

# Всероссийская олимпиада школьников по химии 2021-22 учебный год

## Муниципальный этап

### Теоретический тур

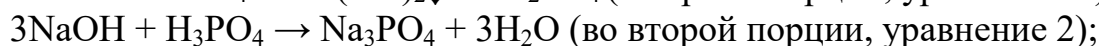
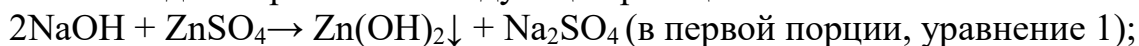
#### Решение и критерии оценивания задач

8 класс

Максимально 45 баллов

8-1

По условию задачи протекают следующие реакции:



2. Для определения массы гидроксида натрия в первой порции  $m_1(\text{NaOH})$  рассчитаем количество вещества гидроксида цинка, образующего по условию задачи.

$$n(\text{Zn(OH)}_2) = m : M = 3,95 \text{ г} : 99 \text{ г/моль} = 0,05 \text{ моль}$$

По уравнению реакции:

$$n(\text{NaOH}) = 2n(\text{ZnSO}_4), \quad n(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ моль}$$

$$m_1(\text{NaOH}) = 0,1 \cdot 40 \text{ г/моль} = 4 \text{ г}$$

3. Для определения массы гидроксида натрия во второй порции  $m_2(\text{NaOH})$  - рассчитаем количество вещества ортофосфорной кислоты, прореагировавшей с ним.

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = m : M = 3,92 \text{ г} : 98 \text{ г/моль} = 0,04 \text{ моль}$$

По уравнению реакции:

$$n(\text{NaOH}) = 3n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,12 \text{ моль}$$

$$m_2(\text{NaOH}) = 0,12 \cdot 40 \text{ г/моль} = 4,8 \text{ г}$$

4. Для расчета массовой доли гидроксида натрия в исходном растворе по формуле:

$$\omega = \frac{m_{\text{вещества}}}{m_{\text{раствора}}} \cdot 100\%,$$

- рассчитаем общую массу растворенного гидроксида натрия

$$m_3(\text{NaOH}) = m_1(\text{NaOH}) + m_2(\text{NaOH}) = 4 + 4,8 = 8,8 \text{ г}$$

- рассчитаем массу раствора:

$$m(\text{раствора}) = m(\text{NaOH}) + m(\text{H}_2\text{O}) = 8,8 + 200 = 208,8 \text{ г.}$$

$$\omega(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{m(\text{р-ра})} = \frac{8,8}{208,8} = 0,042 \text{ или } 4,2\%$$

#### Критерии оценивания

- 1) За составление уравнений реакций, за каждое по 1 баллу - 2 балла;
- 2) За расчет общей массы гидроксида натрия по 2 балла за порцию

- 4 балла;

3) За расчет массовой доли растворенного вещества

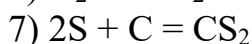
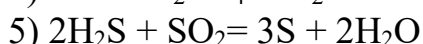
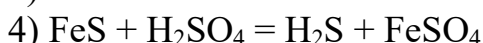
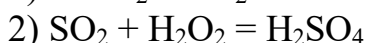
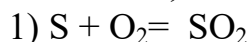
– 2 балла

Итого - 8 баллов

## 8-2

**A** - S; **B** - SO<sub>2</sub>; **C** - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; **D** - FeS; **E** - H<sub>2</sub>S;

**F** - FeSO<sub>4</sub>; **G** - H<sub>2</sub>O; **H** - H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>; **I** - CS<sub>2</sub>



Алхимики называли серную кислоту "купоросным маслом" и получали прокаливанием кристаллогидратов сульфатов железа (II) или меди (II).

### **Критерии оценивания**

1. За определение веществ A - I по 0,5 балла

- 4,5 балла

2. За уравнения 1,3,4, 6,7 по 0,5 балла

- 2,5 балла

за уравнения 2,5 по 1 баллу

- 2 балла

Итого : 9 баллов

## 8 – 3

Поскольку относительная плотность газовой смеси не меняется после разбавления азотом, ее плотность равна плотности газа-разбавителя, а молярная масса смеси равна молярной массе этого газа.

$$M(H_2 + O_2) = 28 \text{ г/моль.}$$

Обозначим объемную (мольную) долю водорода

$$\varphi(H_2) - x, \text{ тогда } \varphi(O_2) = 1 - x.$$

$$M(\text{смеси}) = M(H_2) \varphi(H_2) + M(O_2) \varphi(O_2)$$

$$2x + 32(1-x) = 28; \quad x = 0,13.$$

Следовательно, в 5 л смеси было 0,65 л или 0,03 моль водорода и 4,35 л или 0,19 моль кислорода.

По уравнению  $2H_2 + O_2 = 2H_2O$  водород в недостатке.

Прореагирует 0,03 моль водорода и 0,015 моль кислорода.

После реакции количество газов уменьшится на 0,045 моль

$$\text{или } 0,045 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ моль/л} = 1,008 \text{ л.}$$

### **Критерии оценивания**

1. За уравнение реакции

- 1 балл

2. За расчет объема, на который уменьшится объем смеси - 8 баллов:

- за выражение молярной массы смеси

- 2 балла;

- за расчет состава исходной газовой смеси

- 3 балл;

- за расчет количества вещества и объема

прореагировавших газов

- 3 балла.

Итого - 9 баллов

### 8 -4

Рассчитаем молярную массу соединения В, исходя из потери массы на финальной стадии разложения:

$$M(B) = \frac{M(CaSO_4)}{1 - \Delta\omega} = \frac{136 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{1 - 0,0621} = 145 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Разница в 9 г/моль и температура разложения порядка 220°C может соответствовать отщеплению 0,5 молекул воды, тогда В – CaSO<sub>4</sub>·0,5H<sub>2</sub>O

Рассчитаем молярную массу соединения А, исходя из потери массы на первой стадии разложения:

$$M(A) = \frac{M(B)}{1 - \Delta\omega} = \frac{145 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{1 - 0,1570} = 172 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Разница в 27 г/моль и температура разложения порядка 180°C может соответствовать отщеплению 1,5 молекул воды, тогда А – CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O

Критерии оценивания

1. За установление формул веществ А и В, подтвержденных расчетом по 5 баллов - 10 баллов

(за формулы без расчетов по 1 баллу - 2 балла).

Итого: 10 баллов

### 8 – 5

Запишем выражение для массовой доли элемента X в оксиде, считая, что он соответствует классической формуле X<sub>2</sub>O<sub>z</sub>, где z–модуль степени окисления элемента X, варьирующееся от 1 до 8, из которого выразим молярную массу элемента в зависимости от значения z:

$$\omega(X) = \frac{2 \cdot M(X)}{2 \cdot M(X) + z \cdot M(O)}$$

$$M(X) = \frac{M(O) \cdot \omega(X)}{2 \cdot (1 - \omega(X))} \cdot z = \frac{16 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 0,6718}{2 \cdot (1 - 0,6718)} \cdot z = 16,3754 \cdot z$$

Z	M(X)	X
1	16,3754	-
2	32,7508	-
3	49,1262	-
4	65,5016	Zn
5	81,8770	-
6	98,2524	-
7	114,6278	In

8	131,0032	Хе
---	----------	----

Среди определённых элементов соответствующая степень окисления возможна только для ксенона. Значит, элемент X – Хе, зашифрованный оксид – ХеО<sub>4</sub>.

### Критерии оценивания

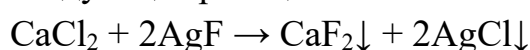
1. За определение элемента X с расчетом - 7 баллов,  
( без расчета - 2 балла)
  2. За формулу оксида - 2 балла
- Итого: 9 баллов

## 9 класс

### Максимально 50 баллов

#### 9-1

При смешивании растворов хлорида кальция и фторида серебра протекает следующая реакция:



При этом, поскольку исходные вещества были взяты в соотношении 1:2, то образующийся осадок будет состоять из смеси фторида кальция и хлорида серебра в соотношении 1:2.

Пусть в осадке x моль фторида кальция, тогда в нём же 2x моль хлорида серебра, тогда:

$$m(\text{CaF}_2) + m(\text{AgCl}) = 78 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot x \text{ моль} + 143,5 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 2x \text{ моль} = 365x \text{ г} = 3,65 \text{ г}$$

Откуда исходное количество хлорида кальция составляет 0,01 моль, а фторид серебра – 0,02 моль. Рассчитаем массовые доли веществ:

$$\omega(\text{CaCl}_2) = \frac{m(\text{CaCl}_2)}{m_{\text{раствора}}} = \frac{0,01 \text{ моль} \cdot 111 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{100 \text{ мл} \cdot 1 \frac{\text{г}}{\text{мл}}} = 0,0111 = 1,11\%$$

$$\omega(\text{AgF}) = \frac{m(\text{AgF})}{m_{\text{раствора}}} = \frac{0,02 \text{ моль} \cdot 127 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{100 \text{ мл} \cdot 1 \frac{\text{г}}{\text{мл}}} = 0,0254 = 2,54\%$$

### Критерии оценивания

1. За уравнение реакции - 1 балл
  2. За расчет массовых долей солей - 9 баллов:
- За расчет исходного количества вещества хлорида кальция - 3 балла,
  - За расчет массовых долей солей по 3 балла - 6 баллов.

Итого - 10 баллов.

## 9-2

Из всех элементов, входящих в состав минерала только кремний может в реакции с фтороводородной кислотой дать газообразный продукт  $\text{SiF}_4$ .

$$n(\text{Si}) = n(\text{SiF}_4) = 0,896 : 22,4 = 0,04 \text{ моль.}$$

$$m(\text{Si}) = n \cdot M = 0,04 \cdot 28 = 1,12 \text{ г ;}$$

Массовая доля кремния в минерале

$$\omega(\text{Si}) = m(\text{Si}) : m(\text{минерала}) = 1,12 : 5 = 0,224.$$

$$\text{Тогда } \omega(\text{O}) = 1 - 0,162 - 0,225 - 0,224 = 0,389.$$

Состав минерала  $\text{Ca}_x\text{Fe}_y\text{Si}_z\text{O}_d$ , где x, y, z, d - количества вещества элементов.

В расчете на 100 г образца массы элементов равны их массовым долям, откуда

$$n(\text{Э}) = \frac{\omega(\text{Э}) \cdot m(\text{минерала})}{M(\text{Э})};$$

$$n(\text{Ca}) = (0,162 \cdot 5) : 40 = 0,02;$$

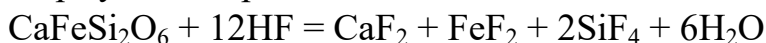
$$n(\text{Fe}) = (0,225 \cdot 5) : 56 = 0,02;$$

$$n(\text{Si}) = (0,224 \cdot 5) : 28 = 0,04 ;$$

$$n(\text{O}) = (0,389 \cdot 5) : 16 = 0,12.$$

$$x : y : z : d = 1 : 1 : 2 : 6$$

Формула минерала  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$



### Критерии оценивания

1. За расчет и вывод формулы минерала - 8 баллов:

- за установление кремния и расчет его массы - 2 балла,

- за расчет массовой доли кремния - 1 балл,

- за расчет массовой доли кислорода - 1 балл,

- за расчет количества вещества элементов в минерале - 4 балла.

2. За уравнение реакции - 2 балла

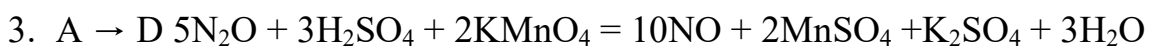
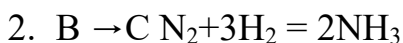
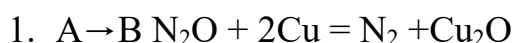
Итого - 10 баллов

## 9-3

Расшифровку схемы удобно начать со слова «хвост». Имеется в виду лисий хвост – оксид азота (IV). Таким образом, в схеме речь идет о соединениях азота.

Вещества: **A** –  $\text{N}_2\text{O}$ , **B** –  $\text{N}_2$ , **C** –  $\text{NH}_3$  (получается из азота под действием водорода), **D** –  $\text{NO}$  (бесцветный газ), **E** –  $\text{NO}_2$  (лисий хвост), **F** –  $\text{HNO}_3$ , **G** –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (аммиачная селитра).

Уравнения реакций:



4.  $D \rightarrow E \quad 2NO + O_2 = 2NO_2$
5.  $E \rightarrow D + F \quad 3NO_2 + H_2O \text{ (горяч)} = 2HNO_3 + NO$
6.  $C + F \rightarrow G \quad NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3$
7.  $E \rightarrow B \quad 2NO_2 + 2S = N_2 + 2SO_2$
8.  $G \rightarrow A \quad NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O \text{ (200}^\circ\text{C)}$

Возможно написание иных химически корректных уравнений реакций, не противоречащих условию задачи.

### Критерии оценивания

1. За определение формул веществ **A–G** по 1 баллу - 7 баллов
2. За уравнения **1, 3, 7** по 1 баллу - 3 балла
3. За уравнения **2, 4, 5, 6, 8** по 0,5 балла - 2,5 баллов

Итого: 12,5 баллов

### 9-4

Число протонов в молекуле равно  $6n + (2n+2) = 8n + 2$ .

Число нейтронов равно 6 условию задачи:  $8n + 2 = 6n \cdot 1,5$ .

Отсюда  $n = 2$ . Формула алкана  $C_2H_6$ .

Если заменить 3 атома водорода на тритий, то в молекуле станет 18 протонов и 18 нейтронов. Соотношение  $N_p : N_n = 1 : 1$ .

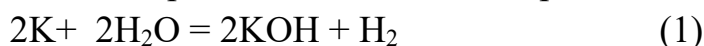
### Критерии оценивания

1. За установление формулы алкана - 5 баллов.
2. За расчет соотношения протонов и нейтронов после замены - 2 балла

Итого - 7 баллов.

### 9-5

В данной реакционной системе протекают следующие взаимодействия:



По уравнению (1):  $n(K) = n(KOH)$ ,

$$n(K) = m : M = 7,8 \text{ г} : 39 \text{ г/моль} = 0,2 \text{ моль}$$

По уравнению (2):  $n(Al(NO_3)_3) = 1/3 n(KOH)$ ,

$$\text{По условию } n(Al(NO_3)_3) = \frac{m(p-pa) \cdot \omega}{M(Al(NO_3)_3)} = \frac{200 \cdot 0,15}{213} = 0,14 \text{ моль}$$

Следовательно, KOH прореагирует полностью, а  $Al(NO_3)_3$  – в избытке.

В растворе останутся нитраты алюминия и калия.

$$n(Al(NO_3)_3)_{\text{прореаг}} = 0,2 : 3 = 0,067 \text{ моль}$$

$$n(Al(NO_3)_3)_{\text{ост}} = 0,14 - 0,067 = 0,073 \text{ моль}, \quad m(Al(NO_3)_3) = n \times M = 15,55 \text{ г}$$

$$n(\text{KNO}_3) = n(\text{KOH}) = 0,2 \text{ моль},$$

$$m(\text{KNO}_3) = n \times M = 0,2 \text{ моль} \times 101 \text{ г/моль} = 20,2 \text{ г}$$

После протекания 2-х реакций

$$m_{\text{р-ра}} = m_{\text{исх. р-ра}} + m(\text{K}) - m(\text{Al(OH)}_3) - m(\text{H}_2).$$

$$n(\text{Al(OH)}_3) = n(\text{Al(NO}_3)_3), m(\text{Al(OH)}_3) = 0,067 \text{ моль} \times 78 \text{ г/моль} = 5,23 \text{ г}$$

$$n(\text{H}_2) = \frac{1}{2} n(\text{K}) = 0,1 \text{ моль}, m(\text{H}_2) = 0,1 \text{ моль} \times 2 \text{ г/моль} = 0,2 \text{ г}$$

$$m_{\text{р-ра}} = 200 + 7,8 - 5,23 - 0,2 = 202,37 \text{ г}$$

$$\omega(\text{Al(NO}_3)_3) = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} = 15,55 : 202,37 = 0,077$$

$$\omega(\text{KNO}_3) = 20,2 : 202,37 = 0,099 \text{ или } 9,9\%$$

### Критерии оценивания

- |   |             |
|---|-------------|
| 1. За уравнения реакций по 1 баллу                      | - 2 балла   |
| 2. За расчет и определение солей, оставшихся в растворе | - 3 балла   |
| 3. За расчет масс солей в растворе                      | - 3 балла   |
| 4. За расчет массы раствора                             | - 1,5 балла |
| 5. За расчет массовых долей солей в растворе            | - 1 балл    |

Итого: 10,5 баллов

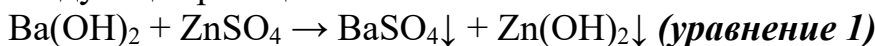
## 10 класс

Максимально 50 баллов.

Засчитываются решения 4 задач с максимальными баллами

### 10-1

1) При смешивании растворов сульфата цинка и гидроксида бария протекает следующая реакция:



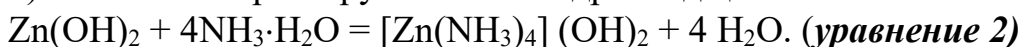
При этом, поскольку исходные вещества были взяты в равных количествах, то образующийся осадок будет состоять из эквимольной смеси сульфата бария и гидроксида цинка. Пусть в осадке  $x$  моль сульфата бария, тогда в нём же  $x$  моль гидроксида цинка, тогда:

$$m(\text{BaSO}_4) + m(\text{Zn(OH)}_2) = 233 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot x \text{ моль} + 99 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot x \text{ моль}$$
$$332x \text{ г} = 3,32 \text{ г}$$

Откуда исходные количества сульфата цинка и гидроксида бария в растворах составляют по 0,01 моль. Рассчитаем массовые доли веществ:

$$\omega(\text{Ba(OH)}_2) = \frac{m(\text{Ba(OH)}_2)}{m_{\text{раствора}}} = \frac{0,01 \text{ моль} \cdot 171 \text{ г/моль}}{100 \text{ мл} \cdot 1 \text{ г/мл}} = 0,0171 = 1,71\%$$
$$\omega(\text{ZnSO}_4) = \frac{m(\text{ZnSO}_4)}{m_{\text{раствора}}} = \frac{0,01 \text{ моль} \cdot 161 \text{ г/моль}}{100 \text{ мл} \cdot 1 \text{ г/мл}} = 0,0161 = 1,61\%$$

2) С аммиаком реагирует только гидроксид цинка:



В фильтрате находится аммиачный комплекс, который разрушается в эксикаторе. В растворе аммиаката цинка имеет место равновесие:



Серная кислота взаимодействует с аммиаком, сдвигая равновесие вправо до полного разрушения комплекса. суммарное уравнение:



По уравнениям 2-3  $n(\text{Zn(OH)}_2) = n([\text{Zn(NH}_3)_4]) = 0,01 \text{ моль}$ .

$$m(\text{Zn(OH)}_2) = 0,01 \text{ моль} \cdot 99 \text{ г/моль} = 0,99 \text{ г}$$

### Критерии оценивания

1. За уравнения реакций 1 - 3 по 1 баллу - 3 балла
2. За определение массовых долей солей в исходных растворах по 3 балла - 6 баллов.
3. За определение состава и расчет массы осадка - 3,5 балла

Итого – 12,5 баллов

### 10-2

Уравнение реакции:  $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2$

$$n(\text{CO}_2) = V : V_m = 0,672 : 22,4 = 0,03 \text{ моль}$$



$$n(\text{CaCO}_3) = n(\text{CO}_2) = 0,03 \text{ моль}; m(\text{CaCO}_3) = 0,03 \text{ моль} \cdot 100 \text{ г/моль} = 3 \text{ г}$$

$$n(\text{HCl}) = \frac{\omega(\text{HCl}) \cdot m(p - pa)}{M(\text{HCl})} = \frac{0,015 \cdot 150}{36,5} = 0,06 \text{ моль}. \text{ Вся кислота прореагировала.}$$

В конечном растворе  $m(\text{CaCl}_2) = m(\text{исходном р-ре}) + m(\text{образовавшегося})$ .

В исходном растворе:  $m(\text{CaCO}_3) = 150 \cdot 0,03 = 4,5 \text{ г}$

В образовавшемся растворе:  $n(\text{CaCl}_2) = n(\text{CO}_2) = 0,03 \text{ моль};$

$m(\text{CaCl}_2) = 0,03 \text{ моль} \cdot 111 \text{ г/моль} = 3,33 \text{ г}$

Общая масса -  $m(\text{CaCl}_2) = 4,5 + 3,33 = 7,83 \text{ г}$ .

Масса конечного раствора

$m(p - pa) = m(\text{исх. р-ра}) + m(\text{CaCO}_3) - m(\text{CO}_2) = 150 + 3 - 0,03 \cdot 44 = 151,68 \text{ г}$

$$\omega(\text{CaCl}_2) = \frac{m(\text{CaCl}_2)}{m(p - pa)} = \frac{7,83}{151,68} = 0,0516$$

### Критерии оценивания

- |  |             |
|--|-------------|
| 1. За уравнение реакции                                | - 1 балл    |
| 2. За расчет массы хлорида кальция в конечном растворе | - 6 баллов  |
| 3. За расчет массы конечного раствора                  | - 4,5 балла |
| 4. За расчет массовой доли хлорида кальция             | - 1 балл    |
| Итого - 12,5 баллов                                    |             |

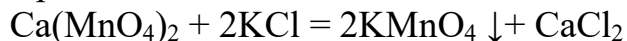
### 10-3

Исходя из цвета и сильных окислительных свойств неорганической соли А можно предположить, что это перманганат некоторого металла, тогда при добавлении к её насыщенному раствору хлорида калия образуется менее растворимый перманганат калия В =  $\text{KMnO}_4$ . Поскольку при взаимодействии соли А с карбонатом натрия образуется белый осадок С, растворимый в разбавленной  $\text{HCl}$ , то можно предположить, что С - карбонат металла, содержащегося в А. Наиболее часто нерастворимые карбонаты образуют двухзарядные катионы металлов, тогда А -  $\text{M}(\text{MnO}_4)_2$ , а С -  $\text{MCO}_3$ . Пусть  $x$  г/моль - молярная масса металла, тогда:

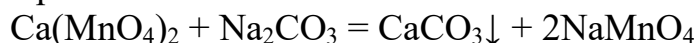
$$\frac{m(\text{M}(\text{MnO}_4)_2)}{m(\text{MCO}_3)} = \frac{M(\text{M}(\text{MnO}_4)_2)}{M(\text{MCO}_3)} = \frac{x + 55 \cdot 2 + 16 \cdot 8}{x + 12 + 16 \cdot 3} = \frac{x + 238}{x + 60} = \frac{2,78 \text{ г}}{1,00 \text{ г}} = 2,78$$

Откуда  $x = 40$  г/моль, тогда М - Са.

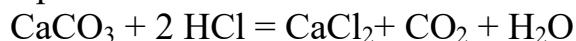
Уравнение 1



Уравнение 2



Уравнение 3



Уравнение 4



Уравнение 5



A – Ca(MnO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

B – KMnO<sub>4</sub>

C – CaCO<sub>3</sub>

### Критерии оценивания

1. За определение веществ A и B по 2,5 балла - 5 баллов

2. За определение формулы вещества C - 0,5 балла.

3. За уравнения 1-3 по 1 баллу - 3 балла

4. За уравнения 4, 5 по 2 балла - 4 балла

Итого – 12,5 баллов

### 10-4

По закону Гесса найдем энтальпию разложения пероксида водорода



$$Q = Q_{\text{обр.}}(\text{H}_2\text{O}) - Q_{\text{обр.}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 285,8 - 187,0 = 98,8 \text{ (кДж/моль)}.$$

Теплоемкость калориметра была одинаковой в эксперименте по разложению пероксида водорода и нагреванию калориметра резистора (потерей массы содержимого калориметра в ходе реакции за счет выделения кислорода можно пренебречь)

$$c = \frac{\Delta Q}{\Delta t}$$

Учитывая закон Джоуля-Ленца

$$Q = IUt, \text{ где}$$

t – время прохождения электрического тока (сек), U – напряжение, I – сила тока.

Можно записать равенство:

$$\frac{Q_1}{\Delta t_1} = \frac{IUt}{\Delta t_2}, \text{ где}$$

Q<sub>1</sub> – количество теплоты, выделившейся при разложении пероксида водорода,  
Δt<sub>1</sub> – изменение температуры калориметра при разложении пероксида водорода,  
Δt<sub>2</sub> – изменение температуры калориметра ПРИ пропускании электрического тока

Отсюда

$$Q_1 = \frac{\Delta t_1 IUt}{\Delta t_2} = \frac{15 \cdot 2 \cdot 10 \cdot 240}{10} = 7200 \text{ (Дж)}$$

Учитывая, что в калориметре первоначально находилось 0,1 моль пероксида водорода (1 моль/л · 0,1 л = 0,1 моль), при его разложении максимально может выделиться

$$98800 \text{ Дж/моль} \cdot 0,1 \text{ моль} = 9880 \text{ Дж}$$

Доля пероксида водорода, разложившегося через 15 минут от начала эксперимента составит

$$\frac{7200}{9880} = 0,728 (\approx 73\%)$$

### Критерии оценивания

- |  |              |
|--|--------------|
| 1. За уравнение реакции  | – 0,5 балла  |
| 2. За расчет теплового эффекта реакции                                   | - 2 балла    |
| 3. За нахождение теплоты, выделившейся при разложении пероксида водорода | - 8 баллов : |
| - использование формул для теплоемкости                                  | - 1 балл     |
| - использование закона Джоуля-Ленца                                      | - 1 балл     |
| - составление выражения, основанного на равенстве теплоемкостей          | - 2 балла    |
| - за расчет  | - 4 балла.   |
| 4. За нахождение максимальной теплоты                                    | - 1 балл     |
| 5. За нахождение доли разложившегося пероксида водорода                  | - 1 балл     |
| Итого : 12,5 баллов  |              |

### 10-5

1) При гидролизе карбида кальция наблюдается выделение ацетилена (вещество 1), которое вступает в реакцию Зелинского в классических условиях с образованием бензола (вещество 2). Ацетилен способен вступать в реакцию гидратации с образованием этаноля (уксусный альдегид, вещество 7). Альдегид содержит в себе атом углерода в промежуточной степени окисления и способен вступать в окислительно-восстановительные реакции, проявляя свойства восстановителя. Уксусный альдегид окисляется до уксусной кислоты (вещество 8). Использование хлористого тионила – классический способ получения хлорангидридов (вещество 9) из карбоновых кислот.

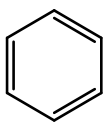
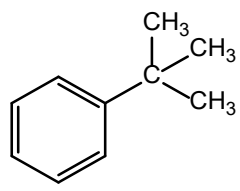
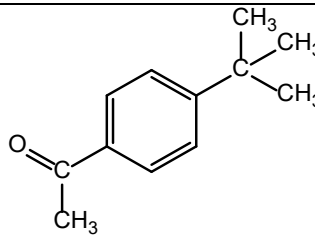
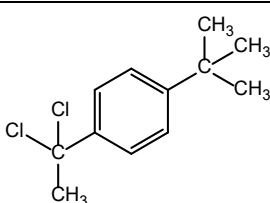
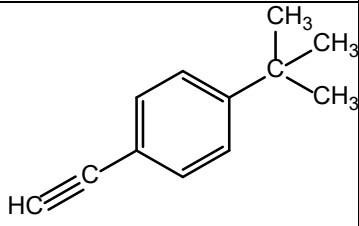
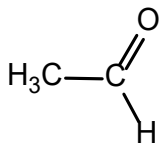
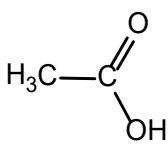
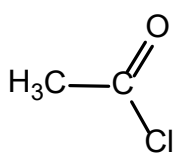
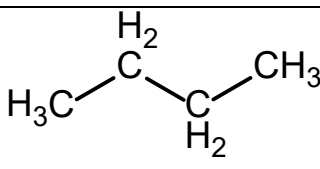
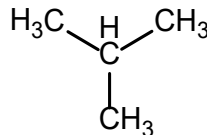
Брутто-формула вещества 10 намекает на сдваивание двух молекул ацетилена – образуется диацетилен. Диацетилен является непредельным соединением, которое может гидрироваться до более насыщенных (алкенов, алканов). Достаточно жесткие условия реакции и дальнейшая обработка соединения хлоридом алюминия позволяет установить структуру вещества 11 – н-бутан, который изомеризуется в изобутан (вещество 12).

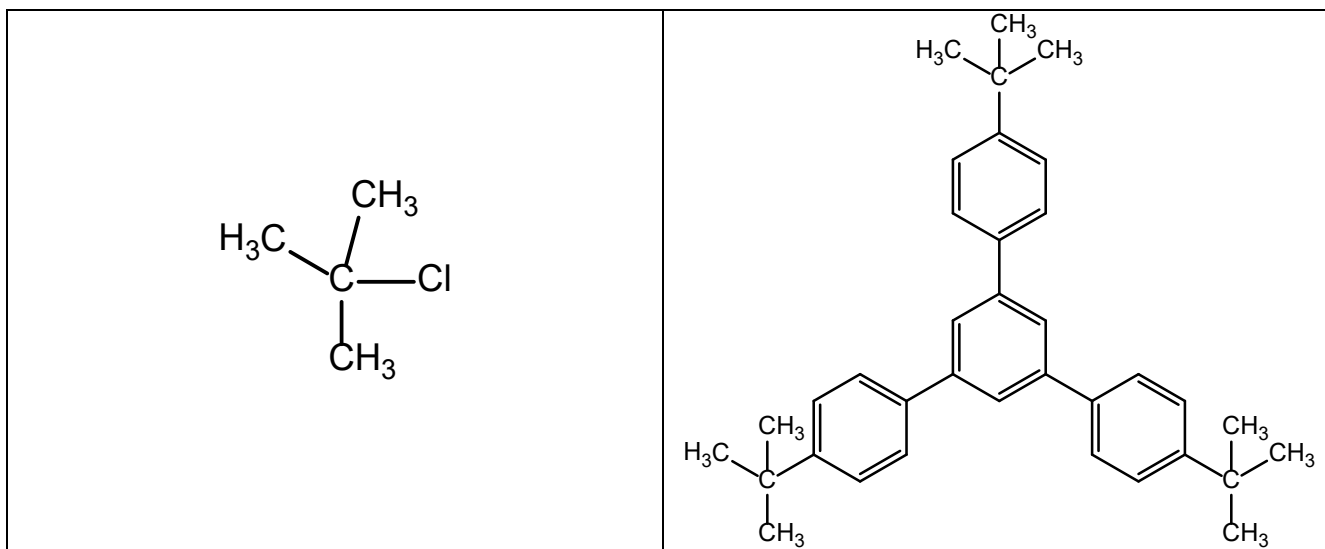
Радикальное бромирование алканов отличается повышенной селективностью. При бромировании наблюдается замещение с образованием наиболее устойчивого радикала. Бромирование изобутана приводит к образованию *трет*-бутилбромид, поскольку промежуточно образуется более устойчивый третичный радикал.

Обработка бензола *трет*-бутилбромидом в присутствии кислоты Льюиса ( $\text{AlCl}_3$ ) – пример реакции алкилирования по Фриделю-Крафтсу. *Трет*-бутил часто используют в качестве защитной группы благодаря достаточно большим размерам заместителя (стерические затруднения). При ацилировании *трет*-бутилбензола существует два положения для введения ацетильного фрагмента – орто- и пара-. Из-за стерических затруднений в орто-положении ацильный фрагмент оказывается в пара-положении по отношению к трет-бутилу.

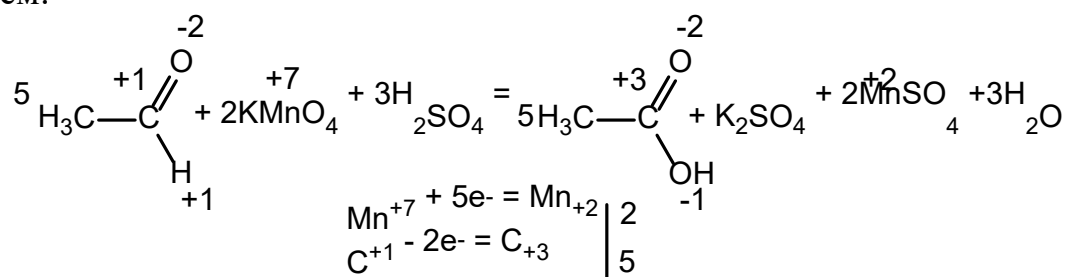
Одним из способов получения геминальных галогенидов является использование пентахлорида фосфора. Фосфор благодаря своему родству к кислороду превращается в оксихлорид фосфора (V). В условиях реакции отщепления галогеноводородов для соединения 5 возможен один вариант отщепления атомов водорода – от ближайшей метильной группы. При этом образуется ацетиленовый фрагмент в молекуле 6. Превращение вещества 6 в X – реакция Зелинского с катализатором, предложенным Реппе. В условии это соединение упоминается как «комплексное соединение никеля».

Таким образом, структуры веществ:

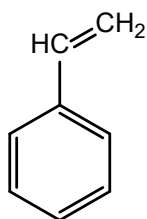
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
$\text{HC}\equiv\text{CH}$			
<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
			
<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$		
<b>13</b>		<b>X</b>	



2) Чтобы написать уравнение реакции, можно воспользоваться методом электронного баланса. Для этого нужно определить изменения степеней окисления атомов. Расставим степени окисления для атомов, у которых они постоянны – кислород (-2) и водород (+1). Связь «C-C» не вносит вклада в изменение степени окисления атома углерода. С учетом электронного баланса получаем:



3) Описание сферы применения молекулы **Y**, а также число молекул ацетилена для получения одной молекулы **Y**, позволяет установить формулу – C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>. Такой формуле соответствует винилбензол или стирол. На первом этапе ацетилен превращается в бензол, который затем может алкилироваться в условиях, предложенных Реппе:



**Критерии оценивания:**

- |   |              |
|---|--------------|
| 1) За структуры веществ 1-13 по 0,5 балла         | - 6,5 баллов |
| За структуру вещества <b>X</b>                    | - 2 балла    |
| 2) За уравнение реакции «7 → 8»                   | - 2 балла    |
| Если дана схема реакции или неверные коэффициенты | - 1балл      |
| 3) За структуру <b>Y</b>                          | -1 балл      |
| За тривиальное название <b>Y</b>                  | - 1балл      |
| Итого 12,5 баллов                                 |              |

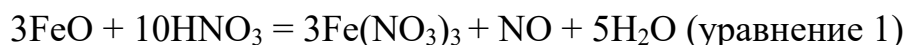
11 класс

Максимально 50 баллов.

Засчитываются решения 4 задач с максимальными баллами

11 -1

Напишем уравнения реакций:



Нитрат железа нестойкий и легко разлагается, вероятнее всего именно он дает оксид, а нитрат неизвестного металла не разлагается.

Выделившийся бесцветный газ – смесь оксида азота (II) и углекислого газа, суммарное количество газа

$$0,336/22,4 = 0.015 \text{ моль.}$$

Пусть  $x$  – масса оксида железа (II),  $y$  – молекулярная масса неизвестного металла. Тогда

$$n(\text{NO}) = 3n(\text{FeO}); n(\text{CO}_2) = n(\text{M}_2\text{CO}_3)$$

Выразим общее количество вещества газов через соответствующие массы и получим 1 уравнение системы.

Для составления второго уравнения системы выразим соотношение масс веществ в смеси после нагревания:

$$\begin{cases} \frac{x}{M_r(\text{FeO}) \cdot 3} + \frac{4.23 - x}{2y + M_r(\text{CO}_3^{2-})} = 0.015 \\ \frac{M_r(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{2M_r(\text{FeO})} x + (4.23 - x) \frac{2(y + M_r(\text{NO}_3^-))}{2y + M_r(\text{CO}_3^{2-})} = 4.95 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{x}{72 \cdot 3} + \frac{4.23 - x}{2y + 60} = 0.015 \\ \frac{160}{144} x + (4.23 - x) \frac{2y + 124}{2y + 60} = 4.95 \end{cases}$$

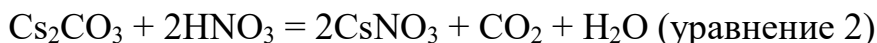
Решая эту систему уравнений, находим

$$x=1.296 \text{ г, } y = 133 \text{ г/моль,}$$

откуда находим, что неизвестный металл – цезий.

Решение других аналогичных систем для степеней окисления +2 и +3, а также разложения до нитрита не приводит к разумным ответам.

Таким образом, масса карбоната цезия равна  $4.23 - 1.296 = 2.934$  г, а массовая доля  $\omega = \frac{2.934}{4.23} = 0.6936$ , уравнение реакции карбоната цезия с азотной кислотой:



### **Критерии оценивания**

1. За определение металла (подтверждено расчетом) - 6 баллов
2. За расчет массовой доли карбоната металла - 3,5 балла
3. За уравнения реакций по 1 баллу - 3 балла

Итого: 12,5 баллов

### **11-2**

Обозначим  $M(\text{Me}) - x$ , тогда  $M(\text{MeSO}_4) = x + 96$  ;

$M(\text{MeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}) = x + 96 + 18n$ .

Массу безводной соли в насыщенном растворе при  $80^\circ\text{C}$  рассчитаем по пропорции

в 153,6 г раствора - 53,6 г соли

в 25,8 г -  $m^{80}(\text{MeSO}_4)$ . Отсюда  $m^{80}(\text{MeSO}_4) = 9,00$  г.

Масса насыщенного раствора после охлаждения

$m(\text{р-ра}) = 25,8 - 9,2 = 16,6$  г.

Масса безводной соли в этом растворе рассчитывается по пропорции:

В 123 г раствора - 23 г соли

В 16,6 г -  $m^{25}(\text{MeSO}_4)$ . Отсюда  $m^{25}(\text{MeSO}_4) = 3,10$ г.

Масса выпавшей в осадок безводной соли равна  $9,00 - 3,10 = 5,90$  г.

Поскольку в осадке  $n(\text{MeSO}_4) = n(\text{MeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ ,

составим уравнение:

$$\frac{5,90}{x + 96} = \frac{9,2}{x + 96 + 18n}, \text{ преобразуя получим}$$

$$32n = x + 96.$$

Подбором значений  $n$  получим

$n$	1,2	3	4	5
$M(\text{Me})$	< 0	0	32	64

Таким образом, металл - медь, формула кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

### **Критерии оценивания**

1. За нахождение массы безводной соли в растворе при  $80^\circ$  - 2 балла
2. За нахождение массы безводной соли в растворе при  $25^\circ$  - 3 балла

3. За нахождение массы кристаллогидрата - 2 балла  
4. За нахождение формулы кристаллогидрата - 5,5 баллов

Итого : 12,5 баллов

### 11-3

Найдем массу и количество вещества гидроксида кальция

$$m = \rho V \omega = 0,00185 \cdot 1000 \text{ см}^3 \cdot 1 \text{ г/см}^3 = 1,85 \text{ г}$$

$$n(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{m}{M} = \frac{1,85 \text{ г}}{74 \text{ г/моль}} = 0,025 \text{ моль}$$

В осадок выпадает 1,25 г карбоната кальция,

$$n(\text{CaCO}_3) = \frac{m}{M} = \frac{1,25 \text{ г}}{100 \text{ г/моль}} = 0,0125 \text{ моль}$$

Для заправки зажигалок применяются предельные углеводороды. При сжигании углеводорода образуются углекислый газ и вода. При пропускании  $\text{CO}_2$  через раствор гидроксида кальция выпадает осадок карбоната кальция:

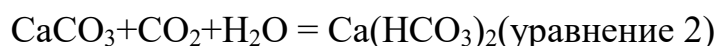


На образование 0,0125 моль  $\text{CaCO}_3$  тратится 0,0125 моль  $\text{CO}_2$ . Гидроксид кальция оказывается в избытке.

При сжигании 0,0125 моль углеводорода  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  образуется 0,0125 n моль  $\text{CO}_2$ . Следовательно, n = 1. Это метан  $\text{CH}_4$ .

Однако метан не применяется для заправки зажигалок! Критическая температура для метана составляет  $-82,6^\circ\text{C}$ . Это означает, что при температуре выше  $-82,6^\circ\text{C}$  метан не превращается в жидкость ни при каком давлении. В технике используют сжатый под высоким давлением (200-250 атм.) метан, либо применяют подачу метана по магистральным трубопроводам при давлении, близком к атмосферному. Для заправки зажигалок метан не подходит, поскольку заправка газом с высоким давлением не безопасна и сложна в реализации, а при низком давлении метан очень быстро заканчивается.

Рассмотрим другой вариант. Такую же массу осадка можно получить, пропуская больший объем углекислого газа. В этом случае сначала весь гидроксид кальция переходит в карбонат, а затем часть карбоната переходит в растворимый гидрокарбонат:



Решим задачу для этого случая.

Для полной нейтрализации 0,025 моль  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  требуется столько же молей  $\text{CO}_2$ , и при этом образуется 0,025 моль  $\text{CaCO}_3$ . По условию, осадка остается 0,0125 моля. В гидрокарбонат перешло 0,0125 моль карбоната, на что расходуется еще 0,0125 моль  $\text{CO}_2$ .

Общий расход углекислого газа составит

$$0,025 + 0,0125 = 0,0375 \text{ моль};$$



$$0,0125n = 0,0375, n = 3.$$

Следовательно, молекула алкана содержит три атома углерода. Это пропан  $C_3H_8$ . Пропан широко применяется для заправки зажигалок. Критическая температура для пропана составляет  $+97\text{ }^\circ\text{C}$  и он широко применяется для заправки зажигалок в сжиженном виде.

### Критерии оценивания

- |   |             |
|---|-------------|
| 1. За расчет количества вещества гидроксида кальция           | -1 балл     |
| 2. За уравнение реакции 1                                     | - 1 балл    |
| 3. За нахождение метана расчетным путем                       | - 2 балла   |
| 4. За обоснование, что метан не удовлетворяет условиям задачи | - 5 баллов  |
| 5. За уравнение реакции 2                                     | - 1 балл    |
| 6. За нахождение формулы пропана расчетным путем              | - 2,5 балла |

Итого : 12,5 баллов

### 11-4

1) Указанная в условии плотность газа наталкивает на предположение о том, что выделившийся газ – водород. Из воды водород способны выделять металлы. Предположим, что вещество X какой-то металл. Зная количество выделившегося водорода и массу навески металла, можно определить его атомную массу, а значит – определить металл.

Для нахождения количества вещества водорода воспользуемся уравнением Менделеева-Клапейрона:  $pV = \nu RT$ .

Для решения переведем объем из литров в кубические метры ( $0,2647\text{ л} = 2,647 \cdot 10^{-4}\text{ м}^3$ ), а температуру в градусы кельвина ( $25^\circ\text{C} = 298,15\text{K}$ )

Выразим количество вещества:

$$\nu = pV / RT = (101000 \cdot 2,647 \cdot 10^{-4}) / (8,314 \cdot 298,15) = 0,01078\text{ моль}$$

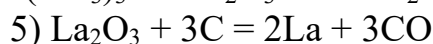
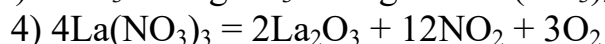
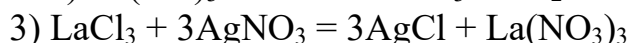
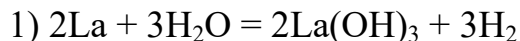
Составим возможные уравнения реакций взаимодействия металла с водой. Для удобства составим таблицу («перебирать» металлы будем до степени окисления металла +3, т.к. с ростом степени окисления увеличивается кислотный характер)

Уравнение реакции	$\nu(H_2)$ , моль	$\nu(X)$ , моль	$M(X)$ , г/моль
$2X + 2H_2O = 2XOH + H_2$	0,01078	0,01316	46,4 – такого металла нет
$X + 2H_2O = X(OH)_2 + H_2$	0,01078	0,01078	92,76 – похоже на Nb, однако ниобий не взаимодействует с водой при комнатной температуре и не подходит
$2X + 6H_2O = 2X(OH)_3 + 3H_2$	0,01078	0,00719	139,0 – это соответствует La по степени окисления и способности

			растворяться в воде.
--	--	--	----------------------

Таким образом, получаем, что был растворен металлический лантан. Действительно, простое вещество La во многом напоминает по своим химическим свойствам щелочно-земельные металлы.

2) Уравнения реакций:



### Критерии оценивания

- 1) За нахождение формулы вещества X - 7,5 баллов:  
- За расчет количества вещества водорода - 1,5 балла,  
- за предположение о растворении металла и составление схем реакций для «перебора» - 6 баллов
- 2) За уравнения реакций 1-5 по 1 баллу - 5 баллов

Итого: 12,5 баллов

### 11-5

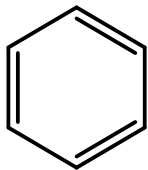
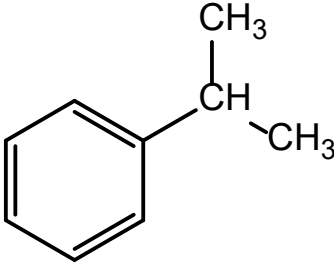
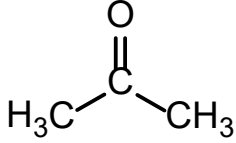
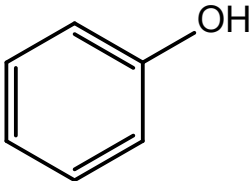
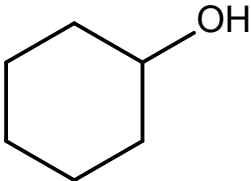
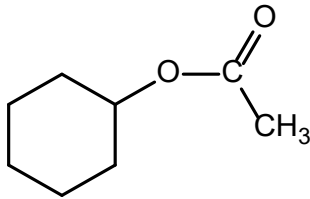
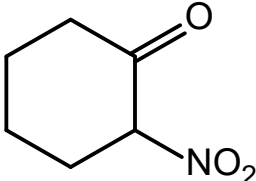
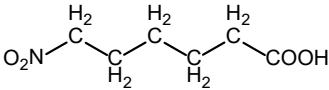
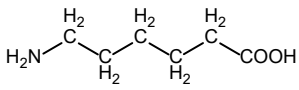
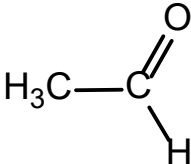
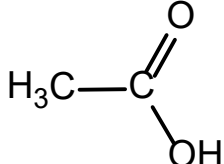
1) При гидролизе карбида кальция образуется ацетилен (1), который превращается в бензол (2) при пропускании над активированным углем при нагревании. Бензол способен алкилироваться не только алкилгалогенидами, но и алкенами в присутствии кислот Бренстеда, например, фосфорной кислоты. При этом образуется промежуточный наиболее стабильный карбокатион из молекулы алкена. Продуктом алкилирования бензола пропеном является кумол (3, *изо*-пропилбензол). Окисление *изо*-пропилбензола приводит к образованию гидропероксида кумола, гидролиз которого в кислой среде позволяет получать в промышленности фенол (5) и ацетон (4). В условии говорится о проявлении веществом 5 кислотных свойств, что позволяет отличить ацетон и фенол. В дальнейших превращениях задействован фенол.

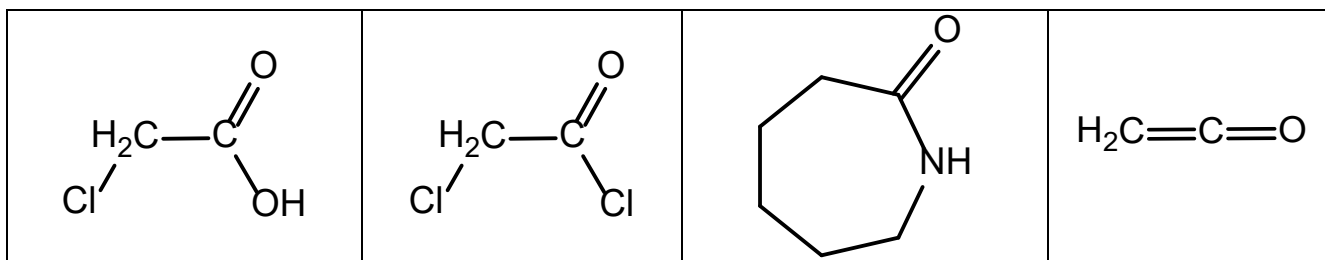
Ацетилен при гидратации образует ацетальдегид (11), который окисляется до уксусной кислоты (12). Пиролиз уксусной кислоты, или ее ангидрида, один из промышленных методов получения кетена (Y). Другим методом является дегалогенирование хлорангидрида хлоруксусной кислоты (14), который получен из хлоруксусной кислоты (13) действием хлористого тионила.

Кетен чрезвычайно активная молекула. При гидрировании фенола образуется циклогексанол (6), который присоединяется к молекуле кетена с образованием сложного эфира. Обработка азотной кислотой позволяет ввести нитро-группу в положение 2 циклогексанола, т.к. сложноэфирная группа проявляет свойства сильного акцептора. В то же время наблюдается гидролиз сложного эфира в кислой среде и окисление циклогексанола. Конечным продуктом является 2-нитроциклогексанон (8). В такой молекуле два акцепторных заместителя находятся рядом, что позволяет легко гидролизовать

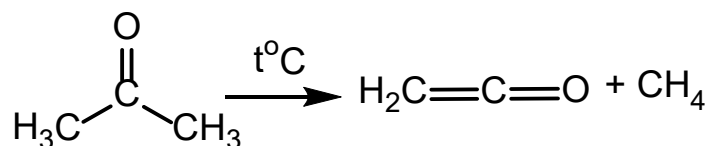
связь между ними. Подсказкой к гидролизу является сравнение брутто-формул веществ 8 и 9, которые отличаются ровно на молекулу воды. Дополнительно в условии сказано, что вещество 9 выделяет газ при взаимодействии с пищевой содой, следовательно, проявляет свойства кислоты. Продуктом гидролиза является 6-нитрогексановая кислота (9). Действие железом в серной кислоте приводит к образованию атомарного водорода, который проявляет восстановительные свойства. Описание в условии вещества 10 позволяет сделать вывод о наличии основной и кислотной функциональных групп в соединении. Таким образом, выделяющийся атомарный водород восстанавливает только нитро-группу, не затрагивая карбоксильную. Вещество 10 – 6-аминогексановая кислота. Нагревание аминокислот может приводить к образованию циклических амидов – ε-капролактам (X).

Таким образом, вещества на схеме:

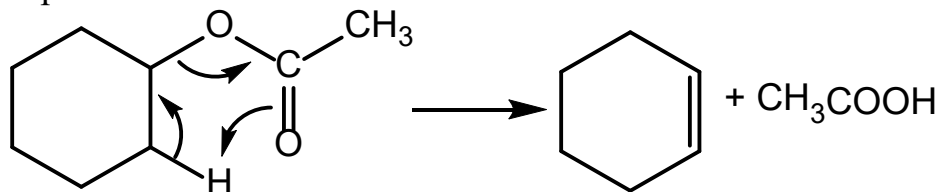
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
$\text{HC}\equiv\text{CH}$			
<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
			
<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
			
<b>13</b>	<b>14</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>



2) Пиролиз ацетона один из первых способов получения кетена. Для проведения этой реакции использовали специальные устройства – «кетеновые лампы», которые представляют собой сосуд с широкой нижней частью и высоким горлом. В нижнюю часть заливают ацетон, пары которого соприкасаются с раскаленной вольфрамовой проволокой в горле сосуда. При нагревании ацетон превращается в кетен и метан:



3) Интересным свойством сложных эфиров является возможность образование алкенов при нагревании. Реакция осуществляется как син-элиминирование, т.е. карбоксилат и протон отщепляются с одной и той же стороны. При этом образуется карбоновая кислота и алкен:



**Критерии оценивания:**

- |  |              |
|--|--------------|
| 1) За структуры веществ 1-14 и Упо 0,5 балла               | - 7,5 баллов |
| За структуру вещества X                                    | -2балла      |
| 2) Уравнение пиролиза ацетона                              | - 1балл      |
| 3) За образование циклогексена при пиролизе сложного эфира | - 2балла     |
| Итого:12,5 баллов  |              |