

Министерство науки и высшего образования РФ  
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»  
Химический институт им. А.М. Бутлерова

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

**Очный тур**

**2022-2023 учебный год**

**Решения и разбалловка**

Казань – 2023

## Содержание:

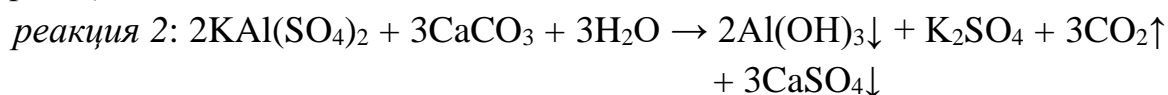
8 класс.....	1
9 класс.....	11
10 класс.....	22
11 класс.....	32

## 8 класс

### Задача 1. Основной ацетат алюминия

1. Для начала выпишем формулы веществ, названия которых упомянуты в задаче: мел –  $\text{CaCO}_3$ , алюмокалиевые квасцы –  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , сульфат алюминия –  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Уравнения реакций:



*Примечание: Формула квасцов оценивается только с гидратной водой; уравнение реакции 2 не обязательно должно включать гидратную воду и оценивается как с ней, так и без нее.*

2. Количество сульфата алюминия:  $n(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 100/342,1 = 0,2923$  моль.

Согласно уравнению реакции 3,  $n(\text{CaCO}_3) = 3n(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 0,8769$  моль.

Масса мела:  $m(\text{CaCO}_3) = nM = 0,8769 \cdot 100,1 = 87,8$  г.

В реакции 3 образуется следующее количество гидроксида:

$$n(\text{Al}(\text{OH})_3) = 2n(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 0,5846 \text{ моль.}$$

Согласно реакции 1, требуемое количество уксусной кислоты:

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2n(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1,169 \text{ моль.}$$

Масса уксусной кислоты:  $m(\text{CH}_3\text{COOH}) = nM = 1,169 \cdot 60 = 70,15$  г.

Масса раствора:  $m_p = m(\text{CH}_3\text{COOH})/w = 70,15/0,30 = 233,8$  г.

Объём раствора:  $V_p = m_p/r_p = 233,8/1,04 = 224,8$  мл.

Полученный после реакции 1 раствор имеет массу, равную сумме масс гидроксида алюминия и раствора уксусной кислоты:

$$m_{p1} = m_p + n(\text{Al}(\text{OH})_3) \cdot M(\text{Al}(\text{OH})_3) = 233,8 + 0,5846 \cdot 78 = 279,4 \text{ г.}$$

В нём содержится масса основного ацетата, равная:

$$\begin{aligned} m(\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2) &= n(\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2) \cdot M(\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2) = \\ &= 0,5846 \cdot 162 = 94,7 \text{ г.} \end{aligned}$$

Исходя из допустимого содержания основного ацетата (от 7,6 до 9,2%), рассчитаем верхнюю и нижнюю границу для общей конечной массы раствора после разбавления водой:

$$m_{\min} = 94,7/0,092 = 1029,4 \text{ г; } m_{\max} = 94,7/0,076 = 1246,0 \text{ г.}$$

Масса воды, которую необходимо добавить, равна разности конечной массы раствора и массы раствора после реакции 1:

$$m_{\min}(\text{H}_2\text{O}) = 1029,4 - 279,4 = 750 \text{ г; } m_{\max}(\text{H}_2\text{O}) = 1246,0 - 279,4 = 966,6 \text{ г.}$$

3. По условию, 1 л жидкости Бурова имеет массу  $m_p = 1000 \cdot 1,042 = 1042$  г. Масса основного ацетата в ней:  $m(\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2) = 1042 \cdot 0,08 = 83,36$  г. Количество вещества  $n(\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2) = m/M = 83,36/162 = 0,5146$  моль.

Поскольку в каждой формульной единице  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  содержится 2 атома алюминия, то количество основного ацетата в 2 раза больше исходного количества вещества кристаллогидрата:

$$n(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}) = n(\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2)/2 = 0,5146/2 = 0,2573 \text{ моль.}$$

$$m(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}) = nM = 0,2573 \cdot 666,4 = \mathbf{171,5 \text{ г.}}$$

Согласно уравнению реакции 3, количество мела в 3 раза превышает количество сульфата алюминия:

$$n(\text{CaCO}_3) = 3n(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}) = 3 \cdot 0,2573 = 0,7719 \text{ моль.}$$

$$m(\text{CaCO}_3) = nM = 0,7719 \cdot 100,1 = \mathbf{77,3 \text{ г.}}$$

Количество уксусной кислоты в 2 раза больше количества конечного основного ацетата:

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2n(\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2) = 2 \cdot 0,5146 = 1,0292 \text{ моль.}$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = nM = 1,0292 \cdot 60 = 61,75 \text{ г.}$$

$$m_p(\text{CH}_3\text{COOH}) = m(\text{CH}_3\text{COOH})/w = 61,75/0,3 = \mathbf{205,8 \text{ г.}}$$

Для нахождения воды воспользуемся законом сохранения массы. Исходно были смешаны 171,5 г кристаллогидрата сульфата алюминия, 77,3 г мела, 205,8 г раствора кислоты и некоторая масса воды (обозначим её  $m$ ). В результате получено 1042 г раствора, а также газообразный углекислый газ и осадок сульфата кальция. Значит,

$$171,5 + 77,3 + 205,8 + m = 1042 + m(\text{CO}_2) + m(\text{CaSO}_4).$$

Количества вещества и массы  $\text{CO}_2$  и  $\text{CaSO}_4$  найдем из реакции 3:

$$n(\text{CaSO}_4) = n(\text{CO}_2) = n(\text{CaCO}_3) = 0,7719 \text{ моль}$$

$$m(\text{CO}_2) = nM = 0,7719 \cdot 44 = 34,0 \text{ г}$$

$$m(\text{CaSO}_4) = nM = 0,7719 \cdot 136,1 = 105,0 \text{ г.}$$

То есть  $m = 1042 + 34 + 105 - 77,3 - 205,8 - 171,5 = \mathbf{726,4 \text{ г.}}$

*Примечание: Если при расчетах принять, что сульфат кальция осаждается в виде  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , то получится несколько иной ответ:  $m(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 132,8$  г,  $m = 754,2$  г. Такое решение является более верным и также засчитывается полным баллом.*

4. Запишем формулу каждого катиона, представив её в виде  $\text{Al}_x(\text{CH}_3\text{COO})_y(\text{OH})_z(\text{H}_2\text{O})_k$ . Такое представление для каждого катиона единственное, так как число атомов углерода однозначно задает число ацетат-ионов, а оставшиеся атомы кислорода и водорода единственным образом получают комбинацией гидроксо- и аква-групп. Заряд каждого такого катиона будет равен  $+3x - y - z$ , с учетом зарядов каждого составляющего.

Итого:  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4^+$ ;  $\text{Al}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ;  
 $\text{Al}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ .

*Примечание: В случае, когда заряд иона определен верно, независимо от обоснования ставится полный балл. Если ученику удалось записать формулу иона в виде  $\text{Al}_x(\text{CH}_3\text{COO})_y(\text{OH})_z(\text{H}_2\text{O})_k$ , но заряд определен неверно, выставляется половина от возможного балла.*

5. Уравнение реакции образования соли из жидкости Бурова:



### Система оценивания:

1. 3 формулы и 3 уравнения реакции – по **1 баллу**. Всего **6 баллов**. За уравнения реакций без коэффициентов или с ошибкой в коэффициентах – **0.5 балла**.

2. Масса мела, объём уксусной кислоты – по **2 балла**; верхняя и нижняя границы объёма воды – по **1 баллу**. Всего **6 баллов**. Если верно найдено количество соответствующего вещества, но неверно найдены масса или объём – **1 балл** из 2 возможных.

3. Масса кристаллогидрата, мела, раствора уксусной кислоты, воды – по **2 балла**. Всего **8 баллов**. Если верно найдено количество соответствующего вещества, но неверно найдены масса или объём – **1 балл** из 2 возможных.

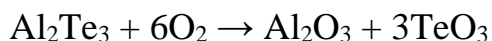
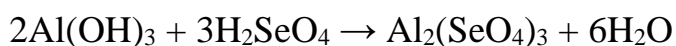
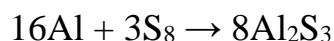
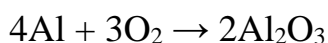
4. Заряд 3 катионов – по **1 баллу**. Всего **3 балла**.

5. Уравнение реакции с коэффициентами – **2 балла**. Без коэффициентов или с ошибками – **0 баллов**.

**ИТОГО: 25 баллов.**

## Задача 2. Великий уравнитель

1. Уравнения реакций с коэффициентами:



*Примечание: Если соотношение коэффициентов верное, но уравнение записано иным образом (например, уравнение  $2\text{Al} + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ ), выставляется полный балл.*

2. а) Данную реакцию можно уравнять следующими способами:



В качестве верных принимаются любые варианты, в которых верно уравнены все элементы и коэффициенты несократимы.

б) Не может.

В качестве доказательства можно предположить, что существует уравнение с целыми несократимыми коэффициентами, в котором коэффициент перед  $\text{KMnO}_4$  равен 1:



Коэффициенты перед  $\text{KOH}$  и  $\text{MnO}_2$  автоматически должны быть равны 1. Чтобы число атомов водорода было равным слева и справа, необходимо выполнение требования:  $2a = 1 + 2b$ . Получаем противоречие: слева в этом равенстве четное число (так как  $a$  – натуральное), а справа – нечетное ( $b$  – тоже натуральное). Противоречие получается и при рассмотрении равенства по кислороду:  $4 + 2a = 1 + 2 + b + 2c$ .

в) Не может.

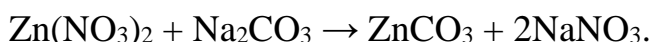
Докажем этот факт аналогично: положим коэффициент перед  $\text{H}_2\text{O}_2$  равным 1.



Рассмотрим равенство атомов водорода слева и справа:  $2 = b + 2d$ . При любых  $b$  число  $d$  окажется либо полуцелым (что недопустимо согласно требованиям условия), либо нулем (что означает отсутствие воды в продуктах реакции), либо отрицательным (что недопустимо).

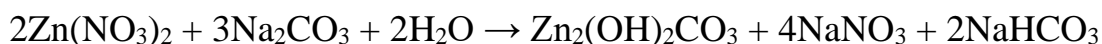
*Примечание: Если ученик привел вариант реакции  $2\text{KMnO}_4 + 1\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{KOH} + 2\text{MnO}_2 + 2\text{O}_2$ , ученику выставляется половина от возможных баллов.*

3. а) Уравнение описанной реакции, если образуется осадок средней соли:



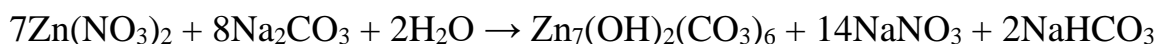
б) Запишем уравнение описанной реакции, если образуется осадок основной соли. Газов не выделяется, значит, в реакции участвует вода, а образуется дополнительно гидрокарбонат натрия.

Общая формула основных карбонатов цинка –  $\text{Zn}_x(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z$ , причем с учетом зарядов, необходимо выполнение условия:  $2x = y + 2z$ . Основная соль, содержащая равное количество атомов цинка и гидроксид-ионов – это  $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  (допустима также запись  $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$ ).



в) Формула основной соли, в которой гидроксид-ионов в 3 раза меньше, чем карбонат-ионов –  $\text{Zn}_7(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_6$ .

Уравнение описанной реакции:



**Система оценивания:**

1. 4 реакции по 2 балла. Всего 8 баллов. Балл выставляется только за полностью уравненную реакцию.

2. а) 2 реакции по 2 балла. б и в) ответ – 1 балл, доказательство – 2 балла. Всего 10 баллов.

3. а) 2 балла. б и в) формулы солей – по 1 баллу, реакции – по 2 балла. Всего 7 баллов.

**ИТОГО: 25 баллов.**

**Задача 3. Растворение металлов в азотной кислоте**

1. Молярную массу газа  $A_1$  можно рассчитать исходя из относительной плотности по водороду:

$$M(A_1) = D_{\text{H}_2}(A_1) \times M(\text{H}_2) = 23 \times 2 \text{ г/моль} = 46 \text{ г/моль}$$

Единственный не противоречащий условию задачи вариант – оксид азота(IV),  $\text{NO}_2$ .

Молярную массу газа  $A_2$  можно рассчитать исходя из массы одного литра этого газа при н.у.:

$$M(A_2) = \frac{m(A_2)}{\nu(A_2)} = \frac{m(A_2) \times V_0}{V(A_2)} = \frac{1,34 \text{ г} \times 22,4 \text{ л/моль}}{1 \text{ л}} = 30 \text{ г/моль}$$

Под эту молярную массу подходит оксид азота(II),  $\text{NO}$ .

Для газа  $A_3$  известна массовая доля кислорода, исходя из которой можно рассчитать молярную массу в предположении, что атом кислорода в  $A_3$  один:

$$M(A_3) = \frac{M(\text{O})}{\omega(\text{O})} = \frac{16 \text{ г/моль}}{0,3635} = 44 \text{ г/моль}$$

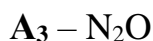
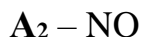
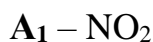
Под эту молярную массу хорошо подходит оксид азота(I),  $\text{N}_2\text{O}$ .

Из условия задачи известно, что  $A_4$  – это соль, которая образуется в растворе помимо нитрата металла. Отсюда можно сделать заключение, что в состав катиона этой соли входит азот. Наиболее вероятный вариант, что соль  $A_4$  – это нитрат аммония, массовая доля азота в котором составляет:

$$\omega(\text{N}) = \frac{2M(\text{N})}{M(\text{NH}_4\text{NO}_3)} = \frac{28}{80} = 0,35$$

Что совпадает с цифрой из условия задачи.

Таким образом, вещества  $A_1$ – $A_4$ :



2. Рассчитать эквивалентные массы металлов  $M_1$ – $M_4$  можно по следующей формуле:

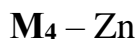
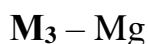
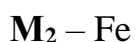
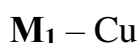
$$M_3(M_n) = \frac{M(NO_3)}{1 - \omega(M_n)} - M(NO_3)$$

Далее перебором валентностей можно установить металлы  $M_1$ – $M_4$ :

Валентность	$M(M_1)$ , г/моль	$M_1$	$M(M_2)$ , г/моль	$M_2$	$M(M_3)$ , г/моль	$M_3$	$M(M_4)$ , г/моль	$M_4$
1	31,66	-	18,61	-	12,15	-	32,69	-
2	63,32	Cu	37,22	-	24,30	Mg	65,38	Zn
3	94,98	Mo	55,83	Fe	36,45	-	98,07	Tc

Из таблицы видно, что для металлов  $M_1$  и  $M_4$  получается не по одному варианту, подходящему по молярной массе. В случае металла  $M_1$  молибден не подходит в плане валентности, а также по условию задачи, где сказано, что получается голубой раствор. Последний характерен для меди(II). В случае  $M_4$  технеций можно отбросить исходя из того, что он не распространен в природе, а также из условия задачи, где сказано, что три металла имеют одинаковую валентность (в таком случае  $M_4$  должен иметь валентность равную двум).

Таким образом, металлы  $M_1$ – $M_4$ :



3. При растворении металлов в азотной кислоте, кроме нитратов, могут получаться оксиды. Предположив, что  $A_5$  – оксид, можно рассчитать эквивалентную массу металла  $M_5$ :

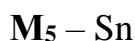
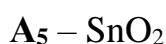
$$M_3(M_5) = \frac{M_3(O)}{\omega(O)} - M_3(O) = \frac{8}{0,2123} - 8 = 29,68 \text{ г/моль}$$

Далее перебором валентностей можно установить металл  $M_5$ :

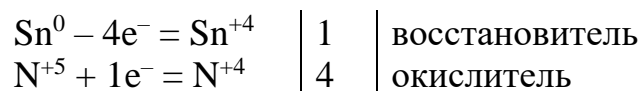
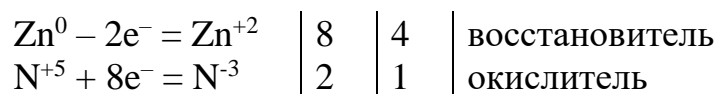
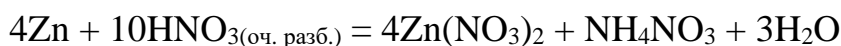
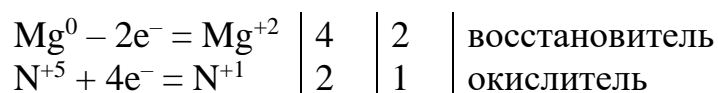
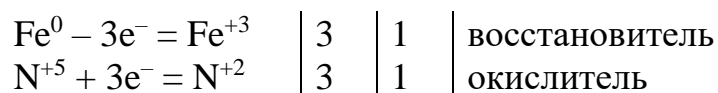
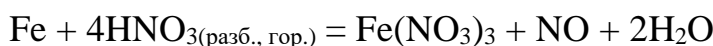
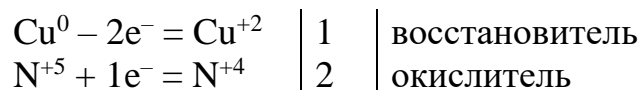
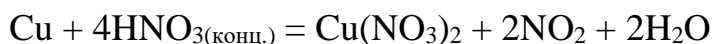


Валентность	$M(M_5)$ , г/моль	$M_5$
1	29,68	-
2	59,36	-
3	89,04	близко к Y
4	118,73	Sn

По молярной массе соответствие гораздо лучше для олова, чем для иттрия. Кроме того, иттрий достаточно активный металл и растворяется в азотной кислоте с образованием нитрата, а не оксида. Таким образом, вещество  $A_5$  и металл  $M_5$ :



4. Уравнения реакций растворения металлов  $M_1$ – $M_5$  в азотной кислоте с коэффициентами:



#### Система оценивания:

1. Формулы веществ  $A_1$ – $A_4$  – 6 баллов (по 1,5 балла за формулу, подтвержденную расчетом, если нет расчета – по 0,5 балла за правильную формулу).

2. Определение металлов  $M_1$ – $M_4$  – 8 баллов (по 2 балла за металл, подтвержденный расчетом, если нет расчета – по 0,5 балла).

3. Формула вещества  $A_5$  и металл  $M_5$  – **3,5 балла** (2 балла за вещество  $A_5$  и 1,5 балла за металл, если нет расчетов – по 0,5 балла).

4. Уравнения пяти реакций – **7,5 баллов** (по 1,5 балла за уравнение с коэффициентами, если нет электронного баланса – по 0,5 балла за уравнение, если нет коэффициентов – баллы за уравнение не ставятся).

**ИТОГО: 25 баллов.**

#### Задача 4. Физика на службе химии и химия на службе физики

1. Для измерения длин могут быть использованы линейка и штангенциркуль. Линейка обычно имеет цену деления  $1 \text{ мм} = 0,1 \text{ см}$ , то есть точность измерения линейкой –  $\pm 0,05 \text{ см}$ . Штангенциркуль – гораздо более точный прибор. По точности измерения диаметра (до сотых мм) видно, что диаметр мог быть измерен только штангенциркулем. А удлинение пружины – линейкой.

2. Удлинение пружины  $\Delta l_1 = 8,40 \text{ см}$  достигается, когда сила упругости  $F_{\text{упр}} = k\Delta l_1$  полностью уравнивает силу тяжести  $F_T = mg$ :

$$k\Delta l_1 = mg \quad (1)$$

После погружения в раствор кислоты две силы, направленные вверх: силу упругости  $k\Delta l_2$  и силу Архимеда  $V_{\text{ш}}\rho_{\text{р-ра}}g$  уравнивает сила тяжести, направленная вниз:

$$k\Delta l_2 + V_{\text{ш}}\rho_{\text{р-ра}}g = mg \quad (2)$$

Видно, что  $k\Delta l_1 = k\Delta l_2 + V_{\text{ш}}\rho_{\text{р-ра}}g$ .

Объём шарика равен:

$$V_{\text{ш}} = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot \left(\frac{1,75}{2}\right)^3 = 2,805 \text{ см}^3$$

Найдем из равенства (2) жесткость пружины, подставив величины в системе СИ.

$$k = \frac{V_{\text{ш}}\rho_{\text{р-ра}}g}{\Delta l_1 - \Delta l_2} = \frac{2,805 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot 1020 \text{ кг/м}^3 \cdot 9,81 \text{ м/с}^2}{0,084 \text{ м} - 0,0695 \text{ м}} = 1,936 \text{ Н/м}$$

Массу шарика найдем из условия равновесия (1) в первом эксперименте.

$$m = \frac{k\Delta l_1}{g} = \frac{1,936 \cdot 0,084}{9,81} = 0,01658 \text{ кг} = 16,58 \text{ г}$$

$$\rho = \frac{m}{V_{\text{ш}}} = \frac{16,58}{2,805} = 5,91 \text{ г/см}^3.$$

Примеры металлов тяжелее неизвестного металла – железо, медь, серебро, свинец, золото и т.д.

Примеры металлов легче неизвестного металла – щелочные металлы, магний, кальций, алюминий и т.д.

*Примечание: Засчитывается по 1 верному примеру.*

3. Согласно условию, скорость сокращения удлинения пружины равна 2,63 см/ч, то есть за час пружина уменьшается в длине на  $\delta = 2,63$  см. Это связано с растворением металла в кислоте, за счет чего уменьшается объем металла в шарике.

Пусть удлинение пружины в некоторый момент времени составляло  $\Delta l$ , а через время  $\Delta t = 1$  ч удлинение пружины стало равно  $\Delta l - \delta$ . Пусть при этом объем металла изменился от  $V$  до  $V - \Delta V$ .

Тогда:

$$k\Delta l + \rho_{\text{р-ра}}Vg = \rho_{\text{м}}Vg$$

$$k(\Delta l - \delta) + \rho_{\text{р-ра}}(V - \Delta V)g = \rho_{\text{м}}(V - \Delta V)g$$

Вычтем второе уравнение из первого и получим:

$$k\delta + \rho_{\text{р-ра}}\Delta Vg = \rho_{\text{м}}\Delta Vg$$

$$\Delta V = \frac{k\delta}{(\rho_{\text{м}} - \rho_{\text{р-ра}})g} = \frac{1,936 \cdot 0,0263}{(5910 - 1020) \cdot 9,81} = 1,061 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$$

$$\Delta m = \rho_{\text{м}}\Delta V = 5910 \cdot 1,061 \cdot 10^{-6} = 6,27 \cdot 10^{-3} \text{ кг} = 6,27 \text{ г.}$$

Скорость растворения:  $\Delta m / \Delta t = 6,27 / 60 = \mathbf{0,105 \text{ г/мин}}$ .

4. За минуту выделяется 53,02 мл водорода. Количество водорода равно

$$n = 0,05302 / 23,54 = 2,252 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Значит, скорость выделения водорода равна  $\mathbf{2,252 \cdot 10^{-3} \text{ моль/мин}}$ .

5. За минуту растворяется 0,105 г металла, при этом выделяется  $2,252 \cdot 10^{-3}$  моль водорода. Реакция в общем виде имеет вид:  $\text{M} + x\text{HCl} \rightarrow \text{MCl}_x + (x/2) \text{H}_2 \uparrow$ . Из коэффициентов реакции получим связь между количеством водорода и молярной массой металла:

$$n(\text{M}) \cdot \frac{x}{2} = n(\text{H}_2)$$

$$\frac{0,105}{M(\text{M})} \cdot \frac{x}{2} = 2,252 \cdot 10^{-3}$$

$$M(\text{M}) = \frac{0,105 \cdot x}{2,252 \cdot 10^{-3} \cdot 2} = 23,3x$$

При  $x = 1$   $M(\text{M}) = 23,3$  г/моль. Близко к натрию, однако натрий нестабилен на воздухе.

При  $x = 2$   $M(\text{M}) = 46,6$  г/моль. Такого металла нет.

При  $x = 3$   $M(\text{M}) = 69,9$  г/моль. **Это галлий.**

6. Галлий имеет очень низкую температуру плавления ( $30^\circ\text{C}$ ). Теплоты растворения в кислоте достаточно для начала его плавления, поэтому на дне ребята с учителем увидели **капли жидкого галлия**.

### **Система оценивания:**

**1. За каждый прибор – по 2 балла. Всего 4 балла.**

**2. Жесткость пружины и плотность металла – по 3 балла. Пример более легкого и более плотного металла – по 1 баллу. Всего 8 баллов.**

Если ответ не получен, но верно записаны условия равновесия сил для 2 случаев – по 1 баллу за каждое верное уравнение.

Если ответ не получен, но верно рассчитан объём шарика – еще 1 балл.

**3. Расчет скорости растворения – 4 балла.**

Если получено верное выражение для изменения объёма или массы металла во времени, но неверно рассчитана скорость растворения – 2 балла.

Если расчет сделан верно для неверно рассчитанной плотности из предыдущего пункта – полный балл.

**4. Расчет скорости выделения водорода – 2 балла.**

**5. Установление металла – 4 балла.**

Если не указан верный металл, но верно рассчитан эквивалент металла (в том числе из неверных полученных ранее значений) – 2 балла.

**6. Упоминание жидкого металла на дне – 2 балла.**

**ИТОГО: 25 баллов.**

### Задача 1. Получение комплексов

1. Определить металл  $M_1$  и сульфат  $A_1$  можно через массовую долю металла. Для этого можно найти эквивалентную массу металла  $M_1$ :

$$M_3(M_1) = \frac{M_3(SO_4)}{1 - \omega(M_1)} - M_3(SO_4) = \frac{48}{1 - 0,3793} - 48 = 29,33 \text{ г/моль}$$

При валентности равной двум молярная масса металла равна 58,66 г/моль, что соответствует никелю (молярная масса кобальта также близка к полученному значению, однако он не подходит по указанной окраске сульфата). Таким образом, металл  $M_1$  – Ni, а соль  $A_1$  – NiSO<sub>4</sub>.

При прибавлении к сульфату никеля(II) концентрированного раствора аммиака получится аммиачный комплекс. Наиболее вероятно, что в координационной сфере будет шесть молекул аммиака (КЧ 6 типично для никеля(II)), а в качестве противоиона может выступать сульфат или гидроксид (т.к. комплекс получен в концентрированном растворе основания). Для установления формулы комплекса  $K_1$  и определения противоиона следует найти молярную массу, воспользовавшись содержанием никеля:

$$M(K_1) = \frac{M(Ni)}{\omega(Ni)} = \frac{58,69}{0,3012} = 194,85 \text{ г/моль}$$

Единственный разумный вариант, подходящий под такую массу, это гидроксид гексаамминникеля(II). Т.к. с вычетом массы никеля и шести молекул аммиака получается около 34 г/моль, что соответствует двум гидроксогруппам. Таким образом, противоион – гидроксид, а формула комплекса  $K_1$  [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](OH)<sub>2</sub>.

Исходя из условия задачи,  $K_2$  должен представлять собой цианидный комплекс, общую формулу которого можно записать как  $K_x[M(CN)_y]$ . Тогда атомная масса металла  $M_2$  равна:

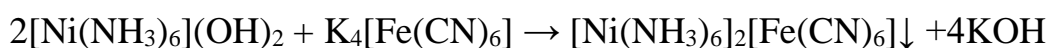
$$\begin{aligned} M(M_2) &= \frac{xM(K) + yM(CN)}{1 - \omega(M_2)} - (xM(K) + yM(CN)) \\ &= \frac{39,1x + 26,02y}{0,8484} - (39,1x + 26,02y) \end{aligned}$$

Формулу металла можно установить перебором числа ионов калия и цианид-ионов в составе комплекса, учитывая, что типичные координационные числа в цианидных комплексах 2, 4 и 6, а степень окисления металла должна быть от +1 до +3. Можно составить таблицу атомных весов металла для возможных комбинаций  $x$  и  $y$ :

	$y = 2$	$y = 4$	$y = 6$
$x = 1$	16,29 г/моль	25,58 г/моль	-
$x = 2$	-	32,57 г/моль	-
$x = 3$	-	39,55 г/моль	48,86 г/моль
$x = 4$	-	-	55,84 г/моль

Из всех приведенных комбинаций единственная разумная  $x = 4$  и  $y = 6$ , где получается масса, соответствующая железу, при этом стехиометрия соответствует двухвалентному металлу, что хорошо согласуется и с упомянутым в условии задачи цветом сульфата. Таким образом,  $M_2 - Fe$ ,  $A_2 - FeSO_4$  и  $K_2 - K_4[Fe(CN)_6]$ .

При взаимодействии растворов комплексов  $K_1$  и  $K_2$  наиболее вероятно, что протекает реакция ионного обмена (реакция обмена лигандов маловероятна с учетом того, что аммиачные комплексы не характерны для железа, а редокс процессы с участием комплексообразователей в данной паре также маловероятны):



Данное предположение можно проверить с помощью массовой доли железа в полученном комплексе. Она составляет:

$$\omega(Fe) = \frac{55,85}{55,85 + 58,69 \times 2 + 26,02 \times 6 + 17,03 \times 12} \times 100\% = 10,46\%$$

Полученное число согласуется с данными задачи. Значит,  $K_3 - [Ni(NH_3)_6]_2[Fe(CN)_6]$ .

При взаимодействии металлов с угарным газом могут образоваться карбонилы металлов. Для определения формул  $K_4$  и  $K_5$  следует воспользоваться массовыми долями кислорода. С учетом того, что в карбонилах соотношение углерода к кислороду составляет 1:1, то массовые доли углерода будут равны:

$$\omega(C) = \frac{\omega(O)}{M(O)} \times M(C)$$

Откуда получаем 28,13% и 30,66% для комплексов  $K_4$  и  $K_5$  соответственно. Остальная масса приходится на комплексообразователь, значит, массовая доля металла  $M_1$  в  $K_4$  составляет 34,39%, а металла  $M_2$  в  $K_5 - 28,50\%$ . Из массовых долей можно получить формулы комплексов:  $K_4 - [Ni(CO)_4]$ ,  $K_5 - [Fe(CO)_5]$ .

2. При растворении металлов в растворах цианидов обычно получают цианидные комплексы. При термическом разложении таких комплексов единственный газ, относящийся к «псевдогалогенам», который может получиться, – это дициан, т.е.  $A_3 - C_2N_2$ .

Для установления металла  $M_3$  и формулы  $K_6$  можно поступить таким же образом, как в п. 1, обозначив за  $x$  число атомов натрия, а за  $y$  – число цианид-ионов. Тогда:

$$M(M_3) = \frac{xM(\text{Na}) + yM(\text{CN})}{1 - \omega(M_3)} - (xM(\text{Na}) + yM(\text{CN}))$$

$$= \frac{22,99x + 26,02y}{0,2758} - (22,99x + 26,02y)$$

Составим таблицу:

	$y = 2$	$y = 4$	$y = 6$
$x = 1$	197,02 г/моль	333,66 г/моль	-
$x = 2$	-	394,03 г/моль	-
$x = 3$	-	454,40 г/моль	591,05 г/моль
$x = 4$	-	-	651,41 г/моль

Из таблицы видно, что получается единственный разумный вариант 197,02 г/моль, что соответствует золоту. Таким образом,  $M_3$  – Au и  $K_6$  – Na[Au(CN)<sub>2</sub>].

Из условия задачи ясно, что  $M_4$  – это достаточно активный амфотерный металл. Для его установления можно поступить уже упомянутым способом, обозначив число ионов натрия за  $x$ , а число гидроксогрупп – за  $y$ . Тогда:

$$M(M_4) = \frac{xM(\text{Na}) + yM(\text{OH})}{1 - \omega(M_4)} - (xM(\text{Na}) + yM(\text{OH}))$$

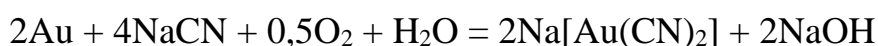
$$= \frac{22,99x + 17,01y}{0,6355} - (22,99x + 17,01y)$$

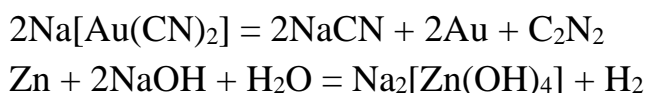
Координационное число два не характерно для гидроксокомплексов, поэтому

	$y = 4$	$y = 6$
$x = 1$	52,21 г/моль	-
$x = 2$	65,40 г/моль	-
$x = 3$	78,58 г/моль	98,10 г/моль
$x = 4$	-	111,28 г/моль

Единственный разумный вариант, соответствующий амфотерному металлу, это 65,40 г/моль. Значит,  $M_4$  – Zn, а  $K_8$  – Na<sub>2</sub>[Zn(OH)<sub>4</sub>]. При реакции цинка с цианидным комплексом золота получится цианидный комплекс цинка,  $K_7$  – Na<sub>2</sub>[Zn(CN)<sub>4</sub>].

3. Уравнения реакций образования комплексов  $K_6$  и  $K_8$ , а также термического разложения  $K_6$ :





### Система оценивания:

1. Ответ на первый вопрос – **14 баллов** (по **1 баллу** за металлы **M<sub>1</sub>** и **M<sub>2</sub>**, а также за вещества **A<sub>1</sub>** и **A<sub>2</sub>**; по **2 балла** за формулу комплексов **K<sub>1</sub>-K<sub>5</sub>**, подтвержденную расчетом, если нет расчета – по **1 баллу** за правильную формулу).

2. Ответ на второй вопрос – **8 баллов** (по **1 баллу** за металлы **M<sub>3</sub>** и **M<sub>4</sub>**, а также за формулы газа **A<sub>3</sub>** и комплекса **K<sub>7</sub>**; по **2 балла** за формулу комплексов **K<sub>6</sub>** и **K<sub>8</sub>**, подтвержденную расчетом, если нет расчета – по **1 баллу** за правильную формулу).

3. Уравнения трех реакций – **3 балла** (по **1 баллу** за уравнение с правильными коэффициентами).

**ИТОГО: 25 баллов.**

### Задача 2. Друзья и соседи

1. Металлы лучше определять, опираясь на чистые продукты галогенирования. Металл **X** определим по продукту хлорирования **X<sub>3</sub>**: из 3,000 г **X** получено 9,136 г **X<sub>3</sub>**, то есть массовая доля хлора равна  $(9,136 - 3,000)/9,136 = 0,6716$ . Поскольку в общем виде хлорид имеет формулу **XCl<sub>n</sub>**, то:

$$0,6716 = \frac{35,45n}{35,45n+x}$$

Из данного соотношения получим  $x = 17,33n$ . Единственный разумный вариант получается при  $n = 3$ :  $x = 51,99$ , **X** – Cr, **X<sub>3</sub>** – CrCl<sub>3</sub>.

По массе бромида хрома получим, что массовая доля хрома в нем равна  $3/16,887 = 0,1777$ , а значит молярная масса CrBr<sub>n</sub> равна  $52/0,1777 = 292,7$ , что соответствует CrBr<sub>3</sub> (вещество **X<sub>4</sub>**).

Для смеси фторидов и смеси иодидов найдем усредненные по смеси формулы CrHal<sub>x</sub>, учитывая, что  $x$  окажется дробным, так как будет найден как среднее для смеси.

Для фтора: массовая доля хрома в смеси CrF<sub>x</sub> равна  $3/7,558 = 0,3969$ , средняя молярная масса CrF<sub>x</sub> равна  $52/0,3969 = 131 = 52 + 19x$ ,  $x = 4,16$ . Значит, это смесь фторидов CrF<sub>4</sub> и CrF<sub>5</sub> (CrF<sub>6</sub> неустойчив).

Для иода: массовая доля хрома в смеси CrI<sub>y</sub> равна  $3/22,422 = 0,1338$ , средняя молярная масса CrI<sub>y</sub> равна  $52/0,1338 = 388,6 = 52 + 126,9y$ ,  $y = 2,65$ . Значит, это смесь иодидов CrI<sub>2</sub> и CrI<sub>3</sub>.

Итак, **X** – Cr, **X<sub>1</sub>** и **X<sub>2</sub>** – CrF<sub>4</sub> и CrF<sub>5</sub>, **X<sub>3</sub>** – CrCl<sub>3</sub>, **X<sub>4</sub>** – CrBr<sub>3</sub>, **X<sub>5</sub>** и **X<sub>6</sub>** – CrI<sub>2</sub> и CrI<sub>3</sub>.



Соседом хрома по подгруппе является только **молибден (Y)**.

Состав фторида, хлорида и бромида, а также смеси иодидов определим аналогично, используя массовые доли молибдена в чистых веществах и смесях.

Для фторида:  $\omega(\text{Mo}) = 2/4,376 = 0,4570$ ,  $M(\text{MoF}_n) = 95,95/0,457 = 209,94$ ,  
**Y<sub>1</sub> – MoF<sub>6</sub>**.

Для хлорида:  $\omega(\text{Mo}) = 2/5,695 = 0,3512$ ,  $M(\text{MoCl}_n) = 95,95/0,3512 = 273,22$ ,  
**Y<sub>2</sub> – MoCl<sub>5</sub>**.

Для бромида:  $\omega(\text{Mo}) = 2/8,662 = 0,2309$ ,  $M(\text{MoBr}_n) = 95,95/0,2309 = 415,56$ ,  
**Y<sub>3</sub> – MoBr<sub>4</sub>**.

Для смеси иодидов:  $\omega(\text{Mo}) = 2/9,498 = 0,2106$ ,  $M_{\text{ср}}(\text{MoI}_x) = 455,67$ ,  $x = 2,83$ ,  
смесь **Y<sub>4</sub> и Y<sub>5</sub> – MoI<sub>2</sub> и MoI<sub>3</sub>**.

2. Поскольку решение Айдара в действительности также заключалось бы в переборе возможных степеней окисления металла, то длительность его решения обусловлена тем, что молибден имеет более высокие степени окисления в галогенидах, а потому его перебор был дольше.

3. Количество хрома, подвергшегося окислению:  $n = 3/52 = 0,05769$  моль. Пусть из них  $x$  моль превратилось в CrI<sub>2</sub>, тогда  $0,05769 - x$  моль превратилось в CrI<sub>3</sub>. Тогда:

$$305,8x + (0,05769 - x) \cdot 432,7 = 22,442.$$

Решением данного уравнения является  $x = 0,0199$  моль.

$$m(\text{CrI}_2) = 305,8x = \mathbf{6,073 \text{ г.}}$$

$$m(\text{CrI}_3) = 22,442 - 6,073 = \mathbf{16,369 \text{ г.}}$$

4. Иод в степени окисления +5 в щелочной среде образует иодат натрия, NaIO<sub>3</sub>. Хром в высшей степени окисления в щелочной среде образует хромат натрия, Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. При уравнивании стоит учесть, что CrI<sub>2</sub> суммарно теряет 16 электронов как восстановитель, а CrI<sub>3</sub> – 21 электрон.

Уравнения реакций:



5. Хром, согласно условию, окисляется до хрома в степени окисления +3, то есть до оксида Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Айдар выбирал между окислением молибдена до Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и до MoO<sub>3</sub>, при этом масса смеси однозначно свидетельствует в пользу MoO<sub>3</sub>: это означает, что масса смеси, указанная в условии, не может соответствовать смеси Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но может соответствовать смеси Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с MoO<sub>3</sub>.

Возможные значения массы смеси оксидов, образующихся из 10,00 г смеси хрома с молибденом, ограничены значениями для чистого хрома и чистого молибдена.

Рассчитаем массовые доли металлов в оксидах:

$$\omega(\text{Cr в Cr}_2\text{O}_3) = 52 \cdot 2 / 152 = 0,6842,$$

$$\omega(\text{Mo в Mo}_2\text{O}_3) = 95,95 \cdot 2 / 239,9 = 0,7999,$$

$$\omega(\text{Mo в MoO}_3) = 95,95 / 143,95 = 0,6666.$$

Тогда 10 г смеси хрома с молибденом при превращении в смесь  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  образуют смесь оксидов массой от  $10/0,7999 = 12,50$  г до  $10/0,6842 = 14,61$  г. А при превращении в смесь  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с  $\text{MoO}_3$  смесь оксидов массой от 14,61 г до  $10/0,6666 = 15,00$  г.

Значит, масса, указанная в условии, попадает в диапазон **от 14,61 г до 15,00 г**.

6. По условию, Ильдар перепутал металлы в формулах оксидов, то есть считал, что образуется смесь  $\text{CrO}_3$  с  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ . И Ильдар, и Айдар могли записать уравнения для количества вещества хрома и молибдена в смеси: если в 10 г смеси было  $x$  моль хрома и  $y$  моль молибдена, то:

$$52x + 95,95y = 10,00.$$

Второе уравнение у них было разным. В решении Айдара: образовалось  $0,5x$  моль  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $y$  моль  $\text{MoO}_3$  общей массой  $m$ , то есть:

$$152 \cdot 0,5x + 143,95y = m.$$

В решении Ильдара образовалось  $x$  моль  $\text{CrO}_3$  и  $0,5y$  моль  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ , то есть:

$$100x + 0,5y \cdot 239,9 = m.$$

С учетом того, что ответ у ребят получился одинаковый, то обозначения в этих уравнениях можно считать совпадающими. Значит, можно решить систему из трех уравнений с тремя неизвестными. Получим:  $x = 0,0676$  моль,  $y = 0,0676$  моль,  $m = 14,87$  г.

### Система оценивания:

1. Формулы  $X_{1-6}$ ,  $Y_{1-5}$  – по 1 баллу. Всего 11 баллов. Металлы X и Y отдельно не оцениваются.

2. Упоминание перебора и более высокой степени окисления молибдена – по 0.5 балла. Всего 1 балл.

3. Массы компонентов – по 2 балла. Всего 4 балла.

4. 2 уравнения реакций по 2 балла. Всего 4 балла. С неверными коэффициентами – по 1 баллу.

5. Диапазон масс – 2 балла.

6. Масса смеси – 3 балла.

**ИТОГО: 25 баллов.**

### Задача 3. Скованные одной цепью

1. Реакция 4 получается сложением реакции 3 и реакции, обратной реакции 1:



Значит,

$$\Delta H_4 = \Delta H_3 - \Delta H_1 = -189,3 - 242 = -431,3 \text{ кДж/моль.}$$

Аналогично, реакция  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$  является суммой реакций 2 и 3, значит,

$$\Delta H = \Delta H_3 + \Delta H_2 = -189,3 + 4,7 = -184,6 \text{ кДж/моль.}$$

2. Энергия связи в  $\text{Cl}_2$  соответствует реакции  $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}\cdot$ , то есть  $E_{\text{св}}(\text{Cl}_2) = \Delta H_1 = 242 \text{ кДж/моль.}$

Энергия связи в  $\text{HCl}$  соответствует реакции  $\text{HCl} \rightarrow \text{H}\cdot + \text{Cl}\cdot$ , то есть  $E_{\text{св}}(\text{HCl}) = -\Delta H_4 = 431,3 \text{ кДж/моль.}$

Энергию связи в молекуле водорода можно выразить из реакции 2:

$$\Delta H_2 = E_{\text{св}}(\text{H}_2) - E_{\text{св}}(\text{HCl})$$

$$E_{\text{св}}(\text{H}_2) = \Delta H_2 + E_{\text{св}}(\text{HCl}) = 4,7 + 431,3 = 436 \text{ кДж/моль.}$$

3. Водород наиболее тяжело реагирует с **йодом**. Это связано с тем, что связь  $\text{H-I}$  наименее прочная среди галогеноводородов, и продукт слишком неустойчив.

4. Наиболее активно водород реагирует с **фтором**. Это связано с низкой энергией связи в молекуле  $\text{F}_2$  (поэтому реакция протекает без дополнительного инициирования) и высокой прочностью связи  $\text{H-F}$ .

5. 1) Рассчитаем число поглощенных смесью фотонов:

$$N = \frac{E}{E_{\phi}} = \frac{0,2}{6,2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} = 2,02 \cdot 10^{17}.$$

Поскольку каждый фотон вызывает образование 2 атомов хлора, то

$$N_{\text{Cl}} = 2N = 4,04 \cdot 10^{19}.$$

2) Поскольку каждый атом хлора вступает в реакцию обрыва цепи с вероятностью 0,05%, вероятность его участия в реакции продолжения цепи составляет 99,95%, то есть на 1 стадию обрыва цепи в среднем будет приходиться  $99,95/0,05 = 1999$  стадий продолжения цепи. Значит, в среднем каждый активный атом хлора продолжит цепь 1999 раз, поэтому длина цепи составляет **1999**.

*Примечание: За ответ 2000, учитывающий в длине цепи также стадию обрыва цепи, ставится полный балл.*

3) За каждый цикл цепи выделяется, согласно механизму, 2 молекулы  $\text{HCl}$ , значит, в среднем каждый образовавшийся активный атом хлора вызовет образование  $1999 \cdot 2 = 3998$  молекул  $\text{HCl}$ .

$$N_{\text{HCl}} = 3998N_{\text{Cl}} = 1,61 \cdot 10^{21}$$

$$n_{\text{HCl}} = N_{\text{HCl}} / N_{\text{A}} = 0,00267 \text{ моль}$$

$$m_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl}}M_{\text{HCl}} = \mathbf{0,0976 \text{ г} = \mathbf{97,6 \text{ мг.}}$$

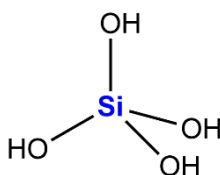
### Система оценивания:

1. Две энтальпии по **3 балла**. Всего **6 баллов**.
2. Энергии связи в  $\text{Cl}_2$  и  $\text{HCl}$  – по **1 баллу**, энергия связи в  $\text{H}_2$  – **2 балла**.  
Всего **4 балла**.
3. Выбор галогена и объяснение – по **1,5 балла**. Всего **3 балла**.
4. Выбор галогена и объяснение – по **1,5 балла**. Всего **3 балла**.
5. Расчет числа атомов хлора – **3 балла**. (если рассчитано число фотонов, но неверно рассчитано число атомов хлора – **1,5 балла**). Расчет длины цепи – **3 балла**. Расчет массы  $\text{HCl}$  – **3 балла**. Всего **9 баллов**.

**ИТОГО: 25 баллов.**

### Задача 4. – Красиво? – Si!

1. Структурная формула  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ :



Форма аниона, исходя из модели Гиллеспи – **тетраэдрическая**.

2. Поскольку все атомы кислорода являются либо мостиковыми, либо концевыми (то есть присутствуют в виде  $\text{OH}$ -групп), можно все формулы записать в виде  $\text{Si}_n(\text{OH})_m\text{O}_p$ , тогда  $p$  будет числом мостиковых атомов кислорода, а  $m$  – числом концевых. Также для заполнения пропусков понадобится учесть нейтральность молекул:  $4n = m + 2p$ .

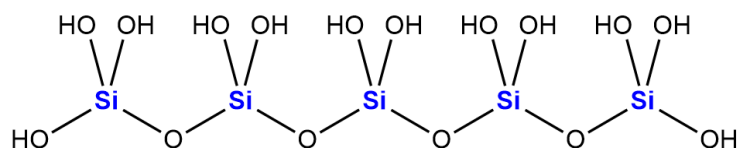
В таблице ниже заполненные пропуски выделены жирным и красным цветом. Для удобства также представлена запись всех кислот в виде  $\text{Si}_n(\text{OH})_m\text{O}_p$  (она не оценивается).

№	Молекула	Альтернативная запись	Число мостиковых атомов кислорода	Число концевых атомов кислорода
1	H <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Si <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> O	1	<b>6</b>
2	H <sub>8</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	Si <sub>3</sub> (OH) <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	<b>2</b>	8
3	<b>H<sub>6</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub></b>	Si <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	3	6
4	<b>H<sub>10</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>13</sub></b>	Si <sub>4</sub> (OH) <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	3	10
5	H <sub>8</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	Si <sub>4</sub> (OH) <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	<b>4</b>	<b>8</b>
6	<b>H<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub></b>	Si <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	6	<b>4</b>
7	<b>H<sub>10</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>15</sub></b>	Si <sub>5</sub> (OH) <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	<b>5</b>	<b>10</b>
8	<b>H<sub>8</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub></b>	Si <sub>8</sub> (OH) <sub>8</sub> O <sub>12</sub>	<b>12</b>	8

Каждая клетка, содержащая пропуски, оценивается независимо.

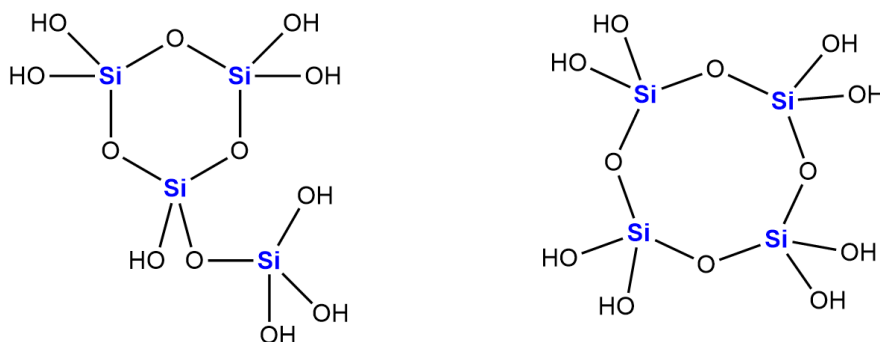
3. Видно, что молекулы H<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, H<sub>8</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub> и H<sub>10</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>13</sub> отличаются на группу «H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>» (такая группа, на которую отличаются гомологи в ряду, называется гомологической разностью). Значит, следующий член этого ряда – **H<sub>12</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>16</sub>**.

Такая молекула, исходя из нашего подхода в п. 2, содержит 12 OH-групп и 4 мостиковых атома кислорода, которые и соединяют 5 атомов кремния. Структурная формула:



4. Видно, что молекула H<sub>8</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub> содержит цикл, поскольку на 4 атома кремния приходится 4 мостиковых атома кислорода. В таком случае 2 изомера отличаются размером цикла: в одном он шестичленный и содержит 1 атом кремния в ответвлении от цикла, а в другом – восьмичленный и включает все 4 атома кремния.

Структурные формулы изомеров:

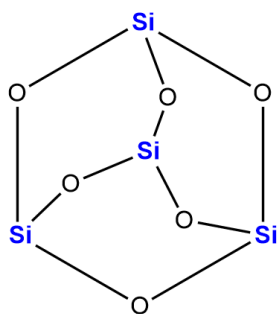


5. Аналогично, молекулы H<sub>10</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>15</sub> должны быть циклическими. Для такого состава возможен десятичленный цикл, включающий все 5 атомов кремния; восьмичленный цикл, включающий 4 атома кремния и имеющий ответвление из 1 атома кремния; шестичленный цикл, включающий 3 атома кремния и либо 1 ответвление из 2 атомов Si, либо 2 ответвления из 1 атома кремния (причем, либо

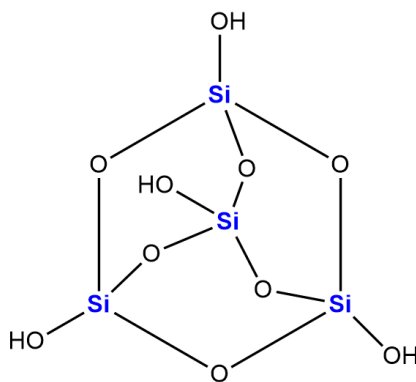
при одном и том же, либо при различных атомах кремния в цикле). Итого получается **4 изомера**.

*Примечание: Заметим, что для изомера с шестичленным циклом и 2 ответвлениями при разных атомах цикла формально возможна стереоизомерия, аналогичная стереоизомерии диметилциклопропанов. Если участник олимпиады упомянет этот тип изомерии и даст ответ 5 или 6 (с учетом энантиомеров), то ответ все еще считается верным. Ответы 5 или 6 без соответствующей аргументации не считаются верными.*

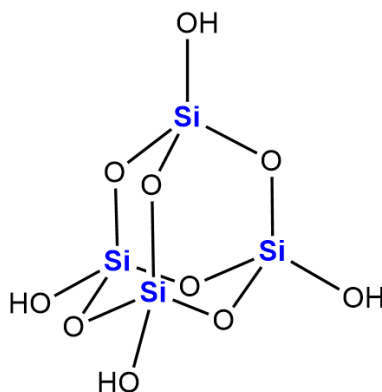
**6.** 4 атома кремния и 6 мостиковых атомов кислорода можно упаковать в следующую систему, в которой все циклы – шестичленные:



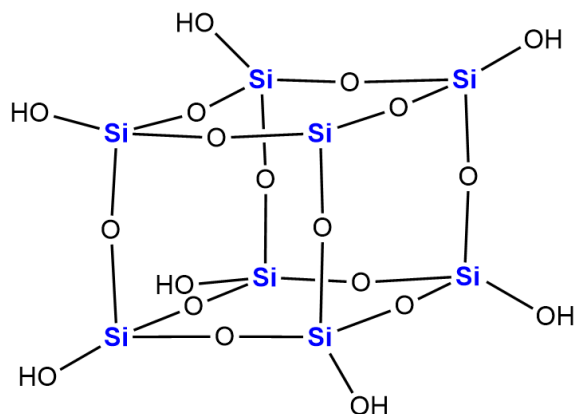
Если завершить эту структуру OH-группами, то получится молекула  $H_4Si_4O_{10}$ :



Такая структура принимается как верная. В действительности молекула, конечно, не плоская, а имеет форму, аналогичную, например, молекуле  $P_4O_{10}$ :



7. Структурная формула молекулы №8:



**Система оценивания:**

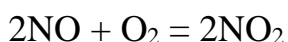
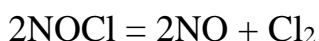
1. Структурная формула и указание формы – по **1 баллу**. Всего **2 балла**.
2. Каждая клетка, содержащая пропуск – по **1 баллу**. Всего **13 баллов**.
3. Молекулярная и структурная формулы – по **1 баллу**. Всего **2 балла**.
4. Структурные формулы 2 изомеров – по **1 баллу**. Всего **2 балла**.
5. Число изомеров – **2 балла**.
6. Структурная формула – **2 балла**.
7. Структурная формула – **2 балла**.

**ИТОГО: 25 баллов.**

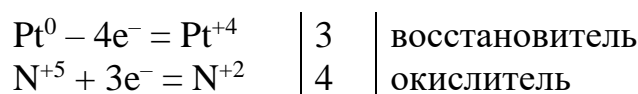
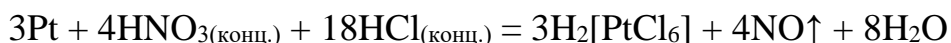
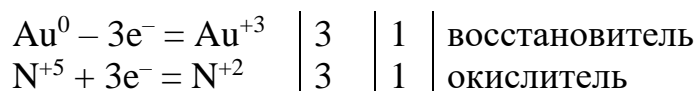
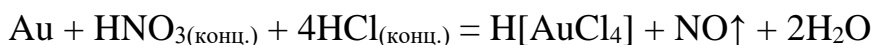
## 10 класс

### Задача 1. «Царская водка» и подобные системы

1. «Царская водка» – это смесь концентрированных соляной и азотной кислот (с обычным соотношением 3:1). Смесь нельзя долго хранить (поэтому ее обычно готовят и сразу используют), т.к. происходит процесс разложения с образованием газообразных продуктов (которые постепенно улетучиваются), например, можно привести следующие уравнения:

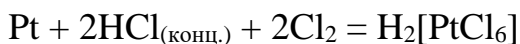
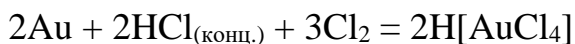


2. Уравнения растворения золота и платины в «царской водке» с коэффициентами:

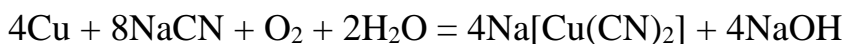


Серебро практически не растворяется в царской водке, т.к. при таком процессе происходит образование хлорида серебра (хлоридные комплексы серебра неустойчивы), который малорастворим и остается на поверхности металла, тем самым препятствуя дальнейшему растворению.

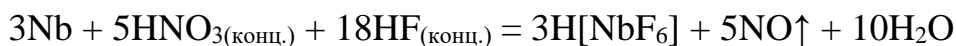
3. Уравнения растворения золота и платины в упомянутом аналоге «царской водки» с коэффициентами:



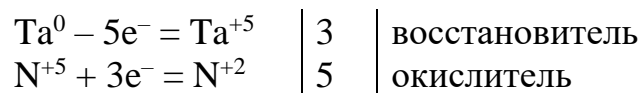
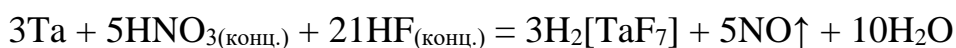
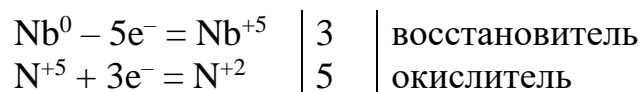
4. Уравнения растворения меди в растворе цианида натрия, а также в концентрированном аммиаке в присутствии кислорода:



5. Более легкий аналог соляной кислоты – плавиковая кислота. Уравнения растворения ниобия и тантала с коэффициентами:







6. Упомянутое широко распространенное вещество – хлорид натрия, NaCl.  
Уравнение упомянутой реакции:



### Система оценивания:

1. Ответ на первый вопрос – **3 балла** (**1 балл** за состав «царской водки», **2 балла** за объяснение, подтвержденное уравнениями реакций (не менее двух); если нет уравнений, но правильное объяснение – то **1 балл**).

2. Ответ на второй вопрос – **7 баллов** (по **2,5 балла** за 2 уравнения реакций с правильными коэффициентами и приведенным балансом; если нет баланса, но коэффициенты верны – **1,5 балла** за уравнение, если нет коэффициентов или они неверны, но правильные продукты реакции, то по **1 баллу** за уравнение; если в качестве продукта вместо NO приведен NO<sub>2</sub>, то оценивается в половину возможных баллов; **2 балла** за объяснение, касающееся серебра).

3. Уравнения двух реакций – **3 балла** (по **1,5 балла** за уравнение с правильными коэффициентами).

4. Уравнения двух реакций – **3 балла** (по **1,5 балла** за уравнение с правильными коэффициентами).

5. Ответ на пятый вопрос – **6 баллов** (по **3 балла** за 2 уравнения реакций с правильными коэффициентами и приведенным балансом; если нет баланса, но коэффициенты верны – **1,5 балла** за уравнение, если нет коэффициентов или они неверны, но правильные продукты реакции, то по **1 баллу** за уравнение; если в качестве продукта вместо NO приведен NO<sub>2</sub>, то оценивается в половину возможных баллов; если нет уравнений, но есть догадка, что легкий аналог – это плавиковая кислота, то участник получает **1 балл**).

6. Ответ на шестой вопрос – **3 балла** (**1,5 балла** за хлорид натрия и **1,5 балла** за уравнение реакции с правильными коэффициентами).

**ИТОГО: 25 баллов.**

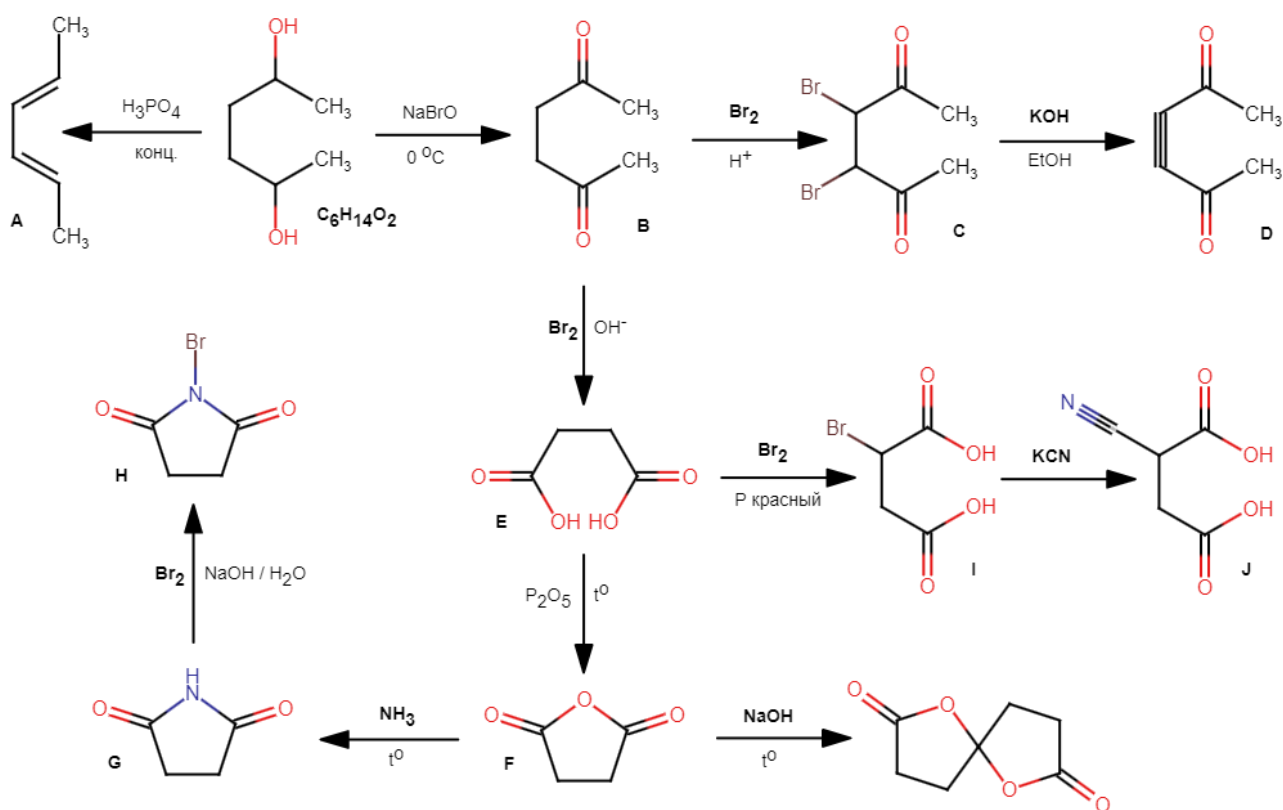
## Задача 2. Цепочка органическая и не только

1. По подсказкам к задаче можно сделать предположение, о том, что элементом **X** является бром. В дальнейшем при решении и написании уравнений также будет видно, что **X** – это представитель галогенов.

Целесообразно начать решение с брутто-формулы в начале цепочки. Соединение  $C_6H_{14}O_2$  может быть простым эфиром или спиртом, причем алифатическим. Реакции, в которые вовлекается это вещество, дают понять, что неизвестное вещество – это двухатомный спирт.

На данном этапе можно начать делать предположения о взаимном расположении гидроксигрупп и строении углеродного скелета на основании подсказок (вещество **A** – сопряженный диен, так как вступает в реакцию Дильса-Альдера). Однако, можно начать решать задачу с конца: с известной структурной формулы. Подспорьем в решении является то, что в конце появляется симметричная структура и, если написать реакцию декарбоксилирования, то сразу становится ясно, что вещество **F** – ангидрид янтарной кислоты.

Расшифрованная цепочка превращений:



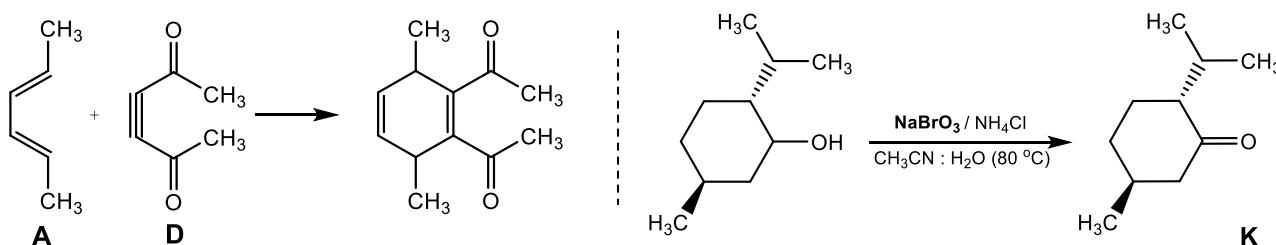
Реакция	Комментарии
$C_6H_{14}O_2 \rightarrow A$	В результате дегидратации образуется наиболее термодинамически устойчивый сопряженный диен, который способен вступать в реакцию Дильса-Альдера. В данном случае конфигурацию заместителей при двойной связи можно не учитывать
$C_6H_{14}O_2 \rightarrow B$	Гипобромиты, как и гипохлориты, могут использоваться для селективного окисления вторичных спиртов до кетонів.

<b>B → C</b>	Бром в кислой среде не является окислителем, поэтому протекает реакция по енольной форме. Количество вступающих в реакцию молекул брома и структуру соединения <b>C</b> можно установить, если воспользоваться подсказкой: молекула содержит два асимметрических атома углерода, но не является оптически активной – можно провести плоскость симметрии (мезо-форма)
<b>C → D</b>	Классическая реакция элиминирования протекает с образованием тройной связи (вещество <b>D</b> не содержит бром). Алкин с электроноакцепторными заместителями будет являться хорошим диенофилом в реакции Дильса-Альдера и может реагировать с <b>A</b> без дополнительных условий
<b>B → E</b>	Это галоформная реакция, которая также протекает по енольной форме карбонильных соединений. Бром в щелочной среде проявляет окислительные свойства; в результате реакции образуются бромформ и янтарная кислота
<b>E → F</b>	Пентаокись фосфора – сильный водоотнимающий агент. Может происходить два варианта дегидратации: внутримолекулярная и межмолекулярная, однако если мы посмотрим на структуру из следующей реакции, то будет ясно что здесь протекает внутримолекулярный процесс
<b>F → G</b>	При обработке ангидрида янтарной кислоты в токе аммиака происходит образование сукцинимида с отщеплением молекулы воды
<b>G → H</b>	Классический метод получения N-бромсукцинимида – реактива, часто используемого в органическом синтезе
<b>E → I</b>	Реакция Гелля-Фольгарда-Зелинского, в которой получают α-галоген производные карбоновых кислот. Допустимо написание симметричного продукта замещения (при участии двух эквивалентов брома)
<b>I → J</b>	Реакция нуклеофильного замещения галогена на нитрильную группу

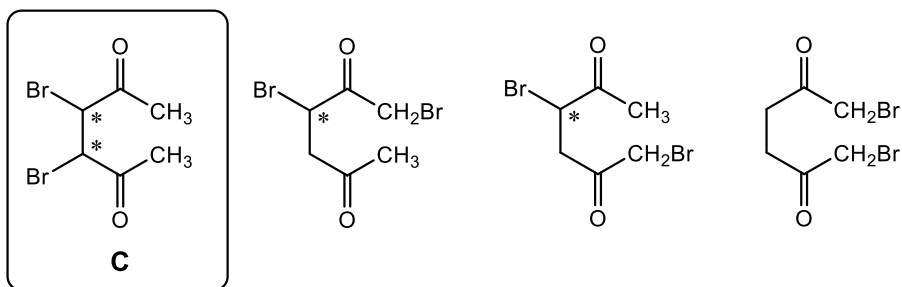
Уравнения реакций с неорганическими веществами (соединения **P<sub>4</sub>** и **P<sub>5</sub>** взаимозаменяемы):

- $\text{Br}_2 + \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HBrO} (\text{L}) + \text{AgBr} (\text{P}_1) + \text{HNO}_3 (\text{P}_2)$
- $\text{Br}_2 + \text{HBrO} (\text{L}) + 2 \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HBrO}_2 (\text{M}) + 2 \text{AgBr} (\text{P}_1) + 2 \text{HNO}_3 (\text{P}_2)$
- $\text{NaBr} + \text{NaClO} \rightarrow \text{NaBrO}_3 (\text{N}) + \text{NaCl} (\text{P}_3)$
- $\text{NaBrO}_3 (\text{N}) + \text{F}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{NaBrO}_4 (\text{O}) + 2 \text{NaF} (\text{P}_4) + \text{H}_2\text{O} (\text{P}_5)$

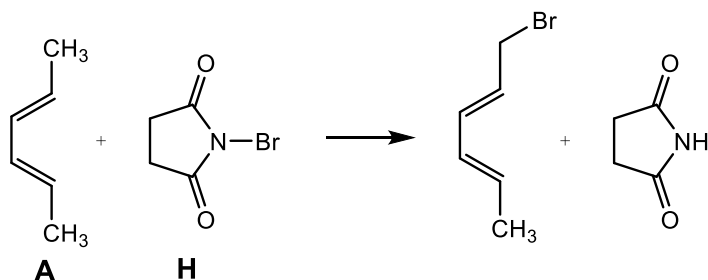
*Примечание: Поскольку в печатном сборнике была допущена опечатка, в реакциях 1) и 2) принимаются любые более-менее адекватные варианты.*



2. Структурные изомеры **C** и дополнительно описанные в условии реакции:



3. Взаимодействие между **A** и **H** приведено, на рисунке выше: здесь NBS действует как бромлирующий агент (бромирование по Циглеру):



4. Реакция образования бромпроизводного янтарной кислоты с применением красного фосфора – процесс Гелля-Фольгарда-Зелинского.

**Система оценивания:**

1. Ответ на первый вопрос – **20,5 баллов**. Определено, что элемент **X** – это бром: 1 балл. Верно определенные структуры и формулы соединений **A-O** и  $C_6H_{14}O_2$  – 1 балл за 1 формулу (12 органических соединений и 4 неорганических): 16 баллов; определение неорганических соединений  $P_1 - P_5$  по 0,5 балла каждое: 2,5 балла. Написана реакция Дильса-Альдера (**A + D**): 1 балл.

2. Ответ на второй вопрос – **2 балла**. Верно определенные структурные изомеры **C** (3 структуры, кроме молекулы **C**): по 0,5 балла за структуру и 0,5 за отмеченные хиральные атомы в любой структуре. Баллы за неуказанные хиральные атомы в молекуле **C** не снимаются.

3. Ответ на третий вопрос – **1,5 балла**. За верно написанную реакцию бромирования по Циглеру **A + H**.

4. Указано, что реакция **E** → **I** – это реакция Гелля-Фольгарда-Зелинского – **1 балл**.

**ИТОГО: 25 баллов.**

### Задача 3. Непростая кристаллохимия

1. Для подсчета числа атомов на одну ячейку следует учесть, что если атом лежит внутри ячейки (обозначим его как **O**), то он принадлежит ячейке полно-

стью, если находится на грани (Г), то только наполовину (т.к. поровну принадлежит двум соседним ячейкам), если на ребре (Р), то на четверть, если на вершине (В), то на одну восьмую. С учетом этого для представленных в условии задачи ячеек получается:

$$\text{Тип I: } n(\mathbf{X}) = 1(\text{O}) = 1; n(\mathbf{Y}) = 1/8 \cdot 8(\text{B}) = 1$$

$$\text{Тип II: } n(\mathbf{X}) = 4(\text{O}) = 4; n(\mathbf{Y}) = 1/2 \cdot 6(\Gamma) + 1/8 \cdot 8(\text{B}) = 4$$

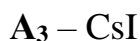
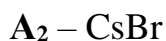
$$\text{Тип III: } n(\mathbf{X}) = 1/2 \cdot 6(\Gamma) + 1/8 \cdot 8(\text{B}) = 4; n(\mathbf{Y}) = 8(\text{O}) = 8$$

2. Образование осадков с нитратом серебра и их цвета наводят на мысль, что вещества  $\mathbf{A}_1$ - $\mathbf{A}_3$  – это хлорид, бромид и йодид соответственно, причем металл одновалентен исходя из соотношения атомов  $\mathbf{X}$  и  $\mathbf{Y}$  в решетке типа I. Для определения металла следует воспользоваться массовой долей в  $\mathbf{A}_1$ . Однако по условию задачи не известно, к какому элементу она относится, поэтому расчет делается для двух случаев:

$$M(\text{M}) = \frac{M(\text{Cl})}{\omega} - M(\text{Cl}) = \frac{35,45}{0,7894} - 35,45 = 9,45 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{M}) = \frac{M(\text{Cl})}{1 - \omega} - M(\text{Cl}) = \frac{35,45}{1 - 0,7894} - 35,45 = 132,88 \text{ г/моль}$$

Для первой цифры соответствия нет (бериллий далек по массе и не подходит по валентности), а для второй получается цезий. Таким образом, вещества имеют следующий состав:



3. Оба упомянутых сплава образуют решетку типа I, а, значит, имеют стехиометрию 1:1. Металлы, которые известны с глубокой древности и встречаются в самородном виде – это элементы подгруппы меди: медь, серебро и золото. Для определения атомной массы общего элемента, а также определения, какие из трех металлов упомянуты в задаче, нужно выполнить расчеты:

$$M(\text{M}) = \frac{M(\text{Cu})}{1 - \omega(\text{M})} - M(\text{Cu}) = \frac{63,55}{1 - 0,5071} - 63,55 = 65,38 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{M}) = \frac{M(\text{Ag})}{1 - \omega(\text{M})} - M(\text{Ag}) = \frac{107,87}{1 - 0,5071} - 107,87 = 110,98 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{M}) = \frac{M(\text{Ag})}{1 - \omega(\text{M})} - M(\text{Ag}) = \frac{107,87}{1 - 0,2492} - 107,87 = 35,80 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{M}) = \frac{M(\text{Au})}{1 - \omega(\text{M})} - M(\text{Au}) = \frac{196,97}{1 - 0,2492} - 196,97 = 65,38 \text{ г/моль}$$

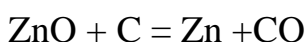
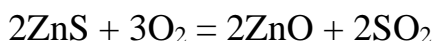
Из представленных расчетов видно, что атомный вес общего элемента совпадает только в паре медь/золото, причем он соответствует цинку. Отсюда сплавы имеют следующий состав:



4. Исходя из решетки, вещество  $A_6$  должно иметь стехиометрию 1:1. Простое вещество  $A_8$ , которое широко применяется в качестве покрытий, а в лабораторной практике – в виде гранул, особенно часто вместе с раствором соляной кислоты – это цинк Zn. Для установления газа  $A_7$  следует рассчитать его молярную массу, исходя из данных задачи:

$$M = \frac{mRT}{PV} = \frac{2,43 \times 8,314 \times 303}{95,6 \times 1} = 64,03 \text{ г/моль}$$

Газ получается при отжиге, значит, это оксид. Единственный подходящий под данную молярную массу для  $A_7$  вариант – это диоксид серы,  $\text{SO}_2$ . Исходя из установленных веществ и превращений, описанных в задаче, можно сделать вывод, что вещество  $A_6$  – сульфид цинка,  $\text{ZnS}$ . Уравнения упомянутых превращений:



Цинк с соляной кислотой – это система, используемая для получения водорода, причем в процессе образуется атомарный водород, который является сильным восстановителем. Поэтому (и ввиду доступности реагентов) система цинк/соляная кислота широко используется в лабораторной практике в качестве восстановителя.

5. «Экаалюминием» называли галлий. Для определения второго элемента в составе  $A_9$ , нужно определить газ  $A_{10}$ . Термическая неустойчивость и высокое содержание элемента намекают на то, что наиболее вероятен вариант с водородным соединением. Тогда в предположении, что второй элемент в газе – водород, можно рассчитать эквивалентную массу неизвестного элемента:

$$M_3 = \frac{M_3(\text{H})}{1 - \omega} - M_3(\text{H}) = \frac{1,01}{1 - 0,9612} - 1,01 = 25,02 \text{ г/моль}$$

Подходящий под условия задачи вариант получается при валентности равной трем – мышьяк, а газ  $A_{10}$  – арсин,  $\text{AsH}_3$ . Тогда соединение  $A_9$ , с учетом стехиометрии в решетке, – это арсенид галлия,  $\text{GaAs}$ .

6. Описание в условии задачи (слабая кислота, нельзя хранить в стеклянной посуде) намекает на то, что  $A_{13}$  – это фтороводород,  $\text{HF}$ . Тогда  $A_{11}$  – это фторид,

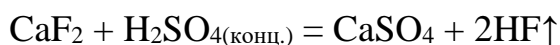
причем, с учетом стехиометрии решетки, это фторид двухвалентного металла, дающего малорастворимый сульфат. Соль, известная в виде кристаллогидрата, тоже дает намеки на определенное соединение. Сам кристаллогидрат можно установить и исходя из массовой доли кислорода. Формулу можно представить в виде  $M\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , тогда молярную массу металла можно выразить через число атомов кислорода:

$$M(M) = \frac{(4 + n)M(O)}{0,5576} - (4 + n)M(O) - M(S) - 2nM(H)$$

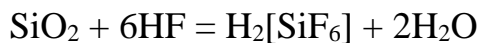
Откуда перебором  $n$  можно получить молярную массу металла:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
29.47	40.17	50.86	61.56	72.25	82.94	93.64	104.33	115.03	125.72

Как видно из результатов перебора, единственный вариант, не противоречащий условию задачи, это 40 г/моль, что соответствует кальцию. Таким образом,  $A_{11} - \text{CaF}_2$ ,  $A_{12} - \text{CaSO}_4$ , упомянутый кристаллогидрат –  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $A_{13} - \text{HF}$ . Упомянутое в условии задачи уравнение:



Плавииковую кислоту нельзя хранить в стеклянной посуде, т.к. она растворяет стекло:



### Система оценивания:

1. Подсчет атомов в ячейках – **3 балла** (по **0,5 балла** за правильное число атомов **X** и **Y** для каждой из трех ячеек).

2. Определение веществ  $A_1$ – $A_3$  – **4,5 балла** (по **1 баллу** за формулу вещества, **1,5 балла** за подтверждение расчетом, если формулы не определены или определены неправильно, но сказано, что это соответствующие галогениды, то по **0,5 балла** за вещество).

3. Определение состава сплавов – **3 балла** (по **1,5 балла** за сплавы  $A_4$  и  $A_5$ , подтвержденные расчетом, если участник дошел до того, что два элемента, известные с глубокой древности и встречающиеся в самородном виде, это элементы подгруппы меди, то может получить до **1 балла**).

4. Ответ на четвертый вопрос – **5,5 баллов** (по **1,5 балла** за вещества  $A_6$ – $A_8$ , если нет подтверждения расчетом и уравнениями реакций – по **0,5 балла** за вещество; **1 балл** за применение  $A_8$  вместе с раствором соляной кислоты).

5. Формулы веществ  $A_9$  и  $A_{10}$  – **3 балла** (по **1,5 балла** за вещество; если нет подтверждения расчетом – по **0,5 балла** за вещество).

6. Ответ на шестой вопрос – **6 баллов** (по **1 баллу** за формулы веществ  $A_{11}$  и  $A_{13}$ , по **1,5 балла** за формулу вещества  $A_{12}$  и кристаллогидрата, подтвержденные расчетом и уравнением реакции; **1 балл** за объяснение про невозможность использования стеклянной посуды).

**ИТОГО: 25 баллов.**

#### Задача 4. Главное – сохранять равновесие

1. Отметим верные выражения:

а) верно.

б) неверно: равновесие в реакции, в которой изменяется число молекул в газовой фазе, согласно принципу Ле-Шателье, зависит от общего давления.

в) верно.

г) верно: действительно, из константы равновесия

$$K = \frac{p_B}{p_A^3}$$

Получим пропорциональность  $p_A$  кубическому корню из давления В:

$$p_A^3 = \frac{p_B}{K} \Rightarrow p_A = \sqrt[3]{\frac{p_B}{K}}$$

д) верно: поскольку энтальпия реакции равна разности энергий связей в реагентах и продуктах, то отрицательный знак  $\Delta_r H^\circ$  говорит о том, что в данной реакции суммарная энергия связей в продуктах выше суммарной энергии связей в реагентах.

е) неверно: во-первых, реакция не эндотермическая, а во-вторых, значение  $\Delta_r S^\circ$  не связано напрямую с значением  $\Delta_r H^\circ$ .

Итого, верные утверждения: а, в, г, д.

2. Если количества А и В равны, то и их давления равны. Тогда, поскольку общее давление 10 бар,  $p_A = p_B = 5$  бар. Можем найти константу равновесия и температуру, при которой она достигается.

$$K = \frac{p_B}{p_A^3} = \frac{5}{5^3} = 0.04$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$
$$-8.314 \cdot \ln(0.04) \cdot T = -95000 + 280 T$$

$$T = 375 \text{ К.}$$

Чтобы найти выход реакции, положим, что изначально было  $n$  моль А. Если образовалось  $x$  моль В, то оставшееся количество А равно  $n - 3x$ , причем по условию  $n - 3x = x$ , то есть  $x = 0,25n$  (\*).

При этом теоретически из  $n$  моль А могло образоваться  $n/3$  моль В, значит, выход равен:



$$\eta = \frac{0.25x}{\frac{1}{3}x} = 0.75 = 75\%$$

3. Ответим на вопросы:

а) запишем условие через энтальпию и энтропию:

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ &< 0 \\ -95000 + 280T &< 0 \\ T &< 339 \text{ К.}\end{aligned}$$

б) поскольку  $\ln 1 = 0$ , условия  $K > 1$  и  $\Delta_r G^\circ < 0$  эквивалентны. Ответ тот же:  $T < 339 \text{ К.}$

в) равновесие сдвигается **вправо** с ростом температуры.

4. Исходные давления А и В соответствовали равновесию, значит:

$$K = \frac{p_B}{p_A^3} = \frac{2}{1^3} = 2.$$

Сначала давление В увеличили на  $10^{-3}$ , но вследствие смещения равновесия влево его давление несколько уменьшилось: пусть оно стало равным  $2 + 10^{-3} - x$  бар. Тогда, исходя из коэффициентов в уравнении реакции  $3A = B$ , давление А должно стать  $1 + 3x$  бар. При этом константа равновесия не изменилась:

$$\begin{aligned}K = \frac{p_B}{p_A^3} &= \frac{2 + 10^{-3} - x}{(1 + 3x)^3} = 2 \\ 2 + 10^{-3} - x &= 2 + 18x + 54x^2 + 54x^3 \\ 10^{-3} &= 19x + 54x^2 + 54x^3\end{aligned}$$

Отметим, что  $x$  – небольшая величина (менее 0,001 бар), поэтому величины  $x^2$  и  $x^3$  пренебрежимо малы по сравнению с  $x$ , а значит можно преобразовать кубическое уравнение к линейному, пренебрегая членами высших порядков:

$$\begin{aligned}10^{-3} &= 19x \\ x &= 5,26 \cdot 10^{-5} \text{ бар.}\end{aligned}$$

Изменение давления А равно  $3x = 1,6 \cdot 10^{-4}$  бар.

**Система оценивания:**

1. Каждый верный выбор – **1,5 балла** (каждый неверный выбор – **минус 1 балл**, суммарно не менее 0 б. за этот пункт). Всего **6 баллов**.

2. Температура – **3 балла**. Выход реакции – **3 балла**. Всего **6 баллов**.

3. а) **2 балла**; б) **2 балла**; в) **2 балла**. Всего **6 баллов**.

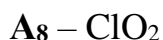
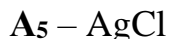
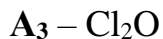
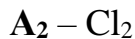
4. Расчет константы равновесия – **1 балл**, составление уравнения – **3 балла**, ответ – **3 балла**. Всего **7 баллов**.

**ИТОГО: 25 баллов.**

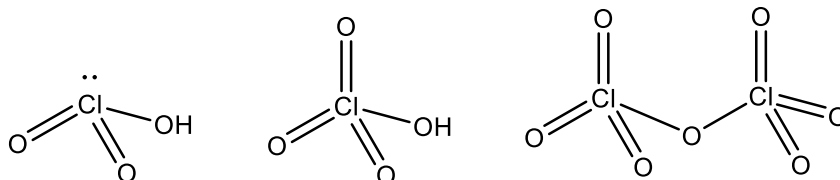
## 11 класс

### Задача 1. Цепочка превращений

#### 1. Формулы веществ A<sub>1</sub>–A<sub>14</sub>:



#### 2. Структурные формулы молекул A<sub>10</sub>, A<sub>13</sub> и A<sub>14</sub>:



3. Для определения состава газовых смесей следует рассчитать молярную массу для каждого из случаев:

$$M_1 = \frac{mRT}{PV} = \frac{\rho RT}{P} = \frac{0,812 \times 8,314 \times 673}{1,04 \times 101,325} = 43,12 \text{ г/моль}$$

$$M_2 = \frac{mRT}{PV} = \frac{\rho RT}{P} = \frac{0,896 \times 8,314 \times 673}{1,04 \times 101,325} = 47,58 \text{ г/моль}$$

Из найденных молярных масс ясно, что один из компонентов смесей имеет молярную массу меньше 43 г/моль. С учетом того, что смеси получаются при разложении оксолей (что ясно из того, что обсуждаемый в задаче элемент образует оксиды не во всех степенях окисления и упоминается разложение двух солей), то единственный подходящий вариант – это кислород, O<sub>2</sub>.

Тогда второй компонент газовых смесей имеет молярную массу более 48 г/моль. Этот компонент одинаков для обеих смесей. Кроме того, т.к. смеси получаются при разложении солей, то соотношения между компонентами должны выражаться небольшими целыми числами. Обозначив молярную массу второго компонента как  $M(X)$ , а коэффициенты для компонентов как  $a, b, c$  и  $d$  (для первого (кислород) и второго компонентов в двух смесях) можно выразить молярные массы смесей:

$$M_1 = \frac{aM(O_2) + bM(X)}{a + b}$$

$$M_2 = \frac{cM(O_2) + dM(X)}{c + d}$$

Из обоих представленных уравнений можно выразить  $M(X)$ :

$$M(X) = \frac{(a + b)M_1 - aM(O_2)}{b} = \frac{43,12(a + b) - 32a}{b}$$

$$M(X) = \frac{(c + d)M_2 - cM(O_2)}{d} = \frac{47,58(c + d) - 32c}{d}$$

Составим таблицу для небольших целых  $a, b, c$  и  $d$  и получающихся для них молярных масс:

$a$	$b$	$M(X)$ , г/моль	$c$	$d$	$M(X)$ , г/моль
1	1	54,24	1	1	63,16
1	2	48,68	1	2	55,37
1	3	46,83	1	3	52,77
2	1	65,36	2	1	78,74
3	1	76,48	3	1	94,32
2	3	50,53	2	3	57,97
2	5	47,57	2	5	53,81
3	2	59,80	3	2	70,95
5	2	70,92	5	2	86,53

Как видно из таблицы, единственное совпадение – 70,9 г/моль, что хорошо соответствует молярной массе хлора,  $Cl_2$ .

Таким образом, первая смесь состоит из двух частей хлора и пяти частей кислорода, а вторая – из двух частей хлора и трех частей кислорода. В пересчете на мольные проценты получаются следующие значения для первой смеси: 28,6%  $Cl_2$  и 71,4%  $O_2$ , для второй смеси: 40%  $Cl_2$  и 60%  $O_2$ .

Исходя из состава газовых смесей наиболее вероятно, что после прокаливания в твердом остатке остаются оксиды. Исходя из соотношения компонентов в газовых смесях можно сделать вывод, что соль  $A_{15}$  – хлорат, а соль  $A_{16}$  – хлорит.

Тогда эквивалентные массы металлов можно выразить из потерь массы при прокаливании:

$$M_3(M_1) = \frac{M(\text{Cl}) + 2,5M(\text{O})}{0,7892} - M(\text{Cl}) - 3M(\text{O}) = 12,15 \text{ г/моль}$$

$$M_3(M_2) = \frac{M(\text{Cl}) + 1,5M(\text{O})}{0,4368} - M(\text{Cl}) - 2M(\text{O}) = 68,65 \text{ г/моль}$$

Для первого металла при валентности равной двум получаем 24,30 г/моль, что соответствует магнию. Отсюда  $A_{15} - \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ . Для второго металла разумный ответ (137,30 г/моль) получается также при валентности равной двум. Таким образом,  $A_{16} - \text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$ .

4. Исходя из результатов двух описанных в задаче экспериментов, не существуют оксиды  $\text{Cl}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cl}_2\text{O}_5$ .

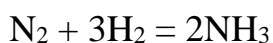
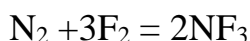
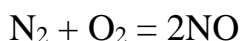
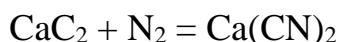
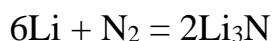
#### Система оценивания:

1. Формулы веществ  $A_1$ - $A_{14}$  – **14 баллов** (по **1 баллу** за формулу вещества).
2. Структурные формулы молекул  $A_{10}$ ,  $A_{13}$  и  $A_{14}$  – **3 балла** (по **1 баллу** за формулу, пространственное строение не учитывается).
3. Ответ на третий вопрос – **7 баллов** (по **2 балла** за состав газовых смесей и по **1,5 балла** за состав соединений  $A_{15}$  и  $A_{16}$ , подтвержденные расчетом; если состав газовых смесей не определен или определен неверно, но правильно найдены молярные массы смесей – по **0,5 балла** за массу)
4. Формулы оксидов, соответствующие данным задачи – **1 балл** (по **0,5 балла** за формулу несуществующего оксида).

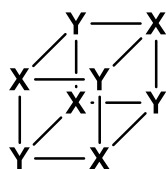
**ИТОГО: 25 баллов.**

#### Задача 2. Фиксация азота

1. Уравнения упомянутых в задаче реакций:



2. Структура кубического кластера:



3. Исходя из структуры, состав кластера должен соответствовать стехиометрии  $X_4Y_4$ , т.е. соотношение элементов в нем 1:1. Из минералов, образованных бинарными веществами, большое промышленное значение имеют оксидные и сульфидные руды. Исходя из этого предположения, можно рассчитать атомные массы второго элемента (с учетом того, что в условии задачи не сказано, к какому из элементов относится приведенная массовая доля):

$$M = \frac{32,07}{0,3647} - 32,07 = 55,94 \text{ г/моль}$$

$$M = \frac{32,07}{1 - 0,3647} - 32,07 = 18,41 \text{ г/моль}$$

$$M = \frac{16,00}{0,3647} - 16,00 = 27,87 \text{ г/моль}$$

$$M = \frac{16,00}{1 - 0,3647} - 16,00 = 9,18 \text{ г/моль}$$

Из всех рассчитанных молярных масс наиболее хорошее согласие получается в первом случае, где атомная масса соответствует железу. Тогда формула кластера –  $Fe_4S_4$ . Имеющий в промышленности очень большое значение минерал такого же качественного состава – это пирит  $FeS_2$  (производство серной кислоты, а также железа и его сплавов).

Исходя из рассчитанных атомных масс, в третьем и четвертом случае можно предположить оксиды кремния и бериллия ( $SiO$  и  $BeO$ ), однако соответствие рассчитанных атомных масс табличным значениям в этих случаях гораздо хуже. Несмотря на то, что минералы с таким же качественным составом (по крайней мере, в случае кремния) имеют промышленное значение, такие варианты не подходят, т.к. они не соответствуют кубическому кластеру (кремний и бериллий не образуют такого типа кластеров).

4. Металл-комплексообразователь, связанный с Россией – это рутений. Азот содержится в исходном катионе  $K_1$ , откуда можно сделать вывод, что в этом катионе часть лигандов – это молекулы аммиака (нитрогруппы, даже если их шесть, не подходят с учетом содержания азота и атомного веса рутения). Тогда массовую долю азота можно выразить как:

$$\omega(N) = \frac{n \times M(N)}{M(Ru) + n \times M(NH_3) + m \times M(L)}$$

где  $n$  – число молекул аммиака в координационной сфере,  $m$  – число других лигандов с их молярной массой  $M(L)$ , причем, наиболее вероятно, что общее число лигандов равно 6. Выражение можно преобразовать:

$$m \times M(L) = \frac{n \times M(N)}{\omega(N)} - M(\text{Ru}) - n \times M(\text{NH}_3) = \frac{14,01n}{0,3426} - 101,07 - 17,03n$$

Откуда перебором значений  $n$  можно получить массу, приходящуюся на другие лиганды:

$n$	1	2	3	4	5	6
$m \cdot M(L)$	-77.21	-53.34	-29.48	-5.62	18.25	42.11

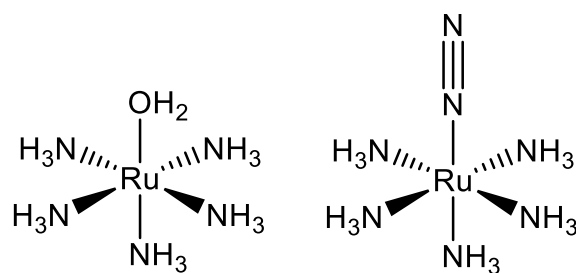
Из представленных результатов расчетов видно, что единственное разумное значение получается в случае пяти молекул аммиака в координационной сфере, причем на оставшийся лиганд приходится 18 г/моль, что соответствует молекуле воды. Таким образом,  $\mathbf{K}_1 - [\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ .

При переходе от катиона  $\mathbf{K}_1$  к катиону  $\mathbf{K}_2$  содержание азота увеличивается. Логично предположить, что происходит замещение одного из лигандов – воды. Это предположение легко проверить:

$$\omega(\text{N}) = \frac{7 \times M(\text{N})}{M(\text{Ru}) + 5 \times M(\text{NH}_3) + M(\text{N}_2)} = \frac{7 \times 14,01}{101,07 + 5 \times 17,03 + 28,01} = 0,4577$$

Полученное значение соответствует данным задачи. Значит,  $\mathbf{K}_2 - [\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$ .

### 5. Структуры комплексных катионов $\mathbf{K}_1$ и $\mathbf{K}_2$ :



6. Исходя из массовых долей можно найти соотношение азота, фосфора и углерода:

$$n(\text{N}):n(\text{P}):n(\text{C}) = \frac{8,97}{14,01} : \frac{19,84}{30,97} : \frac{46,15}{12,01} = 0,64 : 0,64 : 3,84 = 1 : 1 : 6$$

Из соотношения углерода и фосфора и условия задачи можно заключить, что в качестве лиганда выступает триэтилфосфин  $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

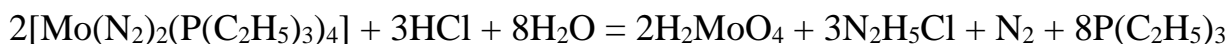
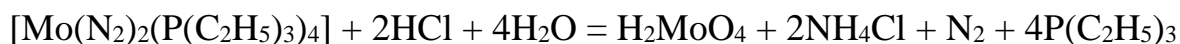
Молекула азота, как и триэтилфосфин, являются монодентатными лигандами. Кроме того, в задаче сказано, что комплекс октаэдрический, значит, общее число лигандов должно быть равно шести. Тогда получается, что комплекс  $\mathbf{K}_3$

должен содержать две молекулы азота и четыре молекулы фосфина. На основе этого можно найти атомный вес комплексообразователя:

$$M = \frac{4 \times 30,97}{0,1984} - 4 \times 14,01 - 4 \times 30,97 - 24 \times 12,01 - 60 \times 1,01 = 95,63$$

Полученное значение соответствует молибдену. Таким образом,  $K_3 - [Mo(N_2)_2(P(C_2H_5)_3)_4]$ .

7. Уравнения реакций образования солей аммония и гидразония:



**Система оценивания:**

1. Уравнения шести реакций – **6 баллов** (по **1 баллу** за уравнение с правильными коэффициентами).

2. Структура кластера – **1,5 балла**.

3. Состав кластера – **2,5 балла** (если нет подтверждения расчетом, то **1 балл**; формула пирита и его применение не оцениваются).

4. Состав комплексных катионов – **5 баллов** (по **2,5 балла** за формулу, подтвержденную расчетом, если нет расчета – по **1 баллу**).

5. Структура комплексных катионов – **3 балла** (по **1,5 балла** за структуру).

6. Состав комплекса  $K_3$  – **3 балла** (если приведена просто брутто-формула, то **2 балла**).

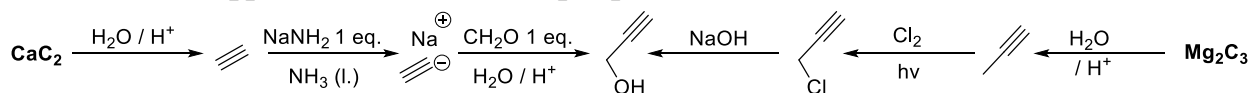
7. Уравнения реакций – **4 балла** (по **2 балла** за уравнение, оцениваются уравнения реакций, близкие к авторским; уравнения с выделением хлора или кислорода оцениваются в **0 баллов**).

**ИТОГО: 25 баллов.**

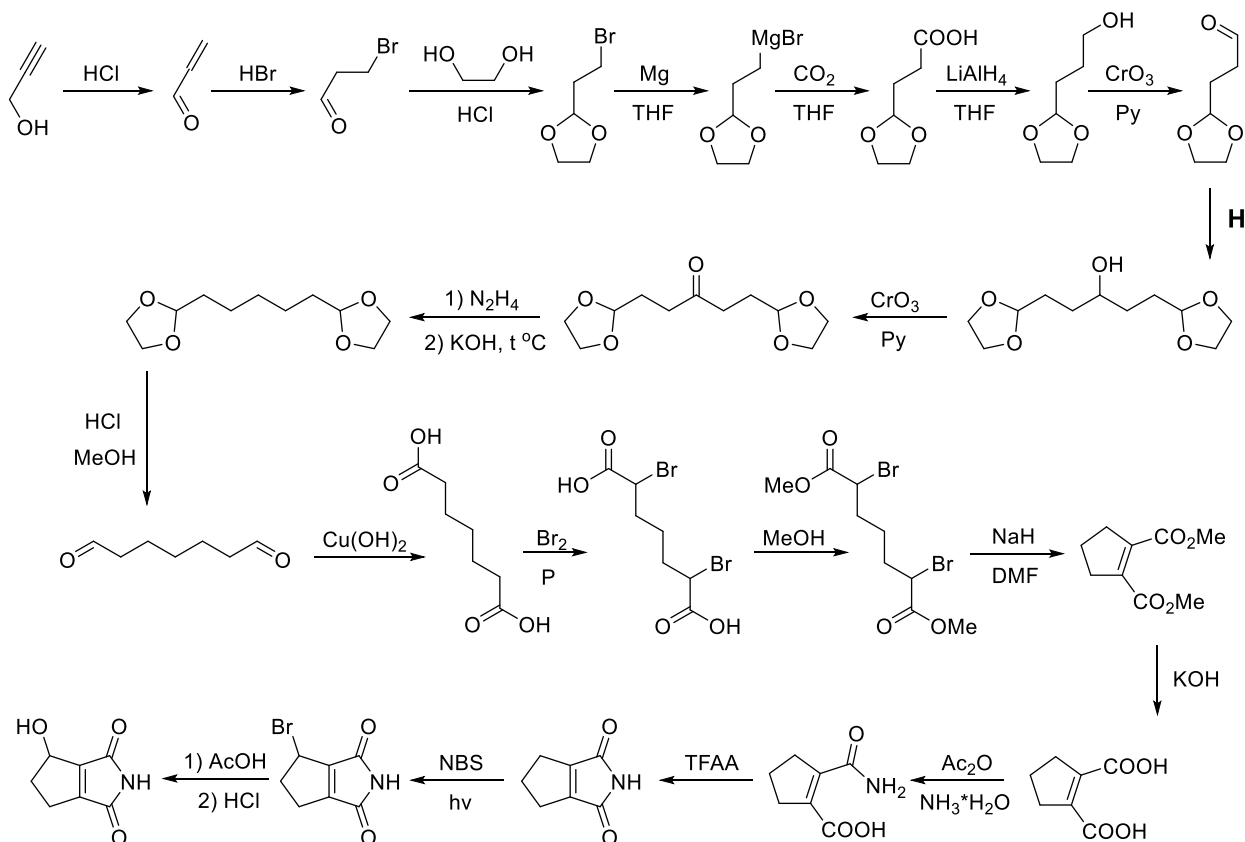
### Задача 3. Тень прошлого

1. В условии задачи сказано, что  $Y$  и  $Z$  – карбиды металлов, гидролиз которых в водной среде приводит к образованию соединений, содержащих тройную связь. Логично предположить, что один из них – это карбид кальция. Действительно, если проверить для соединения  $Y$ , то  $M(Y) = 40 + 12 + 12 = 64$ ,  $\omega(C) = 24 / 64 = 37,50\%$ . Реакции же приводят нас к соединению  $X$ , которое является пропаргиловым спиртом. Если пойти от  $X$  к  $Z$ , то легко установить, что  $C$  – пропин, следовательно,  $Z$  – карбид, который содержит три атома углерода. Нетрудно рассчитать молярную массу, приходящуюся на атомы металла:  $M = 36 / 0,4286 - 36 = 48$  г/моль. Подходят титан и два атома магния, карбид титана имеет другое соотношение атомов, значит,  $Z$  – пропенд магния ( $Mg_2C_3$ ).

## 2. Расшифрованная цепочка превращений:



### Вторая часть:



*Примечание: Все реакции с реактивом Гриньяра подразумевают стадию гидролиза, поэтому в зачет идут равноценно как магнийорганические продукты реакций, так и продукты гидролиза. То же самое касается и других реакций, в частности: восстановление алюмогидридом лития, щелочной гидролиз сложных эфиров.*

### Система оценивания:

1. Ответ на первый вопрос – **3 балла** (по **1 баллу** за формулы веществ **X**, **Y** и **Z** с расчетами).

2. Ответ на второй вопрос – **22 балла** (по **1 баллу** за верно определенные структуры **A-V** при наличии написанных реакций).

**ИТОГО: 25 баллов.**



#### Задача 4. Быстрее, выше, сильнее!

1. Рассчитаем предэкспоненциальный множитель реакции:

$$A = \frac{k}{e^{\frac{-E_A}{RT}}} = ke^{\frac{E_A}{RT}} = 2.12 \cdot 10^{-3} \cdot e^{\frac{68500}{8.314 \cdot 298}} = \mathbf{2.16 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}}$$

2. Выразим отношение констант скорости при двух температурах:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{Ae^{\frac{-E_A}{RT_2}}}{Ae^{\frac{-E_A}{RT_1}}} = e^{\frac{E_A}{RT_1} - \frac{E_A}{RT_2}} = e^{\frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

$$\frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \ln \frac{k_2}{k_1}$$

$$T_2 = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{R}{E_A} \ln \frac{k_2}{k_1} \right)^{-1} = \left( \frac{1}{298} - \frac{8.314}{68500} \ln 2 \right)^{-1} = 305.7 \text{ К}$$

Значит, температуру надо увеличить от 298 К на **7,7 К**.

3. Поскольку температура в степени находится в знаменателе, при очень высоких температурах показатель степени стремится к нулю, а значит,

$$k = Ae^{\frac{-E_A}{RT}} \xrightarrow{T \rightarrow +\infty} Ae^0 = A$$

Найдем температуру, при которой  $k = 0.95A$ :

$$0.95A = Ae^{\frac{-E_A}{RT}}$$

$$\ln 0.95 = -\frac{E_A}{RT}$$

$$T = -\frac{E_A}{R \ln 0.95} = -\frac{68500}{8.314 \cdot \ln 0.95} = \mathbf{1.61 \cdot 10^5 \text{ К}}$$

Как видим, действительно, максимально возможных и близких к ним значений константы скорости достичь довольно непросто.

4. Ускоренный рост соответствует положительной второй производной константы скорости по температуре, а замедленный – отрицательной, поэтому необходимо решить уравнение:

$$\frac{d^2k}{dT^2} = 0.$$

Найдем первую и вторую производную:

$$\frac{dk}{dT} = \left( A e^{-\frac{E_A}{RT}} \right)' = A \frac{E_A}{RT^2} e^{-\frac{E_A}{RT}},$$

А затем вторую производную как производную произведения двух функций:

$$\frac{d^2k}{dT^2} = \left( A \frac{E_A}{RT^2} e^{-\frac{E_A}{RT}} \right)' = A \left( \frac{E_A}{RT^2} \right)' e^{-\frac{E_A}{RT}} + A \frac{E_A}{RT^2} \left( e^{-\frac{E_A}{RT}} \right)' = -A \frac{2E_A}{RT^3} e^{-\frac{E_A}{RT}} + A \frac{E_A}{RT^2} \cdot \frac{E_A}{RT^2} e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

И приравняем вторую производную нулю (учтем, что экспонента ни при каких  $T$  не равно нулю):

$$-A \frac{2E_A}{RT^3} e^{-\frac{E_A}{RT}} + A \frac{E_A^2}{R^2 T^4} e^{-\frac{E_A}{RT}} = 0$$

$$A \frac{E_A^2}{R^2 T^4} e^{-\frac{E_A}{RT}} = A \frac{2E_A}{RT^3} e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

$$\frac{E_A}{RT} = 2$$

$$T = \frac{E_A}{2R} = \frac{68500}{2 \cdot 8.314} = 4120 \text{ К}.$$

#### Система оценивания:

1. Значение  $A$  – 3 балла, единица измерения – 1 балл. Всего 4 балла.
2. Увеличение температуры – 4 балла.
3. Предельное значение – 4 балла, температура – 4 балла. Всего 8 баллов.
4. Выражение для первой производной – 3 балла, второй производной – 3 балла, температура – 3 балла. Всего 9 баллов.

**ИТОГО: 25 баллов.**