

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

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

**Авторы задач:** Болматенков Д.Н., Хасаншина Л.И., Ромашова А.М., Гильманов А.Б., Миронов В.А., Лукаш Т.А. Под редакцией Седова И.А.

## **Инструкция для жюри**

**Жирным шрифтом** выделены правильные ответы, за которые начисляются баллы, и разбалловка.

Во многих расчетных задачах оцениваются промежуточные шаги. Школьник может решать задачу не так, как в авторском решении, при этом, если он получил верный конечный ответ, решение должно быть оценено полным баллом как за этот ответ, так и за все шаги, ведущие к нему в авторском решении.

В многоступенчатых расчетных задачах за одну чисто арифметическую ошибку, приведшую к численно неверному ответу, суммарный балл за весь расчет не должен снижаться более чем наполовину.

Уравнения реакций с неверными или отсутствующими коэффициентами, как правило, оцениваются в половину от максимального количества баллов, а в тех случаях, когда уравнения без коэффициентов приведены в самом условии, в 0 баллов.

Школьники могут использовать при решении как округленные до целого числа, так и точные (1–3 знака после запятой) атомные массы элементов. В последнем случае ответ может содержать больше значащих цифр, чем приведено в данном решении.

При проверке работ одну и ту же задачу у всех участников должен проверять один человек.

Максимальный балл за каждую задачу различен и указан в конце решения. Максимальный балл за все задачи в 8 классе 69 баллов, в 9 классе 95 баллов, в 10 классе 60 баллов, в 11 классе 67 баллов.

## 8 класс

### Задание 1.

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

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

б) **N** – азот;

в) **Y** – иттрий;

г) **O** – кислород;

д) **U** – уран;

е) **P** – фосфор;

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

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

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

к) **O** – кислород;

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

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

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

**Всего максимум 20 баллов.**

### Задание 2.

$$1. \quad n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) \cdot N_A = m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) \cdot N_A / M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 6 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} / 342 = \mathbf{1.06 \cdot 10^{22} \text{ (2 балла)}}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot N_A = m(\text{H}_2\text{O}) \cdot N_A / M(\text{H}_2\text{O}) = V(\text{H}_2\text{O}) \cdot \rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot N_A / M(\text{H}_2\text{O}) = 5 \cdot 1 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} / 18 = \mathbf{1.67 \cdot 10^{23} \text{ (2 балла)}}$$

$$n(\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6) = n(\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6) \cdot N_A = m(\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6) \cdot N_A / M(\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6) = V(\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6) \cdot \rho(\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6) \cdot N_A / M(\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6) = 5.5 \cdot 0.92 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} / 884 = \mathbf{3.45 \cdot 10^{21} \text{ (2 балла)}}$$

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

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

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

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

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

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

**Всего максимум 16 баллов.**

### Задание 3.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Из изотопов бора  $^{10}\text{B}$  и  $^{11}\text{B}$  и изотопов хлора  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$  можно составить **8 молекул (2 балла)**  $\text{BCl}_3$  с разной молекулярной массой. Наименее вероятна ситуация, когда в одной молекуле встречается самый редкий изотоп бора ( $^{10}\text{B}$ ) и три раза встречается самый редкий изотоп хлора ( $^{37}\text{Cl}$ ). Тогда масса этой молекулы будет равна  $10 + 37 \cdot 3 = 121$  а.е.м. (2 балла).

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

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

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

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

**Всего максимум 18 баллов**

#### **Задание 4.**

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

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

**Давление вырастет на 3.5 % (3 балла)**

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

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

$$T_2 = V_2 T_1 / V_1 = 0.97 T_1 = 0.97 \cdot (30+273) = 294 \text{ К} = \mathbf{21^\circ \text{C} (3 балла)}$$

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

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

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

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

**Всего максимум 15 баллов.**

## 9 класс

### Задание 1.

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

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

Масса раствора:

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

Тогда массовая доля карбоната натрия:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Из молярной концентрации найдем моли X:

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

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

Из молярной концентрации найдем объем раствора:

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

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

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

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

кислота трехосновная. Трехосновная кислота с молярной массой 98 г/моль – фосфорная,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (2 балла).

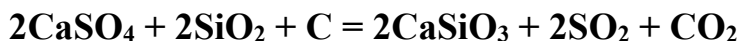
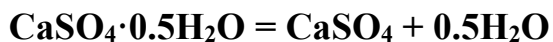
**Всего максимум 21 балл.**

## Задание 2.

1. **X**, **Y** и **Z** – сульфатные или сульфидные минералы, так как их можно использовать для получения серной кислоты. Поскольку практически любой синтез серной кислоты включает окисление  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$ , предположим, что **H** –  $\text{SO}_3$  (2 балла), **Q** –  $\text{SO}_2$  (2 балла). Смесь, содержащая 1 часть **R** и 2 части  $\text{SO}_2$ , имеет среднюю молярную массу около  $29 \cdot 2 \approx 58$  г/моль. Так как  $58 \approx 2/3 \cdot 64 + 1/3 \cdot M(\text{R})$ ,  $M(\text{R}) \approx 46$  г/моль, причем реальная молярная масса несколько меньше этой величины. Поиск среди газов с близкими молярными массами наводит на **R** –  $\text{CO}_2$  (2 балла), который может образоваться при восстановлении чего-либо углеродом – это простое вещество, обозначенное в задаче буквой **U** (**U** – **C**, 2 балла). Основной компонент песка –  $\text{SiO}_2$  – **S** (2 балла).

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

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



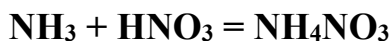
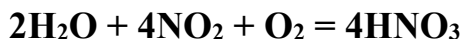
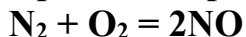
**Всего максимум 26 баллов**

## Задание 3.

1. **X** – азот **N**. **I** –  $\text{N}_2$ , **II** –  $\text{NO}$ , **III** –  $\text{NH}_3$ , **IV** –  $\text{NO}_2$ , **V** –  $\text{HNO}_3$ , **VI** –  $\text{N}_2\text{H}_4$ , **VII\*** –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , **VII** –  $\text{N}_2\text{O}$ , **VIII** –  $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{HSO}_4$  (допускается запись, не

отражающая строение), IX –  $\text{N}_2\text{O}_3$ . (по 1 баллу за элемент и каждое вещество)

Уравнения реакций (по 1 баллу за уравнение):



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

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

**Всего максимум 24 балла**

#### **Задание 4.**

1. Общая формула оксидов –  $\text{M}_2\text{O}_n$ . Выразим массовую долю кислорода через  $n$ :

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

Решением которого будет  $M = 35n$ . При  $n = 2$  молярная масса близка к массе галлия, однако для него нехарактерна степень окисления +2. При  $n = 4$  молярная масса соответствует церию, который действительно образует оксид в с.о. +4 и, как следует из приведённых уравнений, также имеет оксид  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (Y). Тогда **M – Ce (2 балла), X –  $\text{CeO}_2$  (2 балла), Y –  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (2 балла)**.

2. Если умножить коэффициенты в первой реакции на +2, а затем сложить её со второй реакцией, то соединения X и Y сократятся и останется уравнение вида:  **$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$  (1 балл)**

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

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



3.  $2\text{NH}_3 + 3\text{N}_2\text{O} = 4\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (1 балл)

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

$4\text{NH}_3 + 6\text{NO} = 5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (1 балл)

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

$8\text{NH}_3 + 6\text{NO}_2 = 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  (1 балл)

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

$6\text{NO}_x + 4x\text{NH}_3 = (3+2x)\text{N}_2 + 6x\text{H}_2\text{O}$  (3 балла)

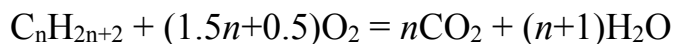
4.  $\text{NO}_x$  можно представить как смесь  $(2-x)\text{NO}$  и  $(x-1)\text{NO}_2$ , где  $(2-x)$  и  $(x-1)$  – мольные доли газов в смеси. Тепловой эффект на 1 моль  $\text{NO}$  равен 301.2 кДж, а на 1 моль  $\text{NO}_2$  455.5 кДж. Тогда эффект на 1 моль  $\text{NO}_x$  будет равен  $301.2(2-x) + 455.5(x-1) = (146.9 + 154.3x)$  кДж на моль  $\text{NO}_x$ . Для приведённой выше реакции в расчете на 1 моль аммиака он составит  $6 \cdot (146.9 + 154.3x)/4x = 220.4/x + 231.5$  кДж (3 балла).

**Всего максимум 24 балла**

## 10 класс

### Задание 1.

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



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

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

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

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

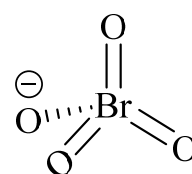
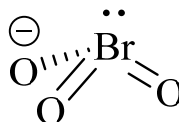
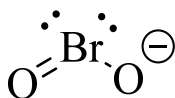
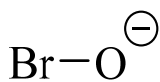
Откуда  $a = 660$ ,  $b = 240$ .

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

**Всего максимум 12 баллов.**

### Задание 2.

1.

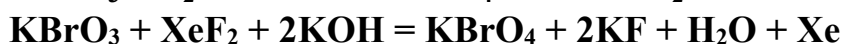
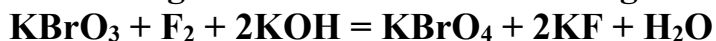
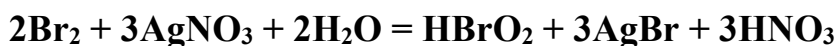


**линейный                      угловой                      пирамидальный                      тетраэдрический**  
(по 0.5 баллу за каждую структуру с верной геометрией)

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

Уравнения реакций (по 1 баллу)





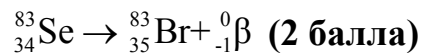
\*допустима запись анодного процесса  $\text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O} - 2e^- = \text{BrO}_4^- + 2\text{H}^+$

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

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

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

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



**Всего максимум 17 баллов.**

### Задание 3.

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

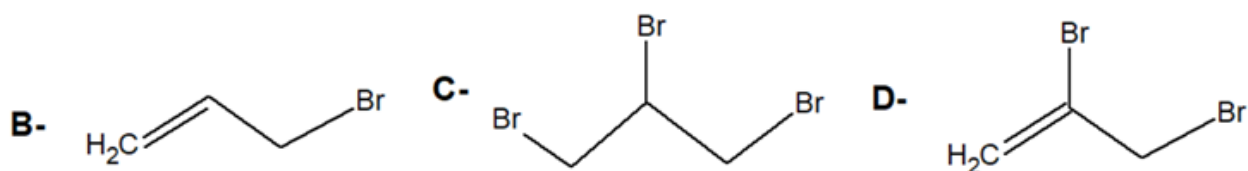


Тогда количество вещества углекислого газа  $55.5/100 = 0.555$  моль. Так как углекислый газ единственный продукт окисления X, исходное вещество содержит либо только водород и углерод, либо водород, углерод и кислород, т.е. общая формула соединения X  $\text{C}_n\text{H}_m$  или  $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_y$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

Рассчитаем молярную массу X, исходя из его массы, умноженной на неизвестное число углеродов n и делённой на количества вещества углекислого газа  $M(\text{X}) = 7.4 \cdot n / 0.555$ . При подборе n целочисленное значение молярной массы 40 г/моль достигается при  $n = 3$ , тогда формула X –  $\text{C}_3\text{H}_4$ . Так как при окислении образуется только углекислый газ, исходным веществом является аллен,  **$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$  (2 балла)**. Для случая с атомом кислорода в составе соединения X реального решения нет.



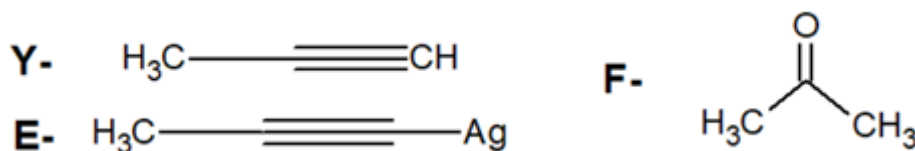
**2. За каждую верную структуру вещества 1 балл**



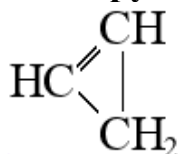
Рассчитаем суммарный выход реакции  $\eta = 0.83 \cdot 0.97 \cdot 0.91 \cdot 0.60 = 0.44$ . Количество вещества аллена, образующегося в результате реакций составит 0.185 моль, следовательно, исходное количество вещества пропена  $0.185/0.44 = 0.42$  моль или  $0.42 \cdot 42 = 17.64$  г (2 балла)

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

За каждую верную структуру 1 балл



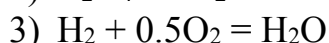
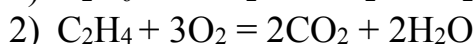
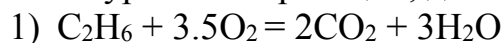
4. Для соединения с брутто-формулой  $C_3H_4$  степень ненасыщенности равна 2. Одна степень ненасыщенности достигается наличием в структуре либо двойной связи, либо цикла. Последний возможный изомер содержит в себе цикл и двойную связь. Таким образом, пропину и аллену изомерно одно вещество – циклопропен: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



Всего максимум 16 баллов.

#### Задание 4.

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



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

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

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

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

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

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

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

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

или

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

Запишем выражение для константы равновесия:

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

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

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

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

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

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

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

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

Откуда  $y = 1.02$  бар.

4.

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

**Всего максимум 15 баллов.**

## 11 класс

### Задание 1.

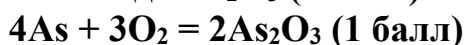
1. Практически дословно приведена цитата из справочника В. А. Филова «Неорганические соединения элементов V-VIII групп» серии «Вредные химические вещества»:

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

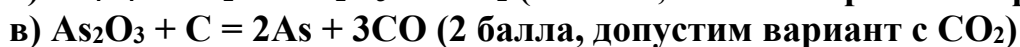
Из степеней окисления следует, что элемент относится к 15 группе. Сразу можно исключить азот (неметалл, газ, не горит) и фосфор (неметалл, наиболее устойчив красный фосфор, горит до оксида (V)). Висмут является металлом. Сурьма исключается из грамматических соображений (название элемента – мужского рода).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

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

2. Оксид -  $\text{As}_2\text{O}_3$  (1 балл)

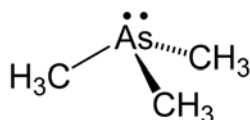


3. Отношение масс показывает, что с серой мышьяк реагирует 1 к 1 по молям:  $(75/2.3) : (32/1) \approx 1 : 1$ . Чтобы отразить строение сульфида, корректно использовать формулу  $\text{As}_4\text{S}_4$ :



4. Молярная масса вещества приблизительно равна  $29 \cdot 2.7 \approx 78$  г/моль, что соответствует арсину  $\text{AsH}_3$  (1 балл).

5.  $120 \cdot (1 - 0.0756) - 75 = 36$  г/моль. Из соображений о валентности и оси симметрии можно сделать вывод о четырёхвалентном элементе с  $M = 12$ . Это углерод. Формула –  $\text{AsC}_3\text{H}_9$  либо  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$  (2 балла), структура ниже (2 балла). Допустимо плоское изображение, допустимо раскрывать или не раскрывать  $\text{CH}_3$ , допустимо не указывать НЭП. За иные изомеры триметиларсина – 1 балл.



**Всего максимум 16 баллов.**

**Задание 2.**

1. Для определения элементов, входящих в состав веществ **A-C**, стоит обратить внимание на описание их химических свойств. По условию, вещество **A** – жидкое соединение переходного металла, которое при восстановлении цинком в соляной кислоте дает фиолетовое окрашивание. Такое описание указывает на то, что **A** – **TiCl<sub>4</sub>** (1 балл), хлорид титана(IV), восстанавливающийся до фиолетового **H<sub>3</sub>[TiCl<sub>6</sub>]** (допустимо **TiCl<sub>3</sub>**) (**D**) (1 балл). К тому же многие соединения титана с неметаллами известны своими исключительными свойствами (например, высокой прочностью). Описанные далее превращения с веществом **B** являются качественной реакцией на бор: триалкилбораты **B(OR)<sub>3</sub>**, получаемые по реакции со спиртом **ROH**, при небольшом нагревании улетают из раствора и сгорают на воздухе характерным зеленым пламенем. Так как **B** имеет общий элемент с **A**, то **B** – **BCl<sub>3</sub>** (1 балл), **E** – **B(OMe)<sub>3</sub>** (1 балл). Значит, вещество **X** – борид титана, который можно получить совместным восстановлением хлоридов титана и бора газом **C**. Информация о том, что он сгорает в кислороде с «хлопком», однозначно дает понять, что **C** – **H<sub>2</sub>** (1 балл). Состав вещества **X** можно установить по массовой доле бора в нем: **X** – **TiB<sub>2</sub>** (1 балл).

2. 1)  $\text{TiCl}_4 + 2\text{BCl}_3 + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{TiB}_2 + 10\text{HCl}$   
2)  $2\text{TiCl}_4 + \text{Zn} + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{H}_3[\text{TiCl}_6] + \text{ZnCl}_2$   
3)  $\text{BCl}_3 + 3\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{B}(\text{OCH}_3)_3 + 3\text{HCl}$   
4)  $2\text{B}(\text{OCH}_3)_3 + 9\text{O}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 6\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$   
5)  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

(по 1 баллу за уравнение)

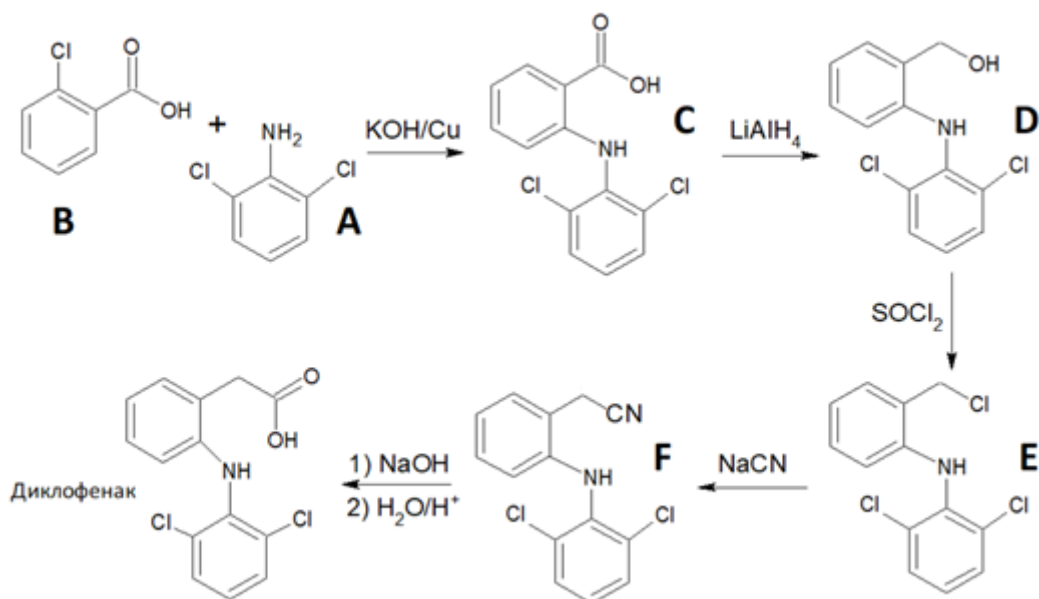
3. **A**, **B** и **C** вступают в реакцию синтеза **X** в соотношении 1:2:5. Если предположить, что наиболее оптимально подавать реагенты в стехиометрическом соотношении, то скорость подачи для **A** будет равняться  $800:5 = 160 \text{ мл мин}^{-1}$  (1 балл), а для **B** -  $160 \cdot 2 = 320 \text{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

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

**Всего максимум 16 баллов.**

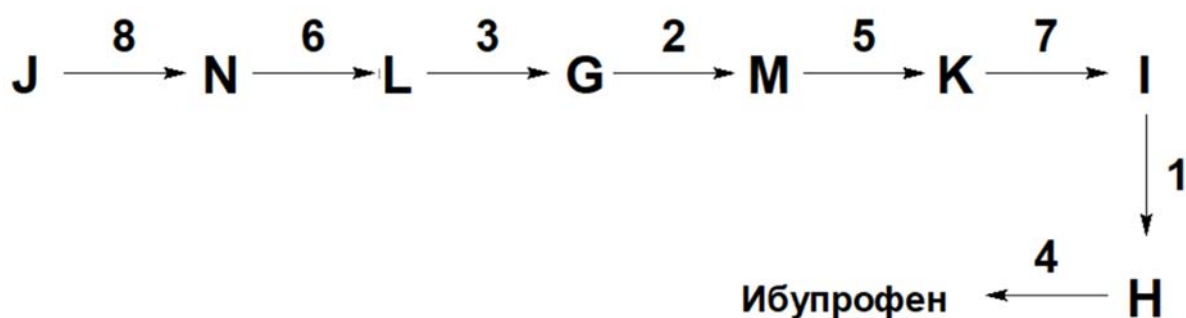
### Задание 3.

1.



За каждую верную структуру 2 балла

2.



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

Всего максимум 20 баллов

### Задание 4.

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

**Всего максимум 15 баллов**