оксида хрома (III) равна 0.182 г, что соответствует 0.0012 моль вещества. Тогда исходного пиколината было в два раза больше, 0.0024 моль. Как следует из уравнения реакции, отношение количества воды к количеству оксида хрома (III) есть m = 0.0143/0.0012 = 12.

Молярная масса пиколината хрома равна 1/0.0024 = 417 г/моль. Из массовой доли хрома получается значение 52/0.1243 = 418 г/моль. За вычетом хрома и водорода получаем остаток 353–354 г/моль, который равен 12n + 14x + 16y или 86x + 16y (с учётом ранее полученного равенства n = 6x).

Таким образом, имеем следующее: 356 = 86x + 16y. Найдём y, соответствующий целым значениям x:

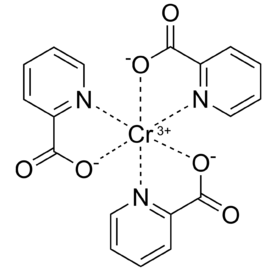
x = 1, y = 16.7

x = 2, y = 11.3

x = 3, y = 6.0

Как видно, разумные значения получаются только в последнем варианте. Тогда y = 6, x = 3, n = 18 и m = 12, что даёт формулу **CrC18H12N3O6 (4 балла).**

2. Обратим внимание, что все количества всех органических атомов в молекуле кратны 3. Тогда формулу можно записать в виде Cr(C6H4NO2)3, а с учётом того, что в молекуле должна быть карбоксильная группа (без водорода) - Cr(C5H4NCO2)3. Оставшиеся после выделения карбоксильной группы атомы с учётом небольшого числа атомов водорода могут соответствовать гетероциклической системе пиридина. При этом для координации с атомом хрома азот должен располагаться как можно ближе к ароматической системе. Тогда структура молекулы следующая:



**(3 балла)**

3. Объём одной таблетки равен π(5/2)2·10 = 196 мм3 или 0.196 см3. Её масса равна 1.4·0.196 = 0.275 г. Если каждая таблетка содержит по 200 мкг Cr, то содержание пиколината хрома равно 200/0.1243 = 1609 мкг или 1.61 мг. Массовая доля вещества в таблетке равна 1.61/275 = 0.0059 или **0.59 %.** **(2 балла)**

**Всего максимум 9 баллов**

**Задание 5.**

1. , ,  **(по 1 баллу, всего 3 балла).**

2. Найдём количество вещества PbCl2: n = 0.474/278.1 = 0.0017 моль.

Концентрация ионов свинца в результате полной диссоциации равна: [Pb2+] = 0.0017/0.1 = 0.017 моль/л (здесь 0.1 – объём раствора в литрах). Концентрация ионов хлора будет в два раза выше: 0.034 моль/л.

Тогда **(2 балла)**

3. 

С учётом того, что концентрации обоих ионов одинаковы в насыщенном растворе сульфата бария, .

Таким образом, в 1 л растворяется 1.05·10-5 моль сульфата бария, а в 100 г воды – 1.05·10-6 моль. Масса соли равна 233·1.05·10-6 = **2.44·10-4 г (2 балла)**

4. Запишем произведения растворимости трёх веществ:

, , 

Выразим из каждого произведения растворимости концентрацию ионов кальция на пороге осаждения:

 **(1 балл)**

 **(1 балл)**

 **(1 балл)**

Видно, что для осаждения фосфата необходима наименьшая концентрация ионов кальция, а для осаждения гидроксида – наибольшая. Таким образом, **сначала выпадет осадок фосфата кальция, затем – осадок сульфата, затем – осадок гидроксида. (1 балл, в том числе при отсутствии расчета).**

**Всего максимум 11 баллов.**