

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

**Муниципальный этап Всероссийской олимпиады
школьников по химии 2022–2023 гг.
Решения**

Инструкция для жюри

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

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

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

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

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

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

Максимальный балл за каждую задачу различен и указан в конце решения. Максимальный балл за все задачи в 8 классе 44 балла, в 9 классе 50 баллов, в 10 классе 49 баллов, в 11 классе 59 баллов.

8 класс

Задание 1.

1. Антон считал, что нагревается только жидкая вода, поэтому количество сообщённой теплоты для нагревания до температуры t было равно:

$$Q = 200 \cdot 4.20 \cdot (t-20).$$

Ваня учёл и фазовый переход, и нагревание газообразной воды. В этом случае теплота Q складывается из трёх теплот:

Нагревание жидкой воды: $Q_1 = 200 \cdot 4.20 \cdot 80 = 67\,200 \text{ Дж (2 балла).}$

Испарение воды: $Q_2 = 200 \cdot 2.30 \cdot 1000 = 460\,000 \text{ Дж (2 балла).}$

Нагревание газообразной воды: $Q_3 = 200 \cdot 2.20 \cdot (t-100)$

Поскольку ученики получили одну и ту же температуру t , уравнения Вити и уравнение Вани можно приравнять:

$$200 \cdot 4.20 \cdot (t-20) = 67\,200 + 460\,000 + 200 \cdot 2.20 \cdot (t-100)$$

После раскрытия скобок получим:

$$840t - 16800 = 527\,200 + 440t - 44000$$

$$400t = 500\,000$$

Откуда $t = 1250^\circ\text{C}$ (4 балла)

2. Для нагревания до такой температуры воде необходимо было сообщить $67.2 + 460 + 200 \cdot 2.20 \cdot (1250-100) = 1033.2 \text{ кДж (2 балла)}$ тепла.

Всего максимум 10 баллов.

Задание 2.

1. Рассмотрим 1 моль смеси, в котором будет содержаться x моль кальция и $(1-x)$ моль магния. По условию, мольная доля магния превышает мольную долю кальция. Тогда $(1-x) > x$, откуда $x < 0.5$. Это первое граничное условие. Масса кальция в смеси будет равна $40.08x$, а масса магния $24.305(1-x)$. Первая величина должна превышать вторую. Тогда $40.08x > 24.305(1-x)$, или $64.385x > 24.305$, или $x > 0.3775$. Это второе граничное условие.

Объединение условий даёт: **$0.3775 < x < 0.5$ (запись верных граничных условий для массовых или мольных долей кальция или магния – 5 баллов).**

Максимально возможная **мольная доля магния** в смеси будет при наименьшем x и равна $(1-0.3775) = 0.6225$ или **62.25 %** (расчёты с молярными массами, округлёнными до целых, дают $x > 0.375$ и долю магния **62.5 %**) (2,5 балла).

2. Максимально возможное массовое содержание кальция в смеси будет для x , стремящемуся к 0.5. Массы кальция и магния составят $40.08 \cdot 0.5 = 20.04 \text{ г}$ и $24.305 \cdot 0.5 = 12.153 \text{ г}$, а масса смеси будет равна 32.193 г . **Массовая доля кальция** $20.04 / 32.193 = 0.6225$ или **62.25 %** (расчёты с округлёнными молярными массами приводят к ответу **62.5 %**) (2,5 балла).

Всего максимум 10 баллов.

Задание 3.

- 1) NH₃, KI (по 0.75 балла)
- 2) SiO₂, CO (по 0.75 балла)
- 3) KMnO₄, H₂SO₄ (по 0.75 балла)
- 4) KOH, KI (по 0.75 балла)
- 5) H₂O, Xe, O₂ (по 0.5 балла)
- 6) PbO₂, H₂O (по 0.75 балла)
- 7) O₂, I₂, K₂SO₄ (по 0.5 балла)
- 8) BeCl₂, AlCl₃, CO (по 0.5 балла)

Всего максимум 12 баллов.

Задание 4.

1. Обозначим за m_X массу X, M_X – молярную массу X. Тогда масса раствора с массовой долей ω будет равна m_X/ω , а объём этого раствора в мл - $m_X/(\omega \cdot \rho)$. Поскольку молярная концентрация определяется как отношение количества растворённого вещества ($n_X = m_X/M_X$) к объёму раствора в л, можно составить следующее выражение:

$$C = \frac{n_X}{V} = \frac{m_X / M_X}{m_X / (1000 \cdot \omega \cdot \rho)} = \frac{1000 \cdot \omega \cdot \rho}{M_X}$$

где 1000 отвечает за перевод мл в л. Масса X в полученном выражении сокращается, что позволяет выразить молярную массу растворённого вещества через молярную концентрацию, массовую долю растворённого вещества и плотность раствора:

$$M_X = \frac{1000 \cdot \omega \cdot \rho}{C}$$

Проведя такой расчёт по единственной строке таблицы с полной информацией, получим:

$$M_X = \frac{1000 \cdot \omega \cdot \rho}{C} = \frac{1000 \cdot 0.25 \cdot 1.1919}{3.04} = 98 \text{ г / моль (2 балла)}$$

Неизвестное соединение явно обладает высокой химической активностью и хорошей растворимостью в воде. Среди распространённых соединений с этими свойствами молярную массу 98 г/моль имеет серная кислота H₂SO₄ (3 балла).

2. Используя ранее выведенные соотношения, заполним пропуски в таблице. Для предпоследней строки неизвестна массовая доля:

$$\omega = \frac{C \cdot M}{1000 \cdot \rho} = \frac{2.324 \cdot 98}{1000 \cdot 1.1394} = 0.2$$

Отсутствующее значение – **20 %**.

В первой строке неизвестна плотность:

$$\rho = \frac{C \cdot M}{1000 \cdot \omega} = \frac{1.087 \cdot 98}{1000 \cdot 0.1} = \mathbf{1.0653 \text{ г/мл}}$$

Оставшаяся строка таблицы содержит сразу две неизвестные величины. Логично предположить, что шаг массовой доли в таблице – 5%, и пропущенное значение равно **15%**:

$$\rho = \frac{C \cdot M}{1000 \cdot \omega} = \frac{1.685 \cdot 98}{1000 \cdot 0.15} = \mathbf{1.1009 \text{ г/мл}}$$

Восстановленная таблица имеет вид:

C, моль/л	ω, %	ρ, г/мл
1.087	10	1.0653
1.685	15	1.1009
2.324	20	1.1394
3.004	25	1.1919

За каждое восстановленное значение 1.5 балла.

3. Справочник сернокислотчика (1 балл).

Всего максимум 12 баллов.

9 класс

Задание 1.

1. Обозначим за m_X массу **X**, M_X – молярную массу **X**. Тогда масса раствора с массовой долей ω будет равна m_X/ω , а объём этого раствора в мл - $m_X/(\omega \cdot \rho)$. Поскольку молярная концентрация определяется как отношение количества растворённого вещества ($n_X = m_X/M_X$) к объёму раствора в л, можно составить следующее выражение:

$$C = \frac{n_X}{V} = \frac{m_X / M_X}{m_X / (1000 \cdot \omega \cdot \rho)} = \frac{1000 \cdot \omega \cdot \rho}{M_X}$$

где 1000 отвечает за перевод мл в л. Масса **X** в полученном выражении сокращается, что позволяет выразить молярную массу растворённого вещества через молярную концентрацию, массовую долю растворённого вещества и плотность раствора:

$$M_X = \frac{1000 \cdot \omega \cdot \rho}{C}$$

Проведя такой расчёт по единственной строке таблицы с полной информацией, получим:

$$M_X = \frac{1000 \cdot \omega \cdot \rho}{C} = \frac{1000 \cdot 0.25 \cdot 1.1919}{3.04} = 98 \text{ г/моль (2 балла)}$$

Неизвестное соединение явно обладает высокой химической активностью и хорошей растворимостью в воде. Среди распространённых соединений с этими свойствами молярную массу 98 г/моль имеет серная кислота **H₂SO₄** (3 балла).

2. Используя ранее выведенные соотношения, заполним пропуски в таблице. Для предпоследней строки неизвестна массовая доля:

$$\omega = \frac{C \cdot M}{1000 \cdot \rho} = \frac{2.324 \cdot 98}{1000 \cdot 1.1394} = 0.2$$

Отсутствующее значение – 20 %.

В первой строке неизвестна плотность:

$$\rho = \frac{C \cdot M}{1000 \cdot \omega} = \frac{1.087 \cdot 98}{1000 \cdot 0.1} = 1.0653 \text{ г/мл}$$

Оставшаяся строка таблицы содержит сразу две неизвестные величины. Логично предположить, что шаг массовой доли в таблице – 5%, и пропущенное значение равно 15%:

$$\rho = \frac{C \cdot M}{1000 \cdot \omega} = \frac{1.685 \cdot 98}{1000 \cdot 0.15} = 1.1009 \text{ г/мл}$$

Восстановленная таблица имеет вид:

C, моль/л	ω, %	ρ, г/мл
1.087	10	1.0653
1.685	15	1.1009
2.324	20	1.1394
3.004	25	1.1919

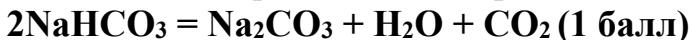
За каждое восстановленное значение 1.5 балла.

3. Справочник сирнокислотчика (1 балл).

Всего максимум 12 баллов.

Задание 2.

1. При нагревании пищевая сода разлагается по реакции:



При добавлении уксусной кислоты и карбонат, и гидрокарбонат выделяют углекислый газ:



2. Общее количество углекислого газа равно суммарному количеству карбоната и гидрокарбоната натрия и составляет $n(\text{CO}_2) = 1.68/22.4 = 0.075$ моль (**0.5 балла**), а начальное количество пищевой соды было равно $10/84 = 0.119$ моль (**0.5 балла**). Если $2x$ моль гидрокарбоната разложилось при нагревании, то полученный после охлаждения раствор содержал $(0.119 - 2x)$ моль гидрокарбоната и x моль карбоната натрия, то есть $(0.119 - 2x) + x = 0.075$. Решением данного уравнения является $x = 0.044$. Тогда разложилось $2x = 0.088$ моль, или $0.088/0.119 = 0.74$ или **74% (2 балла)** от исходного количества соды.

3. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHCO}_3 \quad (1 \text{ балл})$

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + n\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Засчитывается образование любого гидрата, 1 балл)

4. Пусть смесь массой 10 г содержит x моль Na_2CO_3 , y моль NaHCO_3 и z моль воды. При прокаливании смесь теряет всю воду в количестве z моль, а также $y/2$ моль углекислого газа и $y/2$ моль воды в соответствии с уравнением реакции разложения гидрокарбоната натрия. Углекислый газ в количестве $1.4/22.4 = 0.0625$ моль выделяется из карбоната и гидрокарбоната, то есть его количество равно $(x + y)$. Всё это позволяет составить следующую систему уравнений:

$$106x + 84y + 18z = 10$$

$$18z + 18 \cdot y/2 + 44 \cdot y/2 = 18z + 31y = 10 \cdot 0.4 = 4$$

$$x + y = 0.0625 \quad (3 \text{ балла})$$

Выразим из второго выражения z , а из третьего x и подставим результаты в первое выражение:

$$106 \cdot (0.0625 - y) + 84y + 4 - 31y = 10$$

Откуда $y = 0.0118$, $x = 0.0507$, а $z = 0.2019$ моль.

Массовые доли равны: $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 53.7\% \quad (1 \text{ балл})$, $\text{NaHCO}_3 - 9.9\% \quad (1 \text{ балл})$, $\text{воды} - 36.3 \% \quad (1 \text{ балл})$.

5. в) (1 балл)

Всего максимум 15 баллов.

Задание 3.

Поскольку и катион, и анион соли А содержат один и тот же элемент-неметалл (большое количество газообразных соединений), а при добавлении щёлочи к раствору А выделяется газ, можно предположить, что А – соль аммония, а В – аммиак. Взаимодействие аммиака с кислородом в отсутствии катализатора приводит к образованию азота и воды, а в присутствии катализатора – к образованию NO и воды. Тогда С – вода. Монооксид азота окисляется легче азота, поэтому Д – N₂, Е – NO. Продуктом окисления NO служит NO₂, который в реакции с водой образует азотную кислоту и NO, как следует из условия. Тогда А – нитрата аммония.

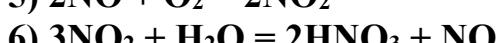
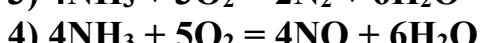
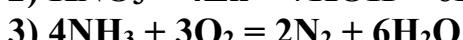
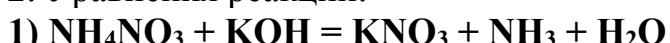
После обработки нитрата аммония гидроксидом калия образуется щелочной раствор нитрата калия. Добавление в такой раствор цинка приводит к восстановлению нитрат-иона до аммиака.

Упомянутые в задаче соединения позволяют получить N₂O. Для этого необходимо провести реакцию цинка с разбавленной азотной кислотой.

Вещества: А – NH₄NO₃, В – NH₃, С – H₂O, Д – N₂, Е – NO, F – NO₂, G – HNO₃.

По 1 баллу за каждое верное вещество.

2. Уравнения реакций:



За каждую реакцию по 0,5 балла.

3. Н – N₂O (0,5 баллов).



Всего максимум 12 баллов.

Задание 4.

1. Предположим, что один из продуктов реакции – хлороводород. Его молярная масса равна 36,5 г/моль. Тогда молярная масса второго компонента либо 36,5/1,38 = 26,4, либо 36,5·1,38 = 50,4 г/моль. Если предположить, что продукт хлорсодержащий, подходит соединений состава CH₃Cl с молярной массой 50,5 г/моль.

Итак, В – CH₃Cl (1 балл), А – HCl (1 балл).

Уравнение реакции: CH₄ + Cl₂ = CH₃Cl + HCl (2 балла)

2. Теплота этой реакции равна разности теплот образования продуктов и реагентов. Теплота образования хлора равна нулю.

$$Q_1 = 81,9 + 92,3 - 74,5 = 99,7 \text{ кДж/моль (2 балла)}$$

3. Установим состав Е расчётом. $35,5/0,922 = 38,5$ г/моль. Молярная масса остатка равна 3 г/моль, что соответствует $\frac{1}{4}$ атома углерода. Формула вещества Е – CCl_4 (1 балл).

Логично предположить, что оставшиеся соединения промежуточные между CH_3Cl и CCl_4 . Тогда С – CH_2Cl_2 (1 балл), D – CHCl_3 (1 балл).

4. Обратим внимание, в что в ходе этой реакции образуется две связи H-Cl и две связи C-Cl и разрывается две связи C-H и Cl-Cl. В *реакции 1* происходит то же самое, но число разрывающихся и образующихся связей вдвое меньше. Тогда тепловой эффект реакции получения С должен вдвое превышать эффект *реакции 1*, и теплота реакции равна 199,4 кДж/моль. (2 балла)

Всего максимум 11 баллов

10 класс

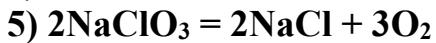
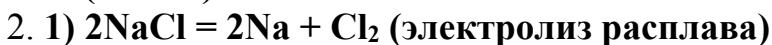
Задание 1.

1. Галит – название минерала с формулой NaCl – А (1 балл).

Металл М – Na (0.5 балла). Газ Д, выделяющийся только при электролизе раствора, - водород H_2 (0.5 балла). Газ В – Cl_2 (0.5 балла), тогда С – NaOH (0.5 балла).

Пропускание хлора через холодный раствор щёлочи ведёт к образованию гипохлорита натрия: Е – NaClO (1 балл).

При нагревании основным продуктом будет хлорат натрия F – NaClO_3 (1 балл). При взаимодействии водорода с хлором образуется хлороводород: G – HCl (1 балл).



За каждое уравнение реакции по 1 баллу.

Всего максимум 13 баллов

Задание 2.

1) В качестве газа легче воздуха в дирижаблях использовался водород, легко воспламеняющийся и взрывающийся:



2) Речь идёт о процессе **Боша-Габера** (1 балл) – синтезе аммиака:



3) Речь идёт о синтезе **Вёлера** (1 балл)- получении мочевины изомеризацией цианата аммония при небольшом нагревании:

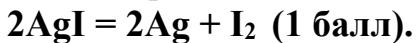


4) Речь идёт о процессе **фотосинтеза** (1 балл), упрощённое уравнение реакции для которого выглядит следующим образом:



Реакция идёт в присутствии катализаторов группы хлорофиллов под действием солнечного света.

5) В дагеротипии использовалось разложение иодида серебра:

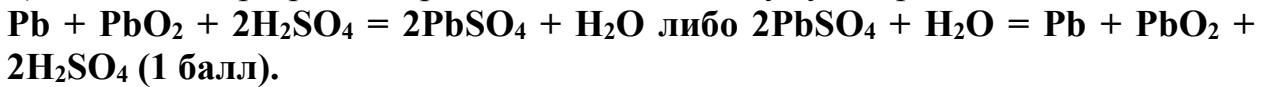


Реакция протекает под действием света.

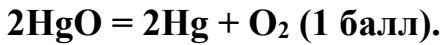
6) Речь идёт о восстановлении нитробензола до анилина – **реакции Зинина** (1 балл).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (1 балл, достаточно схемы либо уравнения реакции с любым разумным восстановителем).

7) Речь идёт о разрядке/зарядке свинцового аккумулятора:



8) Речь идёт об открытии кислорода путём разложения оксида ртути при нагревании:



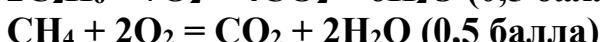
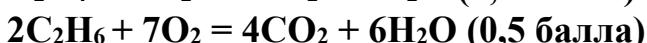
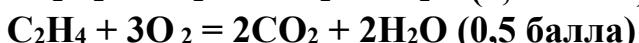
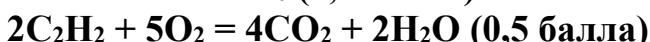
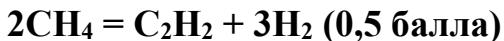
Всего максимум 12 баллов.

Задание 3.

1. Средняя молярная масса смеси 1 9,2 г/моль. Значит, при пиролизе метана ($M = 16$ г/моль) выделился водород ($M = 2$ г/моль) и образовался еще один углеводород. Третий компонент – неразложившийся метан. Средняя молярная масса углеводорода и водорода должна быть меньше 9,2. Можно проверить, что этому условию удовлетворяет только ацетилен C_2H_2 , для этилена, этана и углеводородов с более чем двумя атомами углерода средняя молярная масса смеси будет выше 9,2. Качественный состав смеси 1: CH_4 , C_2H_2 , H_2 (1 балл)

При пропускании смеси ацетилена, водорода и метана над платиной будет идти реакция гидрирования. При этом ацетилен может гидрироваться в два этапа: сперва до этилена, а потом до этана. Качественный состав смеси 2: CH_4 , C_2H_2 , H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 (1 балл)

Качественный состав смеси 3: CO_2 , H_2O , O_2 (1 балл)



2. Пусть до начала реакции пиролиза было 2 моль метана, а прореагировало $2x$ моль метана. Тогда количество метана в продуктах равно $(2-2x)$, количество ацетилена – x , количество водорода – $3x$, общее количество – $2+2x$.

Средняя молярная масса такой смеси равна:

$$M = [16 \cdot (2-2x) + 26x + 6x] / (2+2x) = 9,2,$$

откуда $x = 0,74$. Степень превращения метана составила **74 % (2 балла)**.

3. Смесь с плотностью по водороду 17,33 содержит только углекислый газ и кислород, оставшийся после сгорания. Средняя молярная масса этой смеси 34,66 г/моль. Составим уравнение вида:

$$34,66 = 44x + 32(1-x),$$

где x – мольная доля углекислого газа в смеси, решением которого будет $x = 0,2216$, или $2/9$ (1 балл). Таким образом, последняя смесь содержит углекислый газ и кислород в мольном соотношении 2 к 7. Если углекислого газа образуется 2 моль, то было взято 2 моль метана. Для полного сгорания смеси 2 необходимо столько же кислорода, сколько для сгорания исходного метана, то есть 4 моль. Таким образом, для сгорания смеси было взято всего $4+7 = 11$ моль кислорода. Это соответствует $11/4=2,75$ кратному избытку кислорода (2 балла).

Всего максимум 12 баллов.

Задание 4.

1. Среди газообразных продуктов разложения SnSO_4 можно ожидать SO_2 и SO_3 . Молярная масса SO_3 действительно на 25% выше, чем у SO_2 . Тогда **D – SO_3 (1 балл), B – SO_2 (1 балл), A – SnO_2 (1 балл), C – SnO (1 балл)**.

2. Рассчитаем величину $\Delta_r G^\circ$ для каждой реакции. Для этого сперва рассчитаем изменение энталпии и изменение энтропии для каждого процесса.

Для реакции 1:

$$\Delta_r H_1^\circ = -581 - 297 + 984 = 106 \text{ кДж / моль (0,5 балла)}$$

$$\Delta_r S_1^\circ = 248 + 52 - 132 = 168 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К) (0,5 балла)}$$

Для реакции 2:

$$\Delta_r H_2^\circ = -286 - 396 + 984 = 302 \text{ кДж / моль (0,5 балла)}$$

$$\Delta_r S_2^\circ = 57 + 257 - 132 = 182 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К) (0,5 балла)}$$

Для реакции 1 уравнение температурной зависимости энергии Гиббса имеет следующий вид: $\Delta_r G_1^\circ = 106000 - 168 \cdot T$, а для реакции 2:

$$\Delta_r G_2^\circ = 302000 - 182 \cdot T.$$

Эти величины становятся отрицательными при температурах $T > 631$ К для реакции 1 и $T > 1659$ К для реакции 2. Разложение начинается при температуре **631 К или 358 °C (3 балла)**.

3. Поскольку энергия Гиббса реакции 2 положительна при этой температуре, разложение идёт в соответствии с уравнением реакции 1. (1 балл)

4. Продукты разложения **X** SO_3 и SnO_2 соответствуют сульфату олова (IV) – $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ (1 балл). Соль **Y** – смешанный сульфат олова (II, IV) $\text{Sn}_2(\text{SO}_4)_3$ (1 балл).

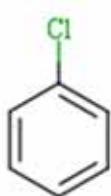
Всего максимум 12 баллов.

11 класс

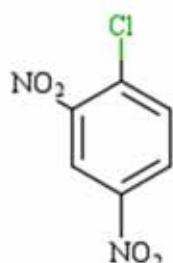
Задание 1.

1.

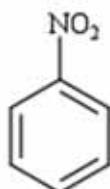
A



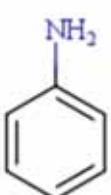
B



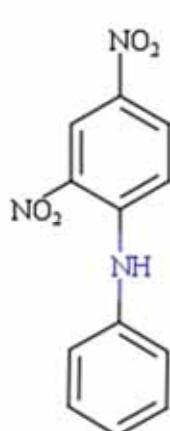
C



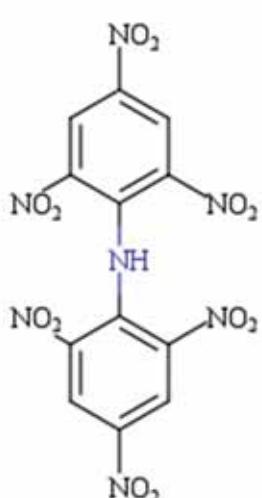
D



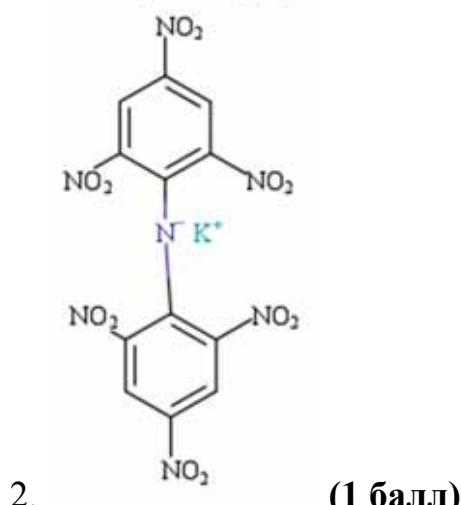
E



X



За каждую верную структуру 2 балла.



2.

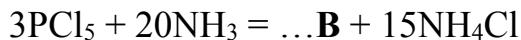
(1 балл)

Всего максимум 13 баллов.

Задание 2.

1. Соль C, обратимо разлагающаяся при нагревании на два газообразных вещества, вероятно, является солью аммония, а именно хлоридом NH₄Cl (2

балла). В этом случае жидкий А – жидкий аммиак **NH₃** (**2 балла**). Его масса может быть определена как разность масс продуктов PCl₅: $m(A) = 5,349 + 1,086 - 4,165 = 2,270$ г, а количество вещества А равно $2,270/17 = 0,134$ моль. Количество хлорида аммония составляет $5,349/53,5 = 0,1$ моль, а количество пентахлорида фосфора – $4,165/208,5 = 0,02$ моль. Соотношение количеств известных реагентов и продуктов позволяет составить следующее уравнение реакции:

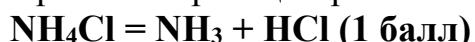


Тогда формула **B** – **P₃N₅**. (**2 балла**)

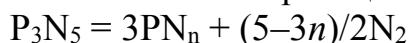
Уравнение реакции синтеза:



Уравнение реакции разложения:



2. Если записать реакцию разложения **B** в виде:



То видно, что отношение оставшейся массы к начальной составляет:

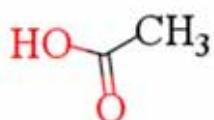
$$3 \cdot (31 + 14n)/(31 \cdot 3 + 14 \cdot 5) = 0,77$$

Откуда $n = 0,77$. (**2 балла**)

Всего максимум 10 баллов.

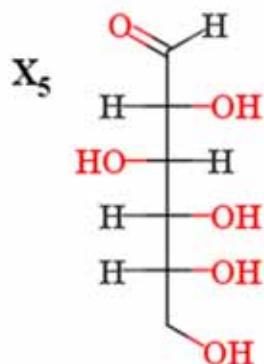
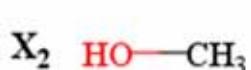
Задание 3.

1. По первой реакции можно догадаться, что X₁, видимо, **кислород O₂** (**1 балл**), так как только при сжигании из алкана получится вода. Тогда запишем известные части: $2\text{C}_4\text{H}_{10} + 5\text{O}_2 = 4\mathbf{A} + 2\text{H}_2\text{O}$, тогда на 4 молекулы А приходится C₈H₁₆O₈, а на одну C₂H₄O₂ (**1 балл**). А – **уксусная или этановая кислота** (**1 балл**). (Другие вещества с такой же брутто-формулой, например, HCOOCH₃ или CH₃OH-CHO, не могут быть получены по реакциям 1-6 и не засчитываются).



(**1 балл за структурную формулу**)

2. X₁ O₂



За каждую верную структуру 1,5 балла.

Всего максимум 12 баллов.

Задание 4.

1. Так как родохрозит и азурит, согласно условию задачи, являются карбонатами, логично предположить, что выделяющийся во всех случаях газ – CO_2 . Если предположить, что родохрозит имеет формулу $\text{M}_2(\text{CO}_3)_n$, где M неизвестный металл, а n его валентность, то уравнение, описывающее его растворение в соляной кислоте имеет следующий вид:



В таком случае должно выполняться условие $v(\text{HCl})/v(\text{CO}_2) = 2$. В данном случае:

$$v(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = 1 \text{ моль / л} \cdot 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$v(\text{CO}_2) = pV / RT = \frac{101325 \text{ Па} \cdot 1,0641 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3}{8,314 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К}) \cdot 298 \text{ К}} = 4,35 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Таким образом, условие $v(\text{HCl})/v(\text{CO}_2) = 2$ выполняется. Попробуем найти металл. Из реакции следует, что количество минерала в $2n$ раз меньше, чем кислоты. Тогда $v(\text{M}_2(\text{CO}_3)_n) = 8,7 \cdot 10^{-3}/2n = 0,500 / (2A_r(\text{M}) + 60n)$. Решая это уравнение получим $\text{M} = 27,47n$. При $n = 2$ получаем, что неизвестный металл – марганец, а родохрозит – MnCO_3 (2 балла).



2. Для определения формулы азурита проделаем те же шаги, что и для родохрозита. Должно выполняться условие $v(\text{HCl})/v(\text{CO}_2) = 2$. Определим количества веществ HCl и CO_2 :

$$v(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = 1 \text{ моль / л} \cdot 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

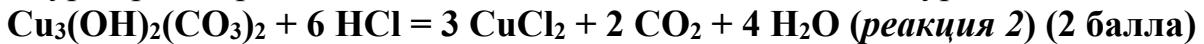
$$v(\text{CO}_2) = pV / RT = \frac{101325 \text{ Па} \cdot 7,1 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3}{8,314 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К}) \cdot 298 \text{ К}} = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Получаем, что $v(\text{HCl})/v(\text{CO}_2) = 3$, следовательно, азурит не соответствует формуле $\text{M}_2(\text{CO}_3)_n$. Таким образом, по-видимому в минерале содержится что-то, что реагирует с кислотой без выделения газа. Часто карбонатные минералы встречаются в виде основных карбонатов, которые можно представить в виде $x\text{M}_2(\text{CO}_3)_n \cdot y\text{M(OH)}_n$. Предположим самый простой случай, где $x = y = 1$. Запишем уравнение реакции:



Отсюда видно, что соотношение кислоты к газу 3 к 1. Подходит. Теперь можно найти молярную массу. Если $n=1$, то масса будет рассчитываться как $2.9 \cdot 10^{-3}/n = 0.5/(3A_r(\text{M}) + 17n + 60n)$. Отсюда находим $A_r(\text{M}) = 31.8n$. При $n=2$ получаем, что это медь. Итак, формула азурита – $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ (2 балла).

Азурит растворяется в соляной кислоте в соответствии с уравнением



3. Сперва определим количество вещества CO_2 :

$$v(CO_2) = pV / RT = \frac{101325 \text{ Па} \cdot 1,64 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3}{8,314 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot K) \cdot 298 \text{ К}} = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Пусть масса $MnCO_3$ – x г, тогда масса $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$ – $(1-x)$ г. Тогда количество выделяющегося CO_2 можно представить в виде

$$v(CO_2) = \frac{x}{M(MnCO_3)} + \frac{2 \cdot (1-x)}{M(Cu_3(OH)_2(CO_3)_2)}$$

Решаем составленное уравнение:

$$\frac{x}{114,94} + \frac{2 \cdot (1-x)}{344,65} = 6,7 \cdot 10^{-3}$$

$$x = 0,31$$

Таким образом, $\omega(MnCO_3) = 31\%$, $\omega(Cu_3(OH)_2(CO_3)_2) = 69\%$. (2 балла)

Всего максимум 10 баллов

Задание 5.

1. Способностью растворять стёкла обладает плавиковая кислота – водный раствор фтороводорода. **X – HF (2 балла).**

2. Фтороводород получают взаимодействием фторида кальция – плавикового шпата – с серной кислотой (*реакция 1*):



Водный раствор HF растворяет диоксид кремния по реакции (*реакция 2*):



Криолит – Na_3AlF_6 – может быть получен в результате *реакции 3*:



Алюминий получают электролизом раствора его оксида в криолите (*реакция 4*):



3. Средняя молярная масса может быть рассчитана по формуле:

$$M_{cp} = 20 \cdot 0,88 + 40 \cdot 0,07 + 120 \cdot 0,05 = 26,4 \text{ г/моль} \quad (1 \text{ балл})$$

Плотность газа можно найти с использованием преобразованного уравнения Менделеева-Клапейрона:

$$\rho = \frac{pM}{RT} = \frac{200 \cdot 26,4}{8,314 \cdot 333} = 1,907 \text{ г/л} \quad (1 \text{ балл})$$

4. Исходя из того, что объемная доля для газов равна мольной доле, рассчитаем парциальные давления каждой формы:

$$p(X) = 0,88 \cdot 200 \text{ кПа} / 10^5 \text{ Па} = 1,76 \text{ бар} \quad (1 \text{ балл})$$

$$p(X_2) = 0,07 \cdot 200 \text{ кПа} / 10^5 \text{ Па} = 0,14 \text{ бар} \quad (1 \text{ балл})$$

$$p(X_6) = 0,05 \cdot 200 \text{ кПа} / 10^5 \text{ Па} = 0,1 \text{ бар} \quad (1 \text{ балл})$$

Отсюда найдем константы:

$$K(\text{димеризации}) = p(X_2) / [p(X)]^2 = 0,14 / 1,76^2 = 0,045 \quad (1 \text{ балл})$$

$$K(\text{гексамеризации}) = p(X_6) / [p(X)]^6 = 0,1 / 1,76^6 = 0,0034 \quad (1 \text{ балл})$$

$$\Delta G^\circ(\text{димеризации}) = -8,314 \cdot 333 \cdot \ln(0,045) = 8,6 \text{ кДж/моль} \quad (0,5 \text{ балла})$$

$$\Delta G^\circ(\text{гексамеризации}) = -8,314 \cdot 333 \cdot \ln(0,0034) = 15,8 \text{ кДж/моль} \quad (0,5 \text{ балла})$$

Всего максимум 14 баллов.