

ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»
Химический институт им. А.М. Бутлерова

**Межрегиональная предметная олимпиада
Казанского федерального университета
по предмету «Химия»**

Решения заключительного этапа

2019-2020 учебный год

Казань – 2020

Содержание:

8 класс. Решения.....	1
9 класс. Решения.....	7
10 класс. Решения.....	14
11 класс. Решения.....	22

8 класс. Решения

Задача 1. Периодическая стена элементов

1. Радиоактивные элементы есть в 6, 7 и в 5 периоде. В 5 периоде радиоактивный элемент только 1 (технеций), поэтому $(n+1)$ -й период – пятый, значит, n -й – четвертый (в котором расположены токсичные мышьяк, селен, бром).

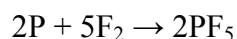
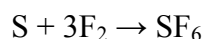
m -й период – седьмой (состоит только из радиоактивных элементов).

Растают в воздухе только газообразные вещества. Только из газов состоит только первый период (из водорода и гелия), $k = 1$.

Итого: $n = 4$, $m = 7$, $k = 1$. Элемент – технеций (Tc).

2. Высшие степени окисления серы и фосфора – +6 и +5, соответственно. Степень окисления фтора в соединениях равна –1. Значит, формулы высших фторидов: SF₆, PF₅.

3. Уравнения реакций:



4. Не реагируют с другими простыми веществами инертные газы (He, Ne, Ar, Kr, Xe). Осталось выбрать пару соседей, такую, что один тяжелее воздуха ($M_{\text{возд.}} = 29$ г/моль), а другой легче. Это **неон и аргон**.

5. Смесь неона ($M = 20$ г/моль) и аргона ($M = 40$ г/моль) в соотношении 1:1 имеет среднюю молярную массу 30 г/моль. Значит, она будет немного **тяжелее** воздуха.

6. Объем каждого из кубиков равен $V = a^3 = 1000$ см³.

Массы кубиков: $m_{\text{Pt}} = V \cdot \rho_{\text{Pt}} = 21450$ г; $m_{\text{Au}} = V \cdot \rho_{\text{Au}} = 19320$ г.

Стоимость кубика из платины: $21450 \cdot 1913 = 41033850$ руб. = 41.03 млн руб.

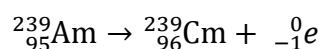
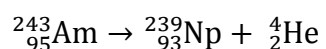
Стоимость кубика из золота: $19320 \cdot 3119 = 60259080$ руб. = 60.26 млн руб.

Золотой кубик, как и стоило ожидать, дороже.

7. Поскольку размеры кубиков одинаковы, то самый тяжелый кубик должен состоять из вещества с наибольшей плотностью. Как известно, среди твердых простых веществ наибольшей плотностью обладает **осмий**.

8. В первой реакции образуется ${}_{93}^{239}\text{Np}$ и ${}_{2}^4\text{He}$, значит, **X** имеет порядковый номер 95 (америций) и масса изотопа, участвующего в первой реакции, равна 243. Во второй реакции, продуктами которой является электрон (${}_{-1}^0e$) и изотоп с массой 239, участвует изотоп америция с массой 239. Заряд ядра образующегося изотопа на единицу больше заряда ядра америция, т.к. образуется электрон с зарядом –1. Значит, продукт второй реакции распада – кюрий-239.

Полные уравнения распада:



Система оценивания:

1. Определение n , m , k , радиоактивного элемента – 6 баллов (по 1.5 балла).
2. Формулы двух соединений – 2 балла (по 1 баллу).
3. Два уравнения реакций – 2 балла (по 1 баллу).

4. Два элемента (неон и аргон) – 3 балла (по 1.5 балла).
5. Ответ с обоснованием – 2 балла (без обоснования – 1 балл).
6. Стоимость двух кубиков и выбор более дорогого – 5 баллов (стоимость – по 2 балла, выбор – 1 балл).
7. Осмий – 1 балл.
8. Правильные уравнения распада – 4 балла (8 пропусков по 0.5 балла – 2 значения массы, 3 пропущенных элемента, 3 пропущенных заряда ядра).

ИТОГО: 25 баллов

Задача 2. Сульфат магния

1. В ряду сульфат магния, сульфат кальция, сульфат стронция и сульфат бария монотонно падает **растворимость**. Это легко видеть по таблице растворимости: $MgSO_4$ растворим (Р), $CaSO_4$ малорастворим (М), а сульфат бария нерастворим в воде (Н).

2. Как видно из логики названий, приведенных в условии п.2, название катиона металла указывается без изменений, а название аниона образуется добавлением к корню названия кислотообразующего элемента «-истый» в случае бескислородного кислотного остатка, «-истокислый» в случае кислородсодержащих кислотных остатков с элементом не в высшей степени окисления (как в нитрите у азота) и, наконец, «-нокислый» в случае анионов с элементом в высшей степени окисления. Тогда сульфат магния называется в этой системе **«магний сернокислый»**.

3. Найдем массовую долю $MgSO_4$ в насыщенном растворе. Для этого рассчитаем массовую долю безводной соли в кристаллогидрате $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и массу безводной соли в 112 г кристаллогидрата.

$$w(MgSO_4 \text{ в } MgSO_4 \cdot 7H_2O) = \frac{24.31 + 32.07 + 16 \cdot 4}{24.31 + 32.07 + 16 \cdot 4 + 18.02 \cdot 7} = 0.4883 \quad (1)$$

$$m(MgSO_4 \text{ в } MgSO_4 \cdot 7H_2O) = w(MgSO_4 \text{ в } MgSO_4 \cdot 7H_2O) \cdot m(MgSO_4 \cdot 7H_2O) = 0.4883 \cdot 112 = 54.69 \text{ г} \quad (2)$$

$$m(\text{раствора}) = m(MgSO_4 \cdot 7H_2O) + m(\text{воды}) = 112 + 100 = 212 \text{ г} \quad (3)$$

$$w(MgSO_4 \text{ в нас. растворе}) = \frac{m(MgSO_4 \text{ в } MgSO_4 \cdot 7H_2O)}{m(p-ра)} = \frac{54.69}{212} = 0.2580 = 25.8\% \quad (4)$$

Осталось найти, какова масса безводного $MgSO_4$, который растворится в 100 г воды с образованием раствора с массовой долей 25.8%. Пусть искомая масса равна m .

$$w(MgSO_4 \text{ в нас. растворе}) = \frac{m}{m(p-ра)} = \frac{m}{m + 100} = 0.2580 \quad (5)$$

Полученное равенство содержит только одну неизвестную, разрешая его относительно m , получим ответ: $m = 34.8 \text{ г}$.

4. Пусть формульная единица кристаллогидрата содержит x молекул воды: $MgSO_4 \cdot xH_2O$. Тогда соотношение числа атомов кислорода и водорода равно $(4 + x):(2x) = 2.5$. Решением последнего уравнения является $x = 1$, значит, формула кристаллогидрата, выделяющегося из горячего раствора – $MgSO_4 \cdot H_2O$.

5. В обеих солях в формульной единице только один атом магния. Найдем молярные массы обеих солей:

$$M(\text{X}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}) = 24.31 / 0.0604 = 402.5 \text{ г/моль},$$

$$M(\text{Y}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}) = 24.31 / 0.0674 = 360.7 \text{ г/моль}.$$

Число атомов водорода в обеих солях найдем из молярной массы и массовой доли водорода.

$$\text{в } \text{X}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}: w(\text{H}) \cdot M(\text{X}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}) = 0.0300 \cdot 402.5 : 1.008 = 11.99 \approx 12 \text{ атомов};$$

$$\text{в } \text{Y}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}: w(\text{H}) \cdot M(\text{Y}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}) = 0.0559 \cdot 360.7 : 1.008 = 20.00 = 20 \text{ атомов};$$

Таким образом, число атомов водорода отличается, несмотря на то, что n по условию одинаково в обеих солях. Это значит, что в двух катионах Y содержится суммарно 8 атомов водорода, тогда n в обеих солях окажется равным 6. Это возможно только если Y – катион аммония NH_4^+ . Проверим эту догадку:

$$M((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 14.01 \cdot 2 + 1.01 \cdot 20 + 16 \cdot 14 + 24.31 + 32.07 \cdot 2 = 360.67 \text{ г/моль}.$$

Значение совпало с рассчитанным ранее, значит, $n = 6$, $\text{Y} = \text{NH}_4^+$.

$$M(\text{X}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 402.5 = 2 \cdot M(\text{X}) + 24.31 + 32.07 \cdot 2 + 16 \cdot 14 + 1.01 \cdot 12$$

$$\Rightarrow M(\text{X}) = 38.97 \text{ г/моль}. \text{ Значит, } \text{X} = \text{K}.$$

В итоге получили: $\text{X}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – это $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а $\text{Y}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – это $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Система оценивания:

1. Верное свойство (растворимость) – 2 балла.
2. Верное название – 3 балла.
3. Верные результаты (1) – (5) – по 1 баллу, верный ответ – 1 балл, всего 6 баллов. При ином способе решения и верном ответе – полные 6 баллов.
4. Формула гидрата ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) – 3 балла.
5. Расчет молярной массы двух веществ – по 1 баллу; катион X, катион Y, n – по 3 балла, всего 11 баллов. Решение без промежуточного расчета молярных масс оценивается полным баллом (11 баллов).

ИТОГО: 25 баллов

Задача 3. Красота требует жертв

1. Формула нитрата серебра: AgNO_3 .

2. Уравнения реакций:



3. Рассчитаем количества хлорида бария и нитрата серебра до смешения растворов:

$$n(\text{BaCl}_2) = \frac{m(\text{BaCl}_2)}{M(\text{BaCl}_2)} = \frac{0.2}{208.33} = 0.00096 \text{ моль}$$

$$n(\text{AgNO}_3) = \frac{m(\text{AgNO}_3)}{M(\text{AgNO}_3)} = \frac{0.13}{169.88} = 0.000765 \text{ моль}$$

Для реакции с таким количеством хлорида бария требуется в два раза большее количество нитрата серебра. Значит, нитрата серебра взят в недостатке, а хлорид бария – в

избытке, и расчет массы осадка необходимо вести по нитрату серебра, который реагирует полностью:

$$\begin{aligned}n(\text{AgCl}) &= n(\text{AgNO}_3) = 0.000765 \text{ моль} \\M(\text{AgCl}) &= 107.87 + 35.45 = 143.32 \text{ г/моль} \\m(\text{AgCl}) &= M(\text{AgCl}) \cdot n(\text{AgCl}) = \mathbf{0.11 \text{ г}}.\end{aligned}$$

4. При добавлении еще нескольких капель раствора сульфата железа(III) больше осадка не выпадает, значит, прореагировал весь хлорид бария. Значит, расчет массы в этом случае нужно вести по хлориду бария.

$$\begin{aligned}n(\text{BaSO}_4) &= n(\text{BaCl}_2) = 0.00096 \text{ моль} \\M(\text{BaSO}_4) &= 137.33 + 32.07 + 64 = 233.40 \text{ г/моль} \\m(\text{BaSO}_4) &= M(\text{BaSO}_4) \cdot n(\text{BaSO}_4) = \mathbf{0.22 \text{ г}}.\end{aligned}$$

5. Уравнение **реакции 3**: $6\text{AgNO}_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 3\text{Ag}_2\text{SO}_4\downarrow + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

Сульфат серебра является малорастворимым соединением, в связи с этим выпала в осадок только часть от возможного количества.

6. Уравнение **реакции 4**: $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$

7. Ион железа выступает в качестве **катализатора** реакции разложения перекиси водорода.

8. Рассчитаем количество и объем газа выделившегося из перекиси кислорода.

$$\begin{aligned}m_{\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{O}_2) &= V(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot \rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 50 \cdot 1.112 = 55.6 \text{ г} \\m_{\text{в-ва}}(\text{H}_2\text{O}_2) &= m_{\text{р-ра}}(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot \omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 55.6 \cdot 0.3 = 16.68 \text{ г} \\n(\text{H}_2\text{O}_2) &= \frac{m(\text{H}_2\text{O}_2)}{M(\text{H}_2\text{O}_2)} = \frac{16.68}{34.02} = 0.49 \text{ моль} \\n(\text{O}_2) &= 0.5 \cdot n(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.245 \text{ моль} \\V(\text{O}_2) &= V_m \cdot n(\text{O}_2) = 5.49 \text{ л}.\end{aligned}$$

9. Благодаря своим сильным окислительным свойствам пероксид водорода используется в качестве отбеливателя, таким образом, те части халата, на которые он попал, полностью или частично обесцвеляются, если их не промыть водой.

10. В качестве пенообразующего компонента в растворе могло содержаться любое моющее средство: средство для мытья посуды, жидкое мыло, шампунь и тому подобное.

Система оценивания:

1. Формула нитрата серебра – 2 балла.
2. 2 уравнения реакций по 2 балла, всего 4 балла.
3. Масса осадка хлорида серебра 2 балла.
4. Масса осадка сульфата бария 2 балла.
5. Уравнение реакции – 2 балла, малорастворимость сульфата серебра – 2 балла, всего 4 балла.
6. Уравнение реакции – 2 балла.
7. Роль железа(III) (катализатор) – 2 балла.

8. Расчет массы раствора, массы H_2O_2 , количества H_2O_2 , количества кислорода – по 0.5 балла, объем кислорода – 1 балл. Всего 3 балла (при ином способе решения и верном ответе – 3 балла).

9. Обесцвечивание ткани халата – 2 балла.

10. Упоминание любой жидкости (шампунь, жидкое мыло, моющие средства) – 2 балла.

ИТОГО: 25 баллов

Задача 4. Трудности установления атомной массы

1. Молярные массы соединений: $M(\text{X}_1) = 29D_{\text{возд}}(\text{X}_1)$, $M(\text{X}_2) = 29D_{\text{возд}}(\text{X}_2)$.

$$D_{\text{X}_1}(\text{X}_2) = \frac{M(\text{X}_2)}{M(\text{X}_1)} = \frac{29D_{\text{возд}}(\text{X}_2)}{29D_{\text{возд}}(\text{X}_1)} = \frac{D_{\text{возд}}(\text{X}_2)}{D_{\text{возд}}(\text{X}_1)} = \frac{8.70}{6.25} = 1.39$$

2. Если степень окисления X в X_1 равна $+n$, то формулу X_1 можно записать в виде XCl_n , т.к. степень окисления хлора в хлориде равна -1 . Формулу X_2 запишем как XCl_m , тогда степень окисления X в X_2 равна $+m$.

$$M(\text{X}_1) = 29D_{\text{возд}}(\text{X}_1) = 29 \cdot 6.25 = 181.25 = M(\text{X}) + 35.45n$$

$$M(\text{X}_2) = 29D_{\text{возд}}(\text{X}_2) = 29 \cdot 8.70 = 252.30 = M(\text{X}) + 35.45m$$

$$M(\text{X}_2) - M(\text{X}_1) = 252.30 - 181.25 = 71.05 = 35.45(m - n)$$

$$m - n = 71.05/35.45 = 2.00$$

$$m = n + 2.$$

3. Как видно из результатов выше, $M(\text{X}) = 181.25 - 35.45n$.

n	$M(\text{X})$
1	145.8
2	110.35
3	74.9
4	39.45

4. Из 4 значений атомной массы X только два близки к значениям из таблицы Менделеева: 39.45 (калий, однако степени окисления $+4$ он проявлять не может) и 74.9 (мышьяк: $+3$ и $+5$ – характерные для него и элементов его группы степени окисления). Значит, $\text{X} - \text{As}$, $\text{X}_1 - \text{AsCl}_3$, $\text{X}_2 - \text{AsCl}_5$.

5. Пусть степень окисления неизвестного металла M в оксиде равна $+x$, тогда формула оксида – M_2O_x , поскольку степень окисления кислорода в оксидах равна -2 .

$$w(\text{O}) = \frac{16x}{16x + 2M(\text{M})} = 0.333$$

$$16x = 5.33x + 0.666M(\text{M})$$

$$M(\text{M}) = 16.0x$$

Переберем возможные степени окисления:

x	$M(\text{M})$	M_2O_x
1	16	-
2	32	SO ?
3	48	Ti ₂ O ₃

4	64	CuO ₂ ?
5	80	Br ₂ O ₅
6	96	MoO₃

Сера и бром не подходят, так как не являются металлами, а медь не проявляет степень окисления +4. Значит, два оксида – **Ti₂O₃** и **MoO₃**.

6. Если молярная масса металла равна M г/моль, а удельная теплоемкость 0.249 Дж/(г·°C), то молярная теплоемкость (теплота нагрева 1 моль металла, то есть M г) равна $0.249M$ Дж/(моль·°C). С другой стороны, по правилу Дюлонга-Пти она равна $3R$. Это позволяет оценить молярную массу металла:

$$3R = 0.249M$$

$$M = 100 \text{ г/моль.}$$

Учитывая, что правило – приближенное, это хорошо согласуется с тем, что металл – молибден (96 г/моль), но не титан (48 г/моль). Тогда оксид Y – MoO₃.

7. В оксидах с одинаковым массовым составом молярные массы элементов, образующих оксид, соотносятся как их степени окисления в этих оксидах. Примерами таких пар могут служить Li₂O и NO, Li₂O и SiO₂, NO и SiO₂, Fe₂O₃ и Nb₂O₅, MgO и TiO₂. Возможно, участникам олимпиады удастся подобрать свои менее известные примеры.

Система оценивания:

1. Расчет плотности X_2 по X_1 – 1 балл.
2. Выражение степени окисления $(n+2)$ – 2 балла.
3. 4 значения атомной массы X в таблице – по 1 баллу, всего 4 балла.
4. Формулы X , X_1 , X_2 – по 2 балла, всего 6 баллов.
5. Два оксида по 3 балла, всего 6 баллов.
6. Выбор металла с обоснованием расчетом (возможно, иным способом) – 2 балла. Без обоснования – 0 баллов.
7. Любая пара оксидов (возможно, не из описанного списка) с равными долями и здоровыми степенями окисления – 4 балла.

ИТОГО: 25 баллов

9 класс. Решения

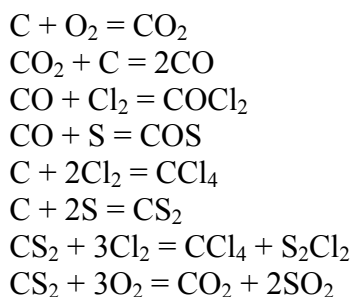
Задача 1. Непростой углерод

1. Кроме графита и алмаза, углерод имеет немало других аллотропных модификаций, например: сажа, карбин, нанотрубки, фуллерены.

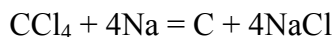
2. Вещества:

- A₁ – углекислый газ, CO₂
- A₂ – угарный газ, CO
- A₃ – фосген, COCl₂
- A₄ – COS
- A₅ – четыреххлористый углерод, CCl₄
- A₆ – сероуглерод, CS₂
- A₇ – S₂Cl₂
- A₈ – оксид серы(IV), SO₂

Уравнения реакций:



3. Из CCl₄ можно получить углерод восстановлением активным металлом, не склонным к образованию карбидов, например, натрием:



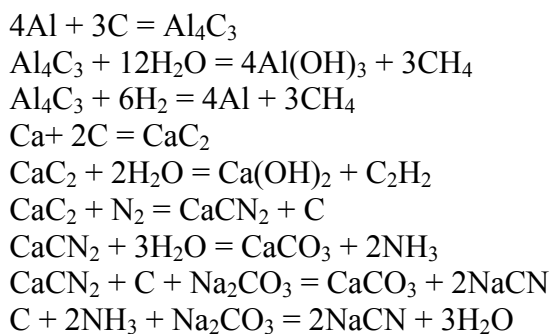
4. При фторировании графита к каждому атому углерода присоединяется один атом фтора, углеродный скелет при этом не меняется. Т.к. получилось соединение состава CF_{0.7}, значит 70% атомов углерода связаны со фтором.

5. Фторированный графит с максимально возможным содержанием фтора – CF. При дальнейшем фторировании произойдет разрушение углеродного скелета.

6. Вещества:

- B₁ – карбид алюминия, Al₄C₃
- B₂ – гидроксид алюминия, Al(OH)₃
- B₃ – метан, CH₄
- B₄ – карбид кальция, CaC₂
- B₅ – гидроксид кальция, Ca(OH)₂
- B₆ – ацетилен, C₂H₂
- B₇ – цианид натрия, NaCN
- B₈ – цианамид кальция, CaCN₂
- B₉ – карбонат кальция, CaCO₃
- B₁₀ – аммиак, NH₃

Уравнения реакций:



Система оценивания:

1. Аллотропные модификации углерода – 2 балла (по 1 баллу за модификацию, засчитываются только две (кроме алмаза и графита)).
2. Расшифровка цепочки превращений – 8 баллов (по 0.5 балла за вещество и уравнение реакции).
3. Ответ на третий вопрос – 1.5 балла.
4. Формула фторида графита – 1.5 балла.
5. Расшифровка цепочки превращений – 12 баллов (по 0.75 балла за вещество, по 0.5 балла за уравнение реакции).

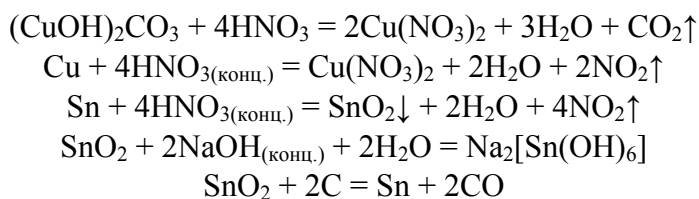
ИТОГО: 25 баллов

Задача 2. Скульптуры

1. «Зелень» – гидроксокарбонат меди(II), который образуется из меди под действием воды, кислорода и углекислого газа:

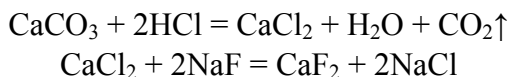


2. Сплав **A** – это бронза, а минерал **B** – гранит; **A**₁ – медь Cu, **A**₂ – олово Sn, **A**₃ – оксид олова(IV) SnO₂, **A**₄ – нитрат меди(II) (получается из раствора в виде кристаллогидрата Cu(NO₃)₂·3H₂O), **X**₁ – углекислый газ CO₂, **X**₂ – оксид азота(IV) NO₂. Уравнения **реакций 1–4**:



3. Памятник **I** – это Медный всадник, посвящен Петру I.

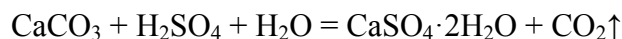
4. Минерал **B** – мрамор CaCO₃, **B**₁ – хлорид кальция CaCl₂, **B**₂ – фторид кальция CaF₂. Уравнения **реакций 5–6**:



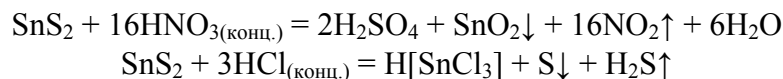
5. Скульптура **II** – Дискобол.

6. Кислотные дожди содержат серную, сернистую, азотную и азотистую кислоты, которые образуются из оксидов серы и азота.

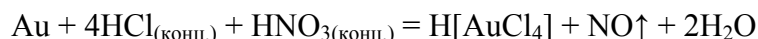
7. Вещество **В₃** – сульфат кальция CaSO₄ (а точнее его дигидрат – гипс CaSO₄·2H₂O).
Уравнение **реакции 7**:



8. Металл **Г** – золото Au, **Г₁** – серная кислота H₂SO₄, **Г₂** – сера S, **Г₃** – сероводород H₂S, **Г₄** – H[SnCl₃]. Уравнения **реакций 8–9**:



9. Смесь концентрированных соляной и азотной кислот называется «царская водка».
Уравнение растворения металла **Г**:



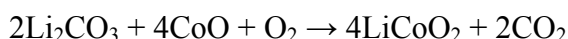
Система оценивания:

1. Ответ на первый вопрос – 2 балла (1 балл за объяснение и 1 балл за уравнение).
2. Ответ на второй вопрос – 7.5 баллов (сплав **А** и минерал **Б** по 1 баллу, вещества **А₁–А₄**, **Х₁** и **Х₂**, уравнения реакций – по 0.5 балла; если вместо двух отдельных уравнений написано одно суммарное для растворения сплава в концентрированной азотной кислоте с правильными коэффициентами, то за него 1 балл).
3. Ответ на третий вопрос – 1 балл.
4. Ответ на четвертый вопрос – 3 балла (минерал **В** – 1 балл, вещества **В₁** и **В₂** и уравнения **реакций 5–6** – по 0.5 балла).
5. Название скульптуры – 1 балл.
6. Компоненты кислотных дождей – 2 балла (по 1 баллу за компонент, засчитываются только два примера).
7. Определение вещества **В₃** – 1 балл, уравнение **реакции 7** – 1 балл.
8. Ответ на восьмой вопрос – 4.5 балла (металл **Г**, вещества **Г₁–Г₄** – по 0.5 балла, уравнения реакций по 1 баллу (в качестве вещества **Г₄** засчитывается и H₂[SnCl₄] с соответствующим уравнением реакции)).
9. За название смеси концентрированных соляной и азотной кислот – 0.5 балла, за уравнение растворения золота в ней – 1.5 балла.

ИТОГО: 25 баллов

Задача 3. Химия катодных материалов

1. Уравнение реакции:



Поскольку для синтеза берут стехиометрическую смесь, то на 1 моль карбоната лития в ней будет приходиться 2 моль CoO.

$$\begin{aligned} m(\text{Li}_2\text{CO}_3) &= 1 \cdot (6.94 \cdot 2 + 12.01 + 16 \cdot 3) = 73.89 \text{ г} \\ m(\text{CoO}) &= 2 \cdot (58.93 + 16) = 149.86 \text{ г} \\ m_{\text{смеси}} &= 149.86 + 73.89 = 223.75 \text{ г} \\ w(\text{Li}_2\text{CO}_3) &= 73.89 : 223.75 = 0.330 = \mathbf{33.0\%} \\ w(\text{CoO}) &= 1 - w(\text{Li}_2\text{CO}_3) = \mathbf{67.0\%} \end{aligned}$$

2. Если **A** – результат замещения всех атомов кобальта на **M**, то **A** имеет формулу LiMO_2 . Тогда **A**₂ должен содержать литий. Рассчитаем соотношение количества атомов водорода и кислорода в **A**₂:

$$n(\text{H}) : n(\text{O}) = \frac{w(\text{H})}{M(\text{H})} : \frac{w(\text{O})}{M(\text{O})} = \frac{7.21}{1.01} : \frac{76.25}{16} = 1.498 \approx 3 : 2$$

Рассчитаем молярную массу **A**₂, исходя из того, что атомов кислорода в **A**₂ два:

$$M = 2 \cdot 16 : 0.7625 = 41.97 \text{ г/моль}$$

На два атома кислорода и три атома водорода суммарно приходится 35.03 г/моль, то есть на остальные элементы (или элемент) остается $41.97 - 35.03 = 6.94$ г/моль, что в точности соответствует 1 атому лития. Тогда формула **A**₂ – LiO_2H_3 . С учетом того, что это гидрат, **A**₂ – **LiOH·H₂O**.

Количества взятого для синтеза $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и полученного **A** (LiMO_2) должны быть равны. Используя данные в условии массы, определим металл **M**:

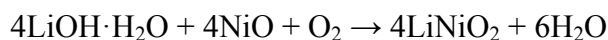
$$\begin{aligned} n(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) &= n(\text{LiMO}_2) \\ \frac{4.30}{41.97} &= \frac{10.00}{6.94 + M(\text{M}) + 16 \cdot 2} \\ M(\text{M}) &= 58.7 \text{ г/моль} \end{aligned}$$

Полученная молярная масса в точности соответствует никелю (кобальт, близкий по величине молярной массы, уже фигурировал в первой части задачи). Тогда **M** – **Ni**, **A** – **LiNiO₂**, **A**₁ – **NiO**.

Итого:

A	A ₁	A ₂
LiNiO_2	NiO	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Уравнение реакции синтеза **A**:



3. Выразим энтальпии реакций через энтальпии образования веществ по закону Гесса. Учтем, что энтальпия образования кислорода как простого вещества равна 0.

$$\begin{aligned} \Delta H_1^\circ &= \Delta_f H(\text{LiCoO}_2)^\circ - \Delta_f H(\text{CoO})^\circ - 0.5\Delta_f H(\text{Li}_2\text{O})^\circ \\ \Delta_f H(\text{LiCoO}_2)^\circ &= \Delta H_1^\circ + \Delta_f H(\text{CoO})^\circ + 0.5\Delta_f H(\text{Li}_2\text{O})^\circ \\ \Delta_f H(\text{LiCoO}_2)^\circ &= -142.5 - 237.7 - 0.5 \cdot 598.7 = \mathbf{-679.6 \text{ кДж/моль}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_2^\circ &= \Delta_f H(\text{LiNiO}_2)^\circ - \Delta_f H(\text{NiO})^\circ - 0.5\Delta_f H(\text{Li}_2\text{O})^\circ \\ \Delta_f H(\text{LiNiO}_2)^\circ &= \Delta H_2^\circ + \Delta_f H(\text{NiO})^\circ + 0.5\Delta_f H(\text{Li}_2\text{O})^\circ \\ \Delta_f H(\text{LiNiO}_2)^\circ &= -56.2 - 239.7 - 0.5 \cdot 598.7 = \mathbf{-595.3 \text{ кДж/моль}} \end{aligned}$$

4. Рассмотрим стехиометричные LiNiO_2 и LiCoO_2 как предельные члены ряда.

Для LiNiO_2 $x = 1$, значит,

$$\Delta H_2^\circ = a \cdot 1 + b = -56.2 \text{ кДж/моль}$$

Для LiCoO_2 $x = 0$, значит,

$$\begin{aligned} \Delta H_1^\circ &= b = -142.5 \text{ кДж/моль} \\ a &= -56.2 - b = 86.3 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

В итоге получили $a = 86.3$ кДж/моль, $b = -142.5$ кДж/моль.

5. Массовая доля кобальта в образце $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ однозначно определяется x .

$$w(\text{Co}) = \frac{(1-x) \cdot 58.93}{6.94 + (1-x) \cdot 58.93 + 58.69x + 32} = 0.1508$$

Из этого уравнения получаем $x = 0.75$.

Изменение энтальпии в реакции образования такого образца из оксидов равно:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= a \cdot 0.75 + b = -77.8 \text{ кДж/моль} \\ \Delta H^\circ &= \Delta_f H(\text{LiCo}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_2)^\circ - 0.25\Delta_f H(\text{CoO})^\circ - 0.75\Delta_f H(\text{NiO})^\circ - 0.5\Delta_f H(\text{Li}_2\text{O})^\circ \\ \Delta_f H(\text{LiCo}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_2)^\circ &= \Delta H^\circ + 0.25\Delta_f H(\text{CoO})^\circ + 0.75\Delta_f H(\text{NiO})^\circ + 0.5\Delta_f H(\text{Li}_2\text{O})^\circ \\ \Delta_f H(\text{LiCo}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_2)^\circ &= -77.8 - 0.25 \cdot 237.7 - 0.75 \cdot 239.7 - 0.5 \cdot 598.7 = \mathbf{-616.4 \text{ кДж/моль}} \end{aligned}$$

6. Вещество **Б** содержит литий, неизвестный металл и кислород. Неизвестный металл содержится также, очевидно, в оксиде **Б**₁, а литий – в соли **Б**₂. Буря смесь газов должна содержать NO₂, тогда **Б**₂ – нитрат лития, LiNO₃. Рассчитаем массу лития в 0.52 г LiNO₃ и из нее – массовую долю лития в полученном **Б** (массой 1.36 г):

$$\begin{aligned} n(\text{LiNO}_3) &= 0.52 : 68.95 = 0.007542 \text{ моль} \\ m(\text{Li}) &= 6.94 \cdot 0.007542 = 0.0523 \text{ г} \\ w_{\text{Б}}(\text{Li}) &= \frac{0.0523}{1.36} = 0.0385 = 3.85\% \end{aligned}$$

Из массовых долей кислорода (35.39%) и лития найдем отношение их количеств в соединении **Б**:

$$n(\text{O}) : n(\text{Li}) = \frac{w(\text{O})}{M(\text{O})} : \frac{w(\text{Li})}{M(\text{Li})} = \frac{35.39}{16} : \frac{3.85}{6.94} = 4 : 1$$

Тогда формулу **Б** можно записать в виде LiX_nO₄. Молярная масса соединения равна 4·16:0.3539 = 180.84 г/моль. За вычетом общей молярной массы 1 атома лития и 4 атомов кислорода остается 109.9 г/моль, которые приходятся на у атомов X, то есть у·M(X) = 109.9. Переберём возможные целые значения у:

у	M(X)	X
1	109.9	-
2	54.95	Mn
3	36.6	-
4	27.47	Al

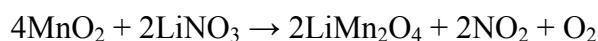
Алюминий не подходит под условие, так как не образует окрашенных оксидов (и в оксиде с формулой LiAl₄O₄ он имел бы среднюю степень окисления +7/4). Тогда металл – марганец. **Б** – LiMn₂O₄.

Пусть **Б**₁ имеет формулу MnO_x (x – не обязательно целое число). Тогда в реакцию с LiNO₃ вступает в два раза большее, чем LiNO₃, количество MnO_x, так как в **Б** атомов марганца в 2 раза больше, чем атомов лития. Значит, в 1.31 г **Б**₁ содержится 2·0.007542 = 0.01508 моль MnO_x, то есть его молярная масса равна:

$$\begin{aligned} 1.31 : 0.01508 &= 86.84 \text{ г/моль} = 54.94 + 16x \\ x &= 2.00 \end{aligned}$$

Итак, **Б**₁ – MnO₂, **Б**₂ – LiNO₃, **Б** – LiMn₂O₄.

7. Уравнение реакции синтеза **Б**:



Система оценивания:

1. Уравнение реакции и две массовые доли – по 1 баллу, всего 3 балла.
2. Состав A , A_1 , A_2 и уравнение реакции – по 1 баллу, всего 4 балла.
3. Две энтальпии образования – по 2 балла, всего 4 балла.
4. Определение коэффициентов a и b – по 2 балла, всего 4 балла.
5. Расчет x , ΔH° , $\Delta_f H(\text{LiCo}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_2)^\circ$ – по 1 баллу, всего 3 балла.
6. Состав веществ B , B_1 и B_2 – по 2 балла, всего 6 баллов.
7. Уравнение реакции – 1 балл.

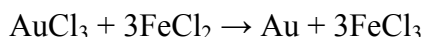
ИТОГО: 25 баллов

Задача 4. Нанозолото

1. Общая масса мирового океана $m = V\rho = 1.37 \cdot 10^9 \cdot 10^{12} \text{ л} \cdot 1.03 \text{ кг/л} = 1.41 \cdot 10^{21} \text{ кг}$.
Масса золота в мировом океане $m_{\text{Au}} = 1.41 \cdot 10^{21} \text{ кг} \cdot 5 \cdot 10^{-9} \text{ г/кг} = 7.06 \cdot 10^{12} \text{ г} = 7.06 \cdot 10^9 \text{ кг}$.

2. Масса воды в стакане: $m = V\rho = 0.250 \text{ л} \cdot 1.03 \text{ кг/л} = 0.258 \text{ кг}$
Масса золота в стакане $m_{\text{Au}} = 0.258 \text{ кг} \cdot 5 \cdot 10^{-9} \text{ г/кг} = 1.29 \cdot 10^{-9} \text{ г}$
Количество золота в стакане $n_{\text{Au}} = 1.29 \cdot 10^{-9} \text{ г} : 197 \text{ г/моль} = 6.55 \cdot 10^{-12} \text{ моль}$
Количество атомов золота в стакане $N_{\text{Au}} = 6.55 \cdot 10^{-12} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} = 3.94 \cdot 10^{12}$.

3. Уравнение реакции:



4. Объем наночастицы $V = \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{4}{3} \cdot 3.14 \cdot (6 \cdot 10^{-7} \text{ см})^3 = 9.04 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3$.

Масса одной наночастицы $m = V\rho = 9.04 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3 \cdot 19.32 \text{ г/см}^3 = 1.75 \cdot 10^{-17} \text{ г}$.
Количество золота в наночастице $n_{\text{Au}} = 1.75 \cdot 10^{-17} \text{ г} : 197 \text{ г/моль} = 8.87 \cdot 10^{-20} \text{ моль}$.
Число атомов золота в наночастице $N_{\text{Au}} = 8.87 \cdot 10^{-20} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} = 53400$.

5. Концентрация наночастиц равна $8.9 \cdot 10^{-9} \text{ М}$, в каждой наночастице 53400 атомов, значит в исходном растворе концентрация Au^{3+} составляла $8.9 \cdot 10^{-9} \text{ М} \cdot 53400 = 4.8 \cdot 10^{-4} \text{ М}$.

6. Масса одной молекулы белка $m = M : N_A = 42000 : 6.022 \cdot 10^{23} = 6.97 \cdot 10^{-20} \text{ г}$.

7. Объем одной молекулы белка $V = m : \rho = 6.97 \cdot 10^{-20} \text{ г} : 1.35 \text{ г/см}^3 = 5.17 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3 = 51.7 \text{ нм}^3$.

Радиус молекулы равен

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 51.7}{4 \cdot 3.14}} = 2.31 \text{ нм}.$$

8. Общая площадь поверхности наночастицы равна $4\pi R^2 = 452.16 \text{ нм}^2$.

Площадь, занимаемая одной молекулой белка, равна $\pi r^2 = 16.76 \text{ нм}^2$.

Тогда на поверхности одной наночастицы можно разместить $452.16 : 16.76 = 27$ молекул белка.

Система оценивания:

1. Расчет массы в океане – 3 балла.
2. Расчет числа атомов в стакане – 3 балла.

3. Уравнение реакции – 2 балла.
4. Количество атомов в наночастице – 4 балла.
5. Концентрация золота в растворе – 3 балла.
6. Расчет массы молекулы белка – 3 балла.
7. Радиус молекулы белка – 4 балла.
8. Число молекул белка на наночастице – 3 балла.

ИТОГО: 25 баллов

10 класс. Решения

Задача 1. Такие разные сульфиды

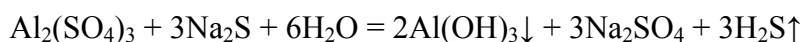
1. В качестве примеров могут быть засчитаны любые окрашенные сульфиды, например:

CuS, FeS, NiS, VS, PbS – черный

MnS – телесный

Sb₂S₃ – оранжевый

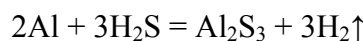
2. Химику Амиру не удалось получить целевое соединение из-за гидролиза, которому подвергается и катион алюминия, и сульфид-анион. При сливании растворов сульфата алюминия и сульфида натрия протекает следующая реакция:



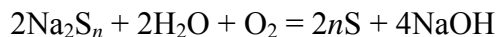
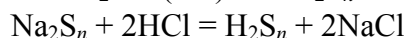
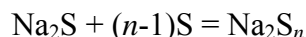
3. Сульфид алюминия можно получить прямым взаимодействием веществ при спекании:



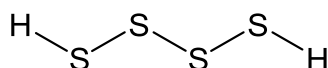
Взаимодействием алюминия с сероводородом в отсутствие воды при нагревании:



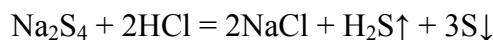
4. Уравнения реакций:



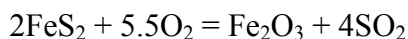
5. Молекулы полисульфанов состоят из зигзагообразной цепочки из атомов серы, на концах которой находятся атомы водорода. В H₂S₄ цепочка состоит из четырех атомов серы:



6. Из-за того, что Амир пренебрег охлаждением, вместо получения полисульфана произошло разложение:

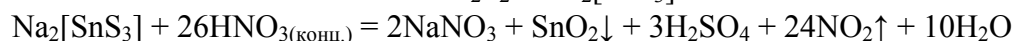
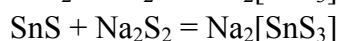
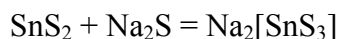


7. Упомянутый полисульфид – пирит FeS₂, а получающиеся при его обжиге оксиды – Fe₂O₃ и SO₂ (формулы последних могут быть установлены из массовой доли кислорода в них). Уравнение реакции обжига:



Пирит используется в получении двух важных продуктов – железа (из получающегося при обжиге оксида железа) и серной кислоты (из сернистого газа).

8. Формула описанного ионного соединения Na₂[SnS₃]. Уравнения реакций:



Система оценивания:

1. Примеры трех сульфидов – 3 балла (по 1 баллу за сульфид и указание его окраски (если приведена правильная формула, но окраска указана неверно, то 0.5 балла за пример)).
2. Ответ на второй вопрос – 3 балла (1 балл за объяснение и 2 балла за уравнение реакции).
3. Два способа получения сульфида алюминия – 2 балла (по 1 баллу за уравнение реакции).
4. Уравнения реакций – 3 балла (по 1 баллу за уравнение).
5. Структурная формула H_2S_4 – 2 балла.
6. Ответ на шестой вопрос – 2 балла.
7. Ответ на седьмой вопрос – 4.5 балла (1.5 балла за формулу пирита, 1 балл за уравнение реакции, по 1 баллу за указание промышленно важного продукта).
8. Ответ на последний вопрос – 5.5 баллов (по 1 баллу за формулу и уравнения реакций получения $\text{Na}_2[\text{SnS}_3]$, 2.5 балла за уравнение взаимодействия с концентрированной азотной кислотой).

ИТОГО: 25 баллов

Задача 2. Соединения дейтерия

1. Количество дейтерия в исходном образце равно удвоенному количеству полученной D_2O , а количество углерода – количеству выпавшего CaCO_3 .

Для А:

$$n(\text{D}) = 0.714 : 20 \cdot 2 = 0.0714 \text{ моль}, n(\text{C}) = 7.14 : 100 = 0.0714 \text{ моль}$$

$$m(\text{D}) = 2 \cdot 0.0714 = 0.1428 \text{ г}$$

$$m(\text{C}) = 0.0714 \cdot 12 = 0.8568 \text{ г}$$

$$m(\text{D}) + m(\text{C}) = 1.000 \text{ г}$$

Суммарная масса углерода и дейтерия равна массе исходного А, значит А – углеводород, других элементов не содержит. Его формула – $(\text{CD})_n$, т.к. количества углерода и дейтерия в А равны.

Для Б:

$$n(\text{D}) = 0.938 : 20 \cdot 2 = 0.0938 \text{ моль}, n(\text{C}) = 4.69 : 100 = 0.0469 \text{ моль}$$

$$m(\text{D}) = 2 \cdot 0.0938 = 0.1876 \text{ г}$$

$$m(\text{C}) = 0.0469 \cdot 12 = 0.5628 \text{ г}$$

$$m(\text{D}) + m(\text{C}) = 0.7504 \text{ г}$$

Значит, Б содержит также кислород. Его масса равна $1.000 - 0.7504 = 0.2496 \text{ г}$.

$$n(\text{O}) = 0.2496 : 16 = 0.0156 \text{ моль}$$

$$n(\text{C}) : n(\text{D}) : n(\text{O}) = 0.0469 : 0.0938 : 0.0156 = 3 : 6 : 1$$

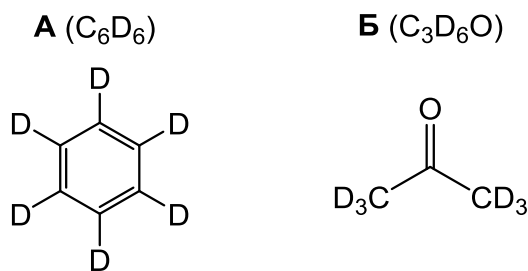
Формула Б – $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$, это гексадейтероацетон.

$$M_{\text{A}} = M_{\text{B}} D_{\text{B}}(\text{A}) = 1.31 \cdot 64 = 83.84 \text{ г/моль} = 14n$$

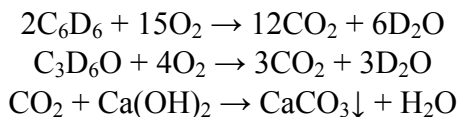
$$n = 6$$

А – C_6D_6 , гексадейтеробензол.

Структурные формулы А и Б:



2. Уравнения реакций:



3. Дейтерий образуется из D₂O в полуреакции $2\text{D}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{D}_2 + 2\text{OD}^-$.

Заряд, прошедший через электролизер, равен $Q = It = 5 \cdot 3600 = 18000$ Кл.

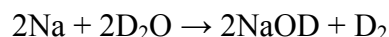
Количество электронов (моль), равно $n(e) = Q : F = 18000 : 96485 = 0.1866$ моль.

Количество дейтерия: $n(\text{D}_2) = n(e) : 2 = 0.0933$ моль.

Объем дейтерия: $V = V_m \cdot n(\text{D}_2) = 0.0933 \cdot 22.4 = \mathbf{2.09}$ л.

4. Для проведения электролиза воды необходимо добавить инертный электролит, не вступающий в побочные реакции на аноде и катоде, например нитраты, перхлораты или сульфаты щелочных металлов (KNO₃, NaClO₄, K₂SO₄ и т.д.).

5. Можно использовать реакции с металлами высокой и средней активности, например, с натрием:



6. Вещество **В** имеет молярную массу $2 \cdot 1.5 = 3$ г/моль. Единственное простое вещество, содержащее дейтерий и имеющее такую молярную массу – это дейтероводород, HD.

Вещество **Г**, если оно содержит 1 атом алюминия, имеет молярную массу $27 : 0.7116 = 37.94$ г/моль, из которых 27 приходится на алюминий, значит, на остальные элементы – 10.94 г/моль. **Г** должно содержать водород, так как при реакции с D₂O образует HD. 10.94 г/моль могут соответствовать только 4 атомам водорода и 1 атому лития, то есть **Г** – LiAlH₄.

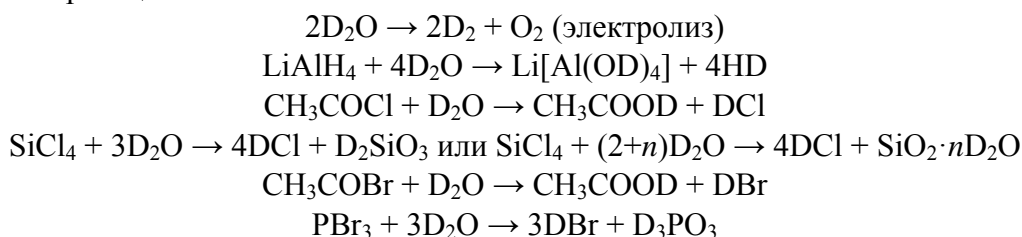
Оксид **З** нерастворим в воде, но растворим в щелочах и встречается в природе в виде большого числа минералов. Таким оксидом является SiO₂. Тогда **Ж** – кремниевая кислота, D₂SiO₃ (SiO₂·nD₂O). Значит, **Д** содержит кремний, а при гидролизе дает DCl, **Д** – SiCl₄.

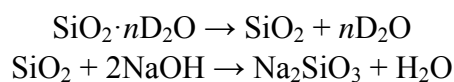
Соседи кремния по таблице – алюминий и фосфор. Только фосфор образует кислоту, содержащую три атома водорода, но являющуюся двухосновной (фосфористая кислота, H₃PO₃). Тогда **И** – D₃PO₃. Жидкость **Е** при гидролизе дает фосфористую кислоту и DBr, то есть содержит фосфор в степени окисления +3, значит, **Е** – PBr₃.

Итого:

В	Г	Д	Е	Ж	З	И
HD	LiAlH ₄	SiCl ₄	PBr ₃	SiO ₂ ·nD ₂ O	SiO ₂	D ₃ PO ₃

Уравнения реакций:





7. а) Al_2S_3 ;
 б) Mg_3N_2 (или Li_3N);
 в) Al_4C_3 .

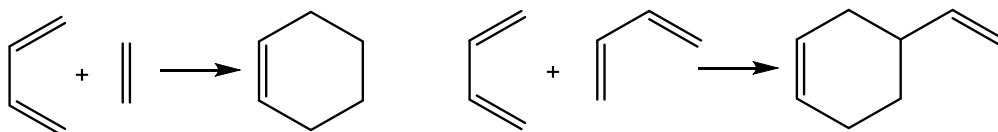
Система оценивания:

1. Соотношение С:D по 1 баллу, формулы А и Б по 1 баллу, структурные формулы по 1 баллу, всего 6 баллов.
2. 3 реакции по 1 баллу, всего 3 балла.
3. Расчет объема дейтерия 3 балла.
4. Вещество для электролиза 2 балла.
5. Реакция 0.5 балла.
6. 7 веществ и 8 реакций по 0.5 балла, всего 7.5 балла.
7. 3 вещества по 1 баллу, всего 3 балла.

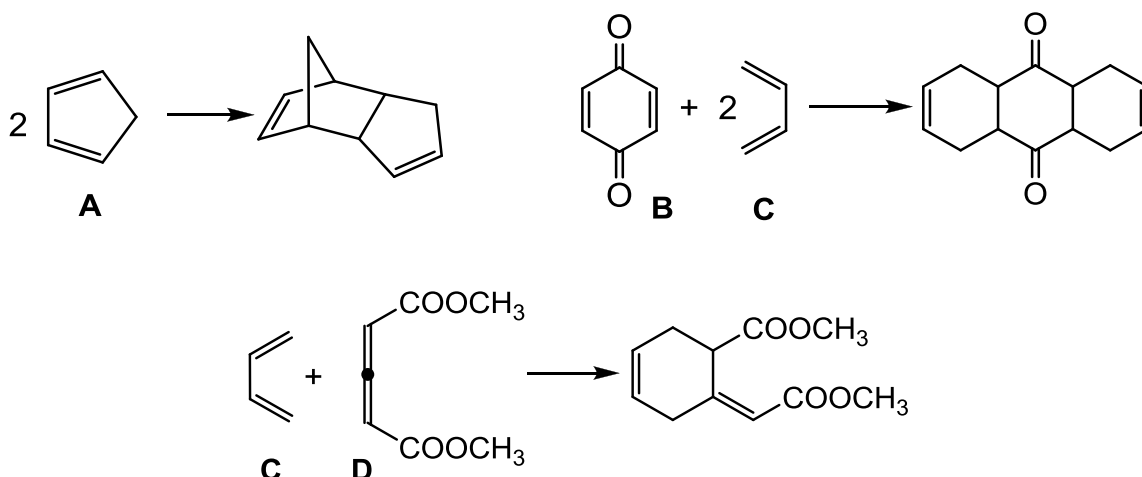
ИТОГО: 25 баллов

Задача 3. Важная реакция

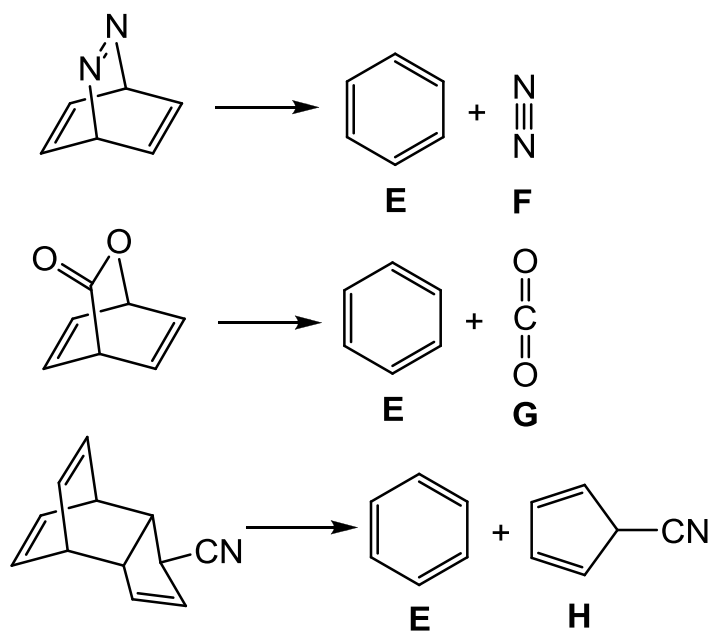
1. Бутадиен с этиленом дают ожидаемый продукт реакции Дильса-Альдера и второй продукт, в котором бутадиен выступает и диеном, и диенофилом:



2. Соединения А–D вступают в классические реакции Дильса-Альдера. Во второй реакции она реализуется дважды. В третьей реакции диенофилом является алленовый фрагмент.



3. Стабильной молекулой, образующейся из описанных в условии веществ, по реакции, обратной реакции Дильса-Альдера, может быть только бензол (вещество Е). Структуры остальных продуктов (азот, углекислый газ и цианоциклопентадиен) строятся как структуры соответствующих диенофилов.

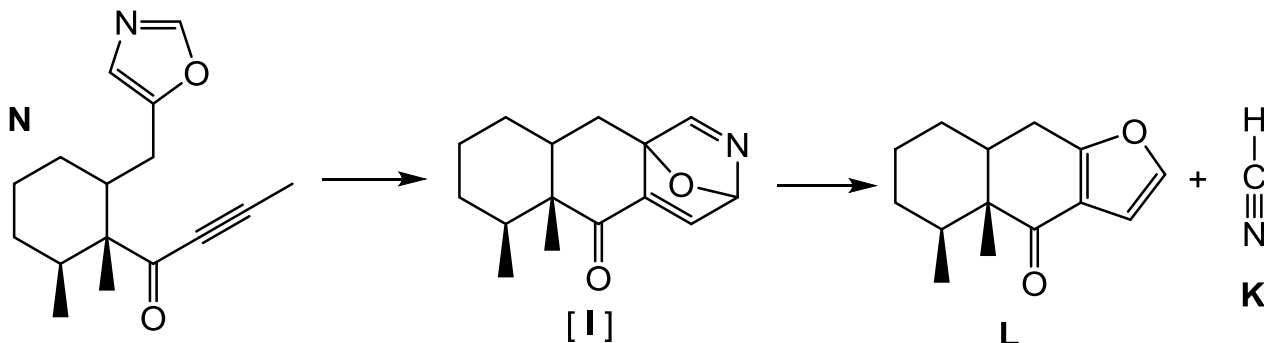


4. Основание депротонирует молекулу цианоциклопентадиена с образованием стабильного ароматического циклопентадиенильного аниона. Это позволяет вывести один из продуктов реакции из состояния диенофила, реакция становится необратима.

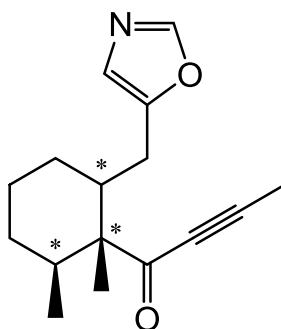
Структура аниона:



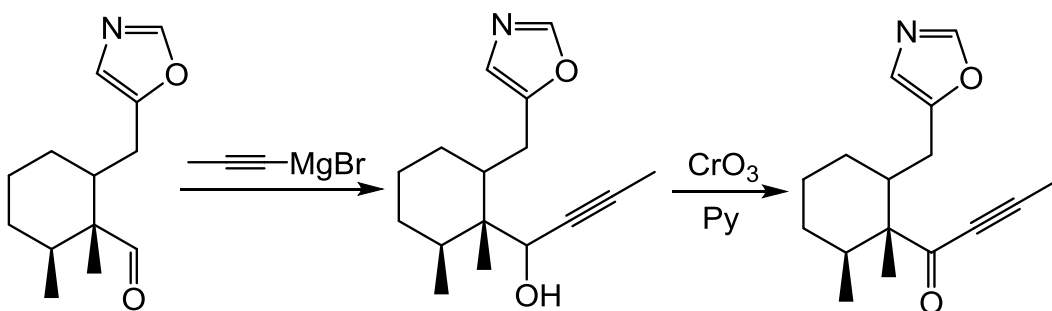
5. Из брутто-формулы лигуларона видно, что на последней стадии выделяется HCN.



6. В N три хиральных центра:



7. Можно присоединить реактив Гриньяра и окислить полученный спирт до кетона:



Система оценивания:

1. 2 структуры по 1 баллу – 2 балла.
2. 4 структуры по 1 баллу, всего 4 балла.
3. 4 структуры по 1 баллу, всего 4 балла.
4. Объяснение 1 балл, структура 1 балл, всего 2 балла.
5. 3 структуры по 2 балла, всего 6 баллов.
6. 3 хиральных центра в структуре по 1 баллу, всего 3 балла.
7. 2 стадии – 4 балла.

ИТОГО: 25 баллов

Задача 4. Безопасность на первом месте

1. Сказано, что смесь выделяет углекислый газ, воду и азот – значит, именно эти три газа и образуются в первой реакции, помимо твердых бромида калия и оксида стронция. Вторая реакция – реакция термического разложения бромата на бромид и кислород, о чем говорит выделение дополнительно кислорода и то, что состав твердой фазы качественно не изменяется.



2. Количество выделившегося кислорода: $n = 6.61 : 32 = 0.207$ моль. Тогда количество бромата калия, вступившего в **реакцию 2**, равно $0.207 : 1.5 = 0.138$ моль. Остальная часть бромата калия прореагировала с комплексом стронция в соотношении 1:1, значит если в 100 г смеси x моль $[\text{Sr}(\text{CH}_6\text{N}_4\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, то бромата калия в смеси $(x + 0.138)$ моль.

$$100 = n(\text{KBrO}_3)M(\text{KBrO}_3) + n([\text{Sr}(\text{CH}_6\text{N}_4\text{O})_2](\text{NO}_3)_2)M([\text{Sr}(\text{CH}_6\text{N}_4\text{O})_2](\text{NO}_3)_2)$$

$$100 = (x + 0.138) \cdot 167.00 + 391.81x$$

$$x = 0.138 \text{ моль} = n([\text{Sr}(\text{CH}_6\text{N}_4\text{O})_2](\text{NO}_3)_2)$$

$$m([\text{Sr}(\text{CH}_6\text{N}_4\text{O})_2](\text{NO}_3)_2) = 0.138 \cdot 391.81 = 54.07 \text{ г}$$

Масса рассчитана на 100 г смеси, значит, $w([\text{Sr}(\text{CH}_6\text{N}_4\text{O})_2](\text{NO}_3)_2) = 54.1\%$, $w(\text{KBrO}_3) = 45.9\%$.

3. Количество газов в подушке должно составить:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1.31 \cdot 101325 \cdot \frac{4}{3} \cdot 3.14 \cdot (0.256)^3}{8.314 \cdot (44 + 273)} = 3.54 \text{ моль}$$

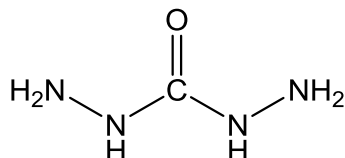
100 г смеси содержат 0.138 моль $[\text{Sr}(\text{CH}_6\text{N}_4\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, из которого образуется $0.138 \cdot 7 = 0.966$ моль газов (азота и углекислого газа, вода в описанных условиях – жидкость).

Дополнительно также образуется 0.207 моль кислорода, то есть всего из 100 г смеси выделяется 1.173 моль газов. Тогда масса смеси, пропорциональная необходимому количеству газов, составит:

$$m = 100 \cdot \frac{3.54}{1.173} = 302 \text{ г}$$

(В случае если участник считал в этих условиях воду газом, из 100 г смеси выделяется 2.001 моль газов и масса смеси составит 177 г. Такой ответ оценивается половиной баллов).

4. Соединение содержит карбонильную группу и только два типа атомов водорода, значит, заместители при карбонильной группе одинаковые. Тогда $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$ – это следующее соединение:



5. Объем элементарной ячейки равен произведению высоты на площадь основания ($absin\alpha$). Высота равна параметру c , умноженному на косинус угла ϕ между c и высотой параллелепипеда.

$$V = Sh = absin\alpha \cdot c \cos\phi$$

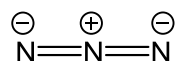
В одной элементарной ячейке всего 3 темно-серых атома (пусть это будут атомы А), и суммарно 1 атом светло-серый (8 атомов вершинах, каждый из которых только на одну восьмую часть принадлежит одной элементарной ячейке, назовем его атом Б). Тогда формула соединения X – BA_3 .

$$\rho = \frac{M(\text{B}) + 3M(\text{A})}{N_A abc \sin\alpha \cos\phi}$$

$$M(\text{B}) + 3M(\text{A}) = \rho N_A abc \sin\alpha \cdot \cos\phi = 65 \text{ г/моль.}$$

Анион X – скорее всего, азид, т.к. X – средняя бинарная соль. Тогда на 1 атом Б приходится $65 - 42 = 23$ г/моль, то есть Б – натрий, X – NaN_3 . Название X – **азид натрия**.

Структурная формула азид-иона:



6. Реакция разложения, происходящая в пиропатроне:



Энтальпия реакции противоположна энтальпии образования NaN_3 :

$$\Delta H^\circ = -21300 \text{ Дж/моль}$$

Изменение энтропии в реакции:

$$\Delta S^\circ = 191.5 \cdot 1.5 + 51.5 - 70.5 = 268.25 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$

Температуру выразим из зависимости константы равновесия от температуры:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ - R \ln K} = \frac{-21300}{268.25 - 8.314 \cdot \ln 1.1 \cdot 10^{16}} = 548 \text{ K}$$

Система оценивания:

1. Две реакции по 2 балла, всего 4 балла.
2. Массовые доли солей по 2 балла, всего 4 балла.
3. Количество газов в подушке – 1 балл, масса смеси – 3 балла, всего 4 балла.
4. Структурная формула лиганда – 3 балла.
5. Расчет молярной массы X (65 г/моль) – 3 балла, формула X – 2 балла, название и структурная формула аниона – по 1 баллу, всего 7 баллов.
6. Расчет ΔH° , ΔS° и температуры – по 1 баллу, всего 3 балла.

ИТОГО: 25 баллов

11 класс. Решения

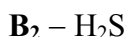
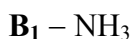
Задача 1. Неорганическая скрепка

1. Например: Cl₂, NO₂. (Принимаются любые другие подходящие варианты)

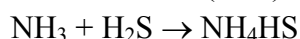
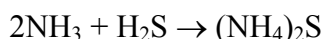
2. Например: O₂, H₂. (Принимаются любые другие подходящие варианты)

3. Так как **B** – кислая соль, то один из газов является либо двухосновной кислотой, либо фтороводородом, но по условию реакцию проводят при 0°C, следовательно, последнее не подходит. Отношение поглощённых масс говорит о том, что молярные массы газов различаются в два раза, под это условие подходят: NH₃ и H₂S; аммиак и сероводород – бесцветные газы с резким запахом, значит, это они.

Формулы веществ:

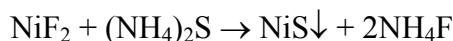


Уравнения реакций:



4. Да, существуют полисульфиды. Например: (NH₄)₂S₂. Катион – NH₄⁺, анион – S₂²⁻. (Принимаются другие варианты состава (NH₄)₂S_x, где x ≤ 8).

5. Уравнение реакции:



6. Найдём количество кислоты **D**:

$$\nu(\mathbf{D}) = \frac{m(\text{раствора}) * C(\mathbf{D})}{\rho * 1000} = \frac{20.14 * 14.65}{1.689 * 1000} = 0.1747 \text{ моль}$$

Найдём молярную массу **D**:

$$M(\mathbf{D}) = \frac{m(\text{раствора}) * \omega(\mathbf{D})}{\nu} = \frac{20.14 * 0.85}{0.1747} = 98 \text{ г/моль}$$

Значит, это H₂SO₄ или H₃PO₄.

Газ **E** может быть CO₂ или SO₂, так как он выделяется при взаимодействии с кислотой из карбоната или сульфита (**C**), его количество равно:

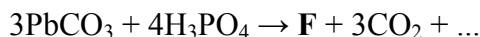
$$\nu = \frac{V}{V_m} = \frac{2.935}{22.4} = 0.131 \text{ моль}$$

Количество **C** должно быть равно количеству газа. Тогда молярная масса **C** равна 35 : 0.131 = 267.2 г/моль. Если это сульфит, то на катион (или два катиона, если это сульфит одновалентного металла), приходится 267.2 – 80.07 = 187.13 г/моль. В случае одновалентного катиона – 187.13 : 2 = 93.55 г/моль. Оба случая плохо соответствуют элементам из таблицы Менделеева.

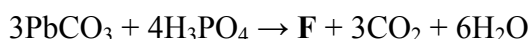
Если **C** – карбонат двухвалентного катиона, то на катион приходится $267.2 - 60.01 = 207.19$ г/моль. Это в точности соответствует свинцу, что хорошо согласуется с образованием черного сульфида в реакции с сульфидом аммония. Тогда **C** – PbCO_3 , **E** – CO_2 , **G** – PbS .

Мольное соотношение кислоты **D** и карбоната свинца составляет $0.1747 : 0.131 = 4 : 3$. Поскольку **F** – единственный твердый продукт реакции, то в **F** будет на три атома свинца приходиться 4 атома серы или фосфора, что говорит об образовании полиоксоаниона. Последнее характерно для фосфора в большей степени, чем для серы. Тогда **D** – H_3PO_4 .

Уравнение реакции карбоната свинца с фосфорной кислотой пока запишем так:



F – трехэлементное вещество, следовательно, водорода не содержит. Тогда весь водород из левой части выделится в виде воды:



Других продуктов реакции в условии не упомянуто, значит, исходя из такого уравнения, можно определить формулу **F**: $\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$. Фосфор своей степени окисления, как видим, не изменил, чего и следовало ожидать в подобной реакции.

Реакция с сульфидом аммония, как указано в условии, позволяет получить аммониевую соль из соли металла, осаждающегося сульфид-ионами. Значит, кристаллогидрат **X** – $(\text{NH}_4)_6\text{P}_4\text{O}_{13} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Его количество при количественном выходе (по условию 23.94 г) должно быть в 4 раза меньше количества исходной фосфорной кислоты.

$$n((\text{NH}_4)_6\text{P}_4\text{O}_{13} \cdot n\text{H}_2\text{O}) = 0.1747 : 4 = 0.04368 \text{ моль}$$

$$M((\text{NH}_4)_6\text{P}_4\text{O}_{13} \cdot n\text{H}_2\text{O}) = 23.94 : 0.04368 = 548.1 = 18.04 \cdot 6 + 30.97 \cdot 4 + 13 \cdot 16 + 18.02n$$

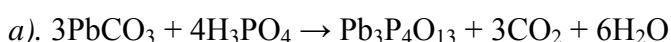
$$n = 6$$

$$\mathbf{X} = (\text{NH}_4)_6\text{P}_4\text{O}_{13} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

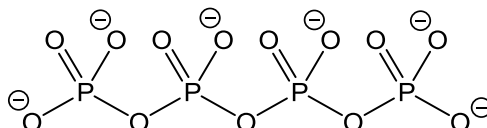
Итого:

C	D	E	F	G	кристаллогидрат X
PbCO_3	H_3PO_4	CO_2	$\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$	PbS	$(\text{NH}_4)_6\text{P}_4\text{O}_{13} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

7. Уравнения реакций:



8. Структурная формула аниона соли **X**:



Система оценивания:

- 2 газа по 1 баллу, всего 2 балла.
- 2 газа по 1 баллу, всего 2 балла.
- 4 вещества по 1 баллу, 2 реакции по 0.5 балла, всего 5 баллов.
- Пример вещества – 2 балла.
- Реакция получения фторида аммония – 1 балл.
- Вещества **C–X** по 1 баллу, число молекул воды в гидрате **X** – 1 балл, расчет молярной массы кислоты **D** – 1 балл, всего 8 баллов.
- 2 реакции по 1 баллу, всего 2 балла.

8. Структура аниона – 3 балла.

ИТОГО: 25 баллов

Задача 2. Интересные кристаллы

1. В алмазе каждый атом углерода связан с четырьмя другими, которые образуют вокруг него тетраэдр, значит, гибридизация в алмазе sp^3 . В графите атом углерода связан с тремя соседними, расположенными в вершинах плоского треугольника, следовательно, гибридизация в графите sp^2 .

2. Атомы, находящиеся внутри ячейки, полностью принадлежат ей. Атом, расположенный на грани, принадлежит двум соседним ячейкам, а значит, данной ячейке принадлежит только половина такого атома. Атом на ребре ячейки находится сразу в четырех ячейках, а значит, одной ячейке принадлежит только четверть атома. И, наконец, только одна восьмая вершинного атома принадлежит ячейке (т.к. он входит сразу в восемь ячеек). Таким образом, для нахождения числа атомов на одну ячейку нужно определить числа атомов каждого типа и просуммировать их с учетом вкладов.

Для алмаза:

$$n = n(O) + 0.5 \cdot n(\Gamma) + 0.125 \cdot n(B) = 4 + 0.5 \cdot 6 + 0.125 \cdot 8 = 8$$

Для графита:

$$n = n(O) + 0.5 \cdot n(\Gamma) + 0.25 \cdot n(P) + 0.125 \cdot n(B) = 1 + 0.5 \cdot 2 + 0.25 \cdot 4 + 0.125 \cdot 8 = 4$$

3. Твердость алмаза обуславливает применение в качестве абразива (в шкурках, надфилях и т.д.), а светопреломление кристаллов – в ювелирных украшениях (в виде бриллиантов). Легкое разрушение слоистой структуры позволяет применять графит в стержнях карандашей, а также в качестве смазки; а неплохая электропроводность – в качестве электродов.

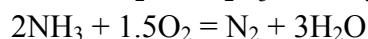
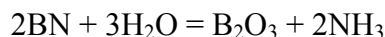
4. Вещества:

X – нитрид бора, BN

A – оксид бора, B_2O_3

B – аммиак, NH_3

Уравнения реакций:



5. В кубической гранецентрированной решетке шесть молекул расположены в центрах граней элементарной ячейки и восемь – в вершинах. На одну ячейку приходится 4 молекулы соединения $H_2O@C_{60}$ и, соответственно, столько же молекул воды. С учетом того, что в одной молекуле соединения 60 атомов углерода, на одну ячейку приходится 240 атомов этого элемента.

6. На диагонали одной грани расположены три молекулы соединения (одна полностью, две лишь наполовину), т.е. длина диагонали грани – это четыре радиуса молекулы. По теореме Пифагора можно найти длину упомянутой диагонали:

$$l = \sqrt{2 \cdot 14.07^2} = 19.9 \text{ \AA}$$

Тогда радиус молекулы будет равен четверти от этой величины – 4.975 Å.

Молярная масса соединения:

$$M_r(\text{H}_2\text{O}@C_{60}) = 18 + 12 \cdot 60 = 738 \text{ г/моль}$$

Т.к. 1 моль содержит N_A молекул, то масса одной молекулы:

$$m(\text{мол.}) = M_r / N_A = 738 / 6.022 \cdot 10^{23} = 1.226 \cdot 10^{-21} \text{ г}$$

С учетом того, что на одну ячейку приходится 4 молекулы, объем куба равен длине ребра в третьей степени, а $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$, тогда плотность вещества равна:

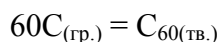
$$\rho = \frac{4 \cdot 1.226 \cdot 10^{-21} \text{ г}}{(14.07 \cdot 10^{-8} \text{ см})^3} = \mathbf{1.76 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}}$$

7. На противоположных гранях куба попарно расположены молекулы фуллерена, радиус которых составляет 4.975 \AA . Тогда расстояние между такими молекулами будет равно длине ребра ячейки минус два радиуса молекулы, что составит:

$$14.07 - 4.975 \cdot 2 = 4.12 \text{ \AA}$$

Эта величина больше диаметра иона калия ($d = 2r = 2.66 \text{ \AA}$), значит, ион калия уместится в октаэдрической полости в центре ячейки фуллерена.

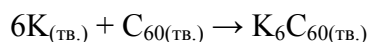
8. Образование фуллерена из графита:



Энтальпия этой реакции и будет энтальпией образования фуллерена (энтальпия образования графита равна 0), она может быть вычислена из теплот сгорания:

$$\Delta H_{\text{обр.}}(C_{60(\text{тв.})}) = 60 \cdot \Delta H_{\text{сгор.}}(C_{(\text{гр.})}) - \Delta H_{\text{сгор.}}(C_{60(\text{тв.})}) = 60 \cdot (-393.51) + 25888.7 = \mathbf{2278.1 \text{ кДж/моль}}$$

Для реакции образования фуллерида:



Тепловой эффект равен:

$$\Delta H_p = \Delta H_{\text{обр.}}(K_6C_{60(\text{тв.})}) - \Delta H_{\text{обр.}}(C_{60(\text{тв.})})$$

Откуда:

$$\Delta H_{\text{обр.}}(K_6C_{60(\text{тв.})}) = \Delta H_p + \Delta H_{\text{обр.}}(C_{60(\text{тв.})}) = -979.1 + 2278.1 = \mathbf{1299 \text{ кДж/моль}}$$

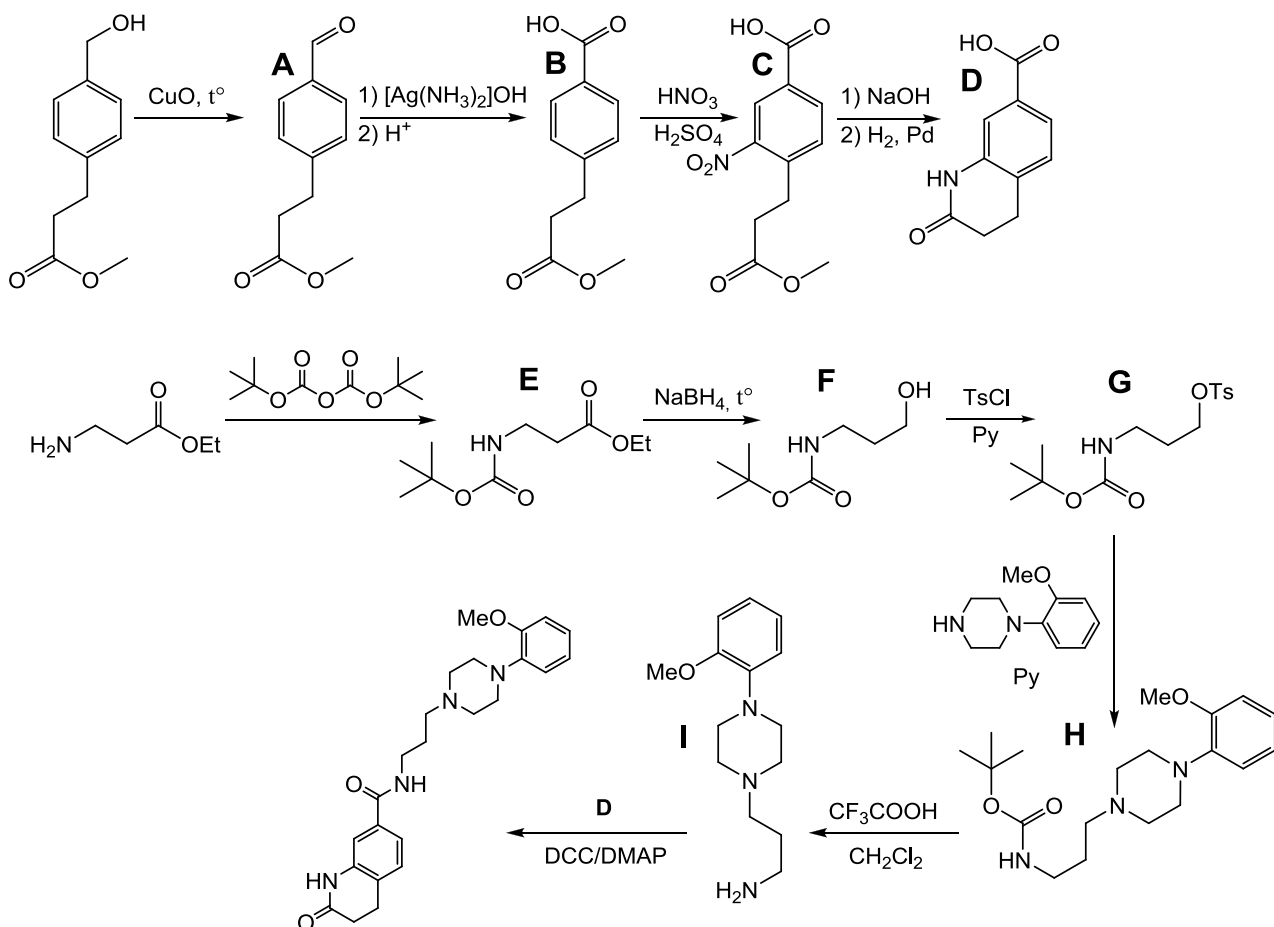
Система оценивания:

1. Гибридизация атомов углерода – 1 балл (по 0.5 балла за правильное указание для алмаза и графита).
2. Число атомов на ячейку – 3 балла (по 1.5 балла за ответ для каждой структуры).
3. Свойства и применения – 4 балла (по 1 баллу за свойство и соответствующее применение).
4. Ответ на четвертый вопрос – 3 балла (1 балл за вещество **X**, по 0.5 балла за вещества **A** и **B** и уравнения реакций).
5. Ответ на пятый вопрос – 3 балла (по 1.5 балла за число молекул воды и число атомов углерода).
6. Расчет радиуса и плотности – 4 балла (по 2 балла за нужную величину).
7. Ответ на седьмой вопрос – 3 балла (если он не подтвержден расчетом – 1 балл).
8. Расчет энтальпий – 4 балла (по 2 балла за величину для фуллерена и фуллерида, если нет расчетов, то по 1 баллу за соответствующую величину).

ИТОГО: 25 баллов

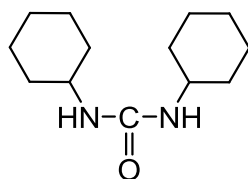
Задача 3. Медицина 21 века

1. Структурные формулы веществ **A-I** приведены на схеме:

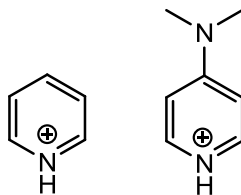


2. Соединение **D** окрашено в желто-оранжевый цвет.

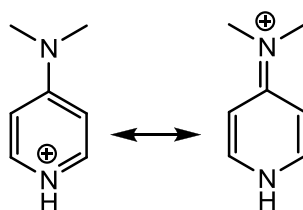
3. На последней стадии дициклогексилкарбодиимид (DCC) превращается в дициклогексилмочевину:



4. При протонировании пиридина и N,N-диметиламинопиридина получают следующие катионы:



Более сильным основанием является N,N-диметиламинопиридин, т.к. катион, получающийся при его протонировании, более устойчив из-за делокализации заряда:



Система оценивания:

1. Структурные формулы веществ **A-I** – 18 баллов (по 2 балла за вещество).
2. Цвет вещества **D** – 1 балл (засчитываются в качестве ответа кроме вышеприведенного и желтый, и оранжевый цвета).
3. Структурная формула – 2 балла.
4. Ответ на четвертый вопрос – 4 балла (по 1 баллу за структурные формулы катионов и 2 балла за сравнение силы оснований).

ИТОГО: 25 баллов

Задача 4. Реакция Сверна

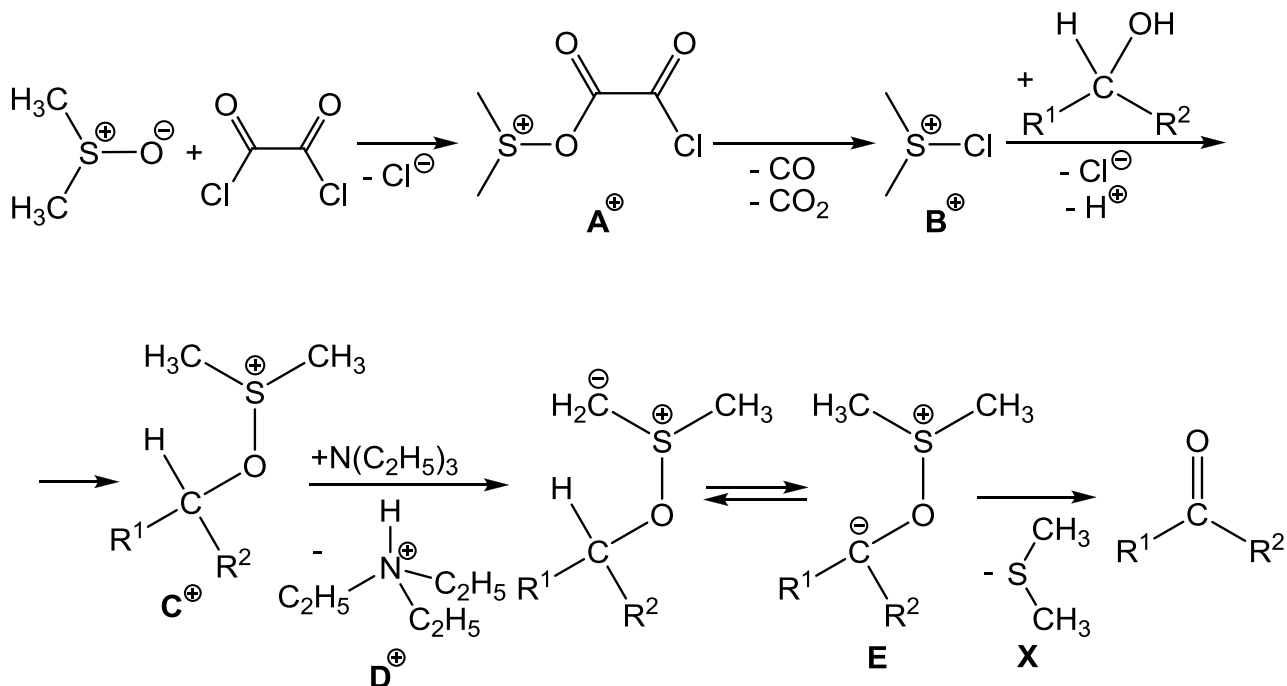
1. а) Подходит любой третичный спирт, который не может превратиться в альдегид или кетон по такой схеме. Например, *трет*-бутанол.

б) Самый распространенный среди всех альдегидов и кетонов растворитель – ацетон. Значит, исходный спирт – изопропанол.

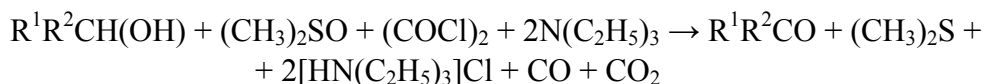
Оцениваются только структурные формулы:



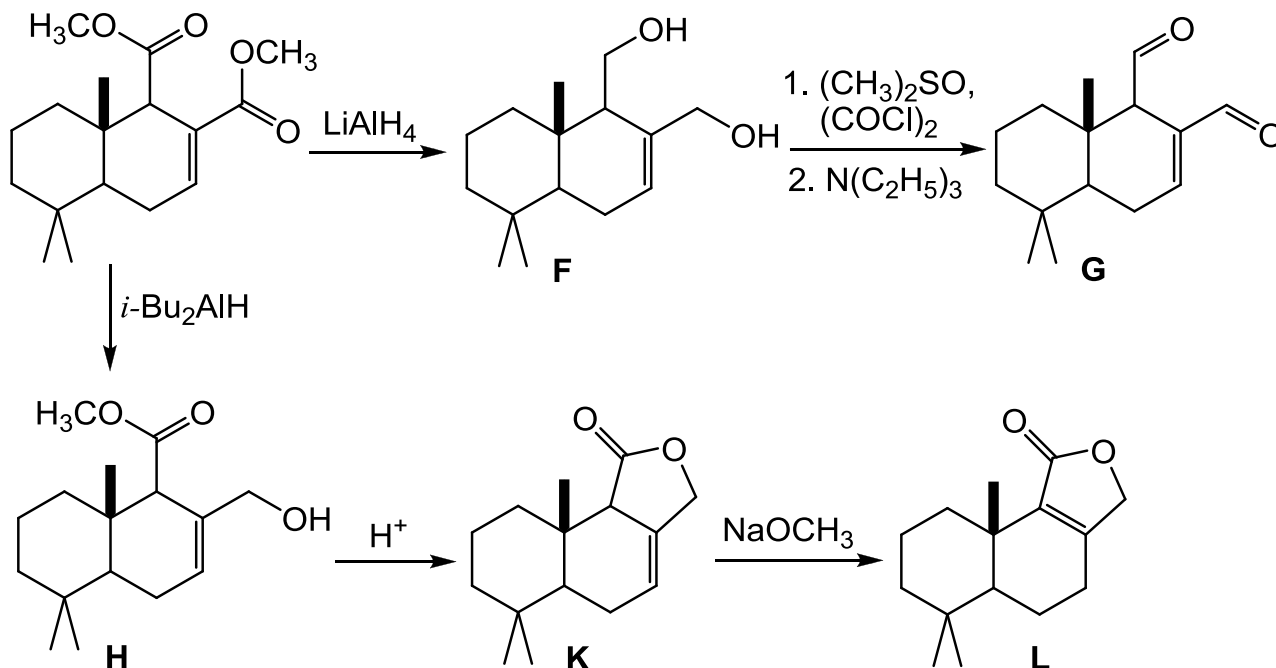
2. Дополненный механизм реакции (оцениваются только зашифрованные структуры):



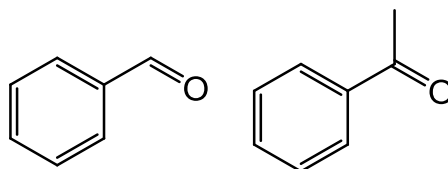
3. Реагентами являются спирт, ДМСО, оксалилхлорид и триэтиламин, а продуктами – кетон, CO, CO₂, диметилсульфид, ионы триэтиламмония и хлорид-ионы. Тогда уравнение выглядит следующим образом:



4. Структуры неизвестных веществ:



5. Структуры продуктов окисления:



6. Количества карбонильных соединений равны количеству $(CH_3)_2S^+OX$ и $(CH_3)_2S^+OY$ в состоянии равновесия. Их суммарное количество равно количеству взятого ДМСО (1 моль), тогда $n((CH_3)_2S^+OX) = n((CH_3)_2S^+OY) = 0.5$ моль. Если добавлено было 1 моль бензильного спирта (XOH), то в равновесии $n(XOH) = 1 - 0.5 = 0.5$ моль.

Выражение для константы равновесия в данном случае можно записать как через концентрации, так и через количества веществ, так как сумма коэффициентов в левой и правой частях уравнения реакции одинаковы.

$$K = \frac{n((CH_3)_2S^+OY)n(XOH)}{n((CH_3)_2S^+OX)n(YOH)} = 0.69 = \frac{0.5 \cdot 0.5}{0.5 \cdot n(YOH)}$$

Отсюда $n(YOH) = 0.725$ моль. Тогда общее количество спирта, которое необходимо ввести в систему, равно $n(YOH) + n((CH_3)_2S^+OY) = 1.225$ моль.

Система оценивания:

1. Примеры спиртов – 2 балла (по 1 баллу за ответ для каждой структуры).

2. Структурные формулы веществ A^+ , B^+ , D^+ , E и X – 7.5 баллов (по 2 балла за каждую верную структуру).
3. Уравнение реакции с коэффициентами – 1.5 балла (1.5 балла за уравнение с верными коэффициентами, 0 баллов, если уравнение без коэффициентов).
4. Структурные формулы веществ G , F , H , K и L – 10 баллов (по 2 балла за каждую верную структуру).
5. Структурные формулы карбонильных соединений – 1 балла (по 0.5 балла за каждую верную структуру).
6. Ответ на шестой вопрос – 3 балла (1 балл за запись константы равновесия, 2 балла за расчет).

ИТОГО: 25 баллов