

КРИТЕРИИ И МЕТОДИКА ОЦЕНИВАНИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ
ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ РЕГИОНАЛЬНОГО ЭТАПА ПО ХИМИИ С
УКАЗАНИЕМ МАКСИМАЛЬНО ВОЗМОЖНОГО КОЛИЧЕСТВА БАЛЛОВ ЗА
КАЖДОЕ ЗАДАНИЕ И ОБЩЕГО КОЛИЧЕСТВА МАКСИМАЛЬНО
ВОЗМОЖНЫХ БАЛЛОВ ПО ИТОГАМ ВЫПОЛНЕНИЯ ВСЕХ ЗАДАНИЙ

ДЛЯ ЖЮРИ

2015–2016

Оглавление

Оглавление.....	2
Пояснительная записка.....	3
Девятый класс.....	4
Решение задачи 9-1 (автор: Ильин М. А.)	4
Решение Задачи 9-2 (автор: Лебедева О.К.).....	6
Решение Задачи 9-3 (авторы: Медведев И. Н., Долженко В. Д.).....	8
Решение Задачи 9-4 (авторы: Дроздов А. А., Андреев М. Н.)	10
Решение Задачи 9-5 (автор: Еремин В. В.).....	11
Десятый класс	13
Решение Задачи 10-1 (автор: Белоусов Ю. А.)	13
Решение Задачи 10-2 (авторы: Медведев И. Н., Долженко В. Д.).....	15
Решение Задачи 10-3 (авторы Гулевич Д. Г., Емельянов В.А.)	19
Решение Задачи 10-4 (авторы: Андреев П. А., Трушков И. В.).....	21
Решение Задачи 10-5 (автор: Ерёмин В. В.).....	23
Одиннадцатый класс	25
Решение Задачи 11-1 (авторы: Сапарбаев Э. С., Емельянов В. А.)	25
Решение Задачи 11-2 (автор: Беззубов С. И.).....	26
Решение Задачи 11-4(автор: Седов И. А.):	30
Решение Задачи 11-4(авторы: Сальников О. Г., Ильин М. А.)	31
Решение Задачи 11-5 (автор: Каргов С. И.).....	34
Девятый класс.....	37
Десятый класс	40
Одиннадцатый класс	42

Пояснительная записка

В задание теоретического тура входит 5 задач, каждая из которых максимально оценивается в 20 баллов, то есть за выполнение всех задач теоретического тура можно получить максимум 100 баллов. Выполнение практического тура максимально оценивается в 30 баллов. Максимальное количество баллов, которое может получить участник за оба тура, составляет 130 баллов.

Девятый класс

Решение Задачи 9-1 (автор: Ильин М. А.)

1. Обозначим состав хлорида **A** в виде XCl_n , а атомную массу металла **X** – x а. е. м. Тогда:

$$\omega(\text{Cl}) = \frac{35,45n}{x + 35,45n} = 0,7975 \Rightarrow 35,45n = 0,7975x + 28,27n \Rightarrow 0,7975x = 7,18n \Rightarrow x = 9,00n.$$

Перебирая целочисленные значения n от 1 до 8, приходим к единственному разумному варианту **X** – Al, а **A** – AlCl_3 ($M = 133,4$ г/моль). Учитывая, что стехиометрический состав хлорида **E** – YCl_3 , находим атомную массу металла **Y**:

$$(133,4 \cdot 1,187) - (35,45 \cdot 3) = 158,3 - 106,4 = 51,9 \text{ а. е. м.}$$

Таким образом, **Y** – Cr.

2. При взаимодействии избытка концентрированного раствора щёлочи с хлоридом алюминия в зависимости от pH возможно образование гидроксокомплексов различного состава (реакция 2). Гидроксоалюминаты устойчивы лишь в водных растворах, при упаривании их водных растворов и последующем прокаливании (800°C) происходит образование метаалюминатов (реакция 3). При пропускании избытка углекислого газа через раствор гидроксоалюминатов выпадает студенистый осадок гидроксида алюминия переменного состава (реакция 4), который также образуется при добавлении избытка водного раствора аммиака к раствору хлорида алюминия. При взаимодействии гидроксида алюминия с плавиковой кислотой в присутствии фторида натрия образуется соединение, содержащее устойчивый гексафтороалюминат-ион (реакция 5).

При добавлении водного раствора сульфида натрия к раствору хлорида хрома происходит необратимый гидролиз, в результате чего образуется осадок гидроксида хрома (III) (реакция 8). При добавлении избытка раствора соляной кислоты и металлического хрома в инертной атмосфере образуется раствор хлорида хрома (II) (реакция 9). Концентрированный раствор пероксида водорода в щелочной среде (KOH) приводит к окислению Cr(III), в результате чего образуется хромат калия (реакция 10). Хромат-ионы устойчивы лишь в нейтральной и щелочной среде, при подкислении раствором сильной минеральной кислоты (H_2SO_4 разб.) они довольно быстро превращаются в дихромат-ионы (реакция 11), которые в кислой среде проявляют довольно сильные окислительные свойства (реакция 12). Таким образом, формулы соединений **A–K**:

A – AlCl_3 ;

E – CrCl_3 ;

B – $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ ($\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$);

Ж – $\text{Cr}(\text{OH})_3$;

B – NaAlO_2 ;

З – CrCl_2 ;

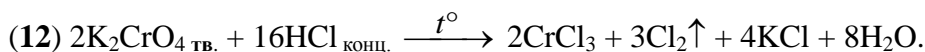
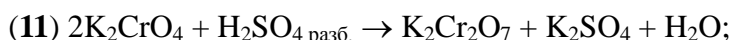
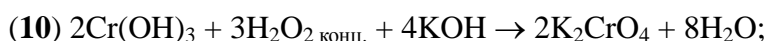
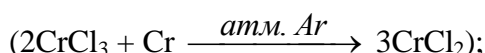
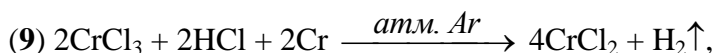
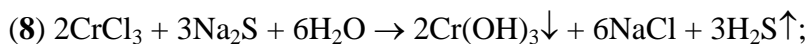
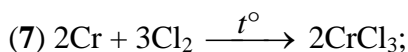
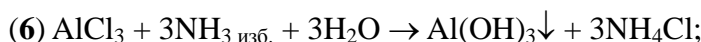
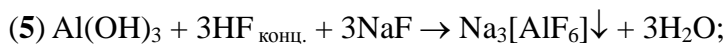
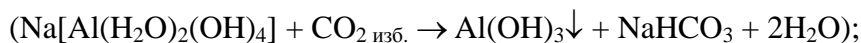
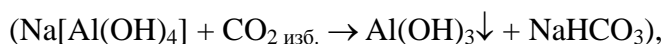
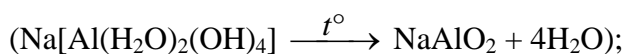
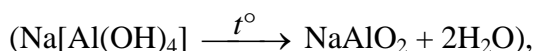
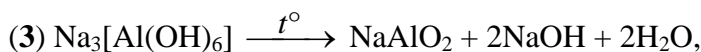
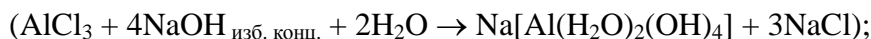
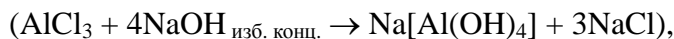
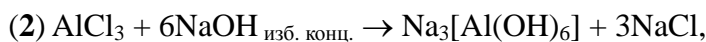
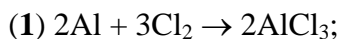
Г – $\text{Al}(\text{OH})_3$;

И – K_2CrO_4 ;

Д – $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$;

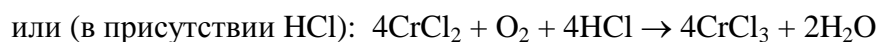
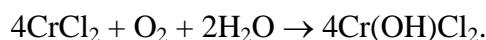
К – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Уравнения реакций (1–12):



3. Тривиальное (оно же минералогическое) название соединения Д – **криолит**. Для получения алюминия используется смесь Al_2O_3 (~10–15 %) и $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (~85–90 %). Криолит позволяет **существенно понизить температуру проведения электролиза** ($t_{\text{пл.}}(\text{Al}_2\text{O}_3) \sim 2053^\circ\text{C}$!), а также **значительно увеличить электропроводность расплава**.

4. Водный раствор хлорида хрома (II) будет быстро окисляться кислородом воздуха до соединений Cr(III):



Система оценивания:

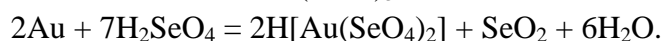
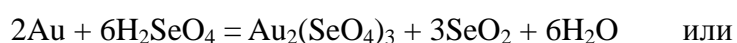
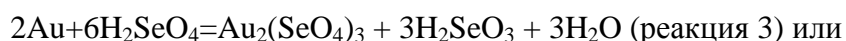
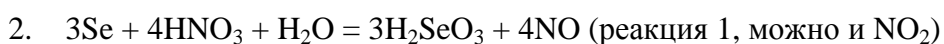
- | | |
|--|-----------|
| 1. Металлы <i>X</i> и <i>Y</i> (с расчётами; без расчётов – 0,5 балла) | 1 балл |
| 2. Формулы соединений <i>A–K</i> по 0,5 балла;
Уравнения реакций <i>1–12</i> по 1 баллу | 17 баллов |
| 3. Тривиальное (минералогическое) название <i>D</i> – 0,5 балла;
Добавление <i>D</i> (любой из вариантов в решении) – 0,5 балла | 1 балл |
| 4. Уравнение реакции окисления раствора <i>З</i> на воздухе | 1 балл |
| ИТОГО: 20 баллов | |

Решение Задачи 9-2 (автор: Лебедева О.К.)

1. Из условия задачи видно, что элемент **X** может образовывать по меньшей мере две кислоты, одна из которых очень сильный окислитель. **Кислота 1** получается при действии азотной кислоты на простое вещество. Значит, элемент **X** – неметалл, расположенный в главных подгруппах 6–7 групп. Неметаллы главных подгрупп 4–5 группы могут образовывать несколько кислот. Сильным окислителем, способным растворять золото, может быть только азотная кислота в смеси с соляной (царская водка), но в условии сказано, что в реакции не образуются газообразные продукты. Галогены в природе в виде простых веществ не встречаются, значит, речь может идти только об элементе 6 группы главной подгруппы.

В природе часты минералы, содержащие серу и сера встречается в самородном виде. У элементов 6 группы могут быть кислоты состава H_2EO_3 и H_2EO_4 . ($E = S, Se, Te, Po$).

Элемент **Y** – **сера**. Элемент **X** может быть селен, теллур или полоний. По процентному составу **кислоты 1** H_2EO_3 элемент **X** – **селен** (Se). ($\omega = M(Se)/M(H_2SeO_3) = 79/129 = 61.2\%$). Тогда **кислота 1** – H_2SeO_3 а **кислота 2** – H_2SeO_4 .



3. Селен от Селены греческой богини луны.

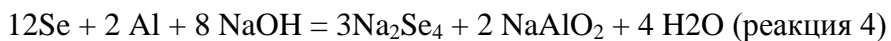
4. Установим состав соединения **Б**. Исходя из того, что оно бинарное и включает селен, можно предположить, что это соединение с водородом, алюминием, натрием или

оксид. По процентному содержанию селена с учётом того, что в состав входят цепочки Se_4 можно исключить соединения с водородом и кислородом. Значит, это алюминий или натрий.

Рассмотрим соединение с натрием:

$$\text{Na}_x\text{Se}_y \quad x : y = (12.6 / 23) : (87.3 / 79) = 0.55 : 1.1 = 1 : 2.$$

Простейшая формула NaSe_2 . Т. к. соединение содержит цепочки Se_4 , то формула $\text{B} = \text{Na}_2\text{Se}_4$. Для алюминия нет веществ, удовлетворяющих условию.



Система оценивания:

- | | |
|--|----------|
| 1. Установление элементов X, Y по 2 балла, | 4 балла |
| 2. Установление формулы кислоты 1 и 2 по 1.5 балла | 3 балла |
| 3. Уравнения реакции 1–3 по 2 балла | 6 баллов |
| 4. Ответ на вопрос 3 | 1 балл |
| 5. Установление формулы вещества Б | 4 балла |
| 6. Уравнение реакции 4 | 2 балла |

ИТОГО: 20 баллов

Решение Задачи 9-3 (авторы: Медведев И. Н., Долженко В. Д.)

1) После первых двух опытов нетронутым осталось вещество **A** массой 0,6005 г. Далее его сожгли и получили газообразный оксид **E**, количество которого равно $1,12 / 22,4 = 0,05$ моль. Пусть он содержит два атома **A** в молекуле, тогда количество **A** равно 0,1 моль и

$$M(A) = 0,6005 : 0,1 = 6 \text{ г/моль},$$

то есть близко к литию. Но литий газообразных оксидов не образует (к тому же, он растворился бы в предыдущих опытах).

Значит, в молекуле **E** один атом **A**. Тогда количество **A** равно 0,05 моль и

$$M(A) = 0,6005 : 0,05 = 12 \text{ г/моль}.$$

Тогда это углерод и углекислый газ. Итак, **A** – это C, **E** – это CO₂.

Значит, в задаче идёт речь об элементах подгруппы углерода.

Раствор 1 не содержит **A** и **B**, значит в нём содержится только нитрат элемента **B** (так как раствор получен растворением **B** в азотной кислоте). Причём азотная кислота в такой концентрации окисляет элементы группы углерода только до степени окисления +2. В **опыте 4** этот нитрат выделили из раствора и растворили в воде. После этого с помощью сульфида калия был осаждён, вероятно, сульфид. Тогда **З** имеет формулу **BS** (степень окисления равна +2). Если атомная масса **B** равна x , то массовая доля **B** в соединении **З** равна

$$\omega_1 = \frac{x}{x + 32};$$

а поскольку масса **З** равна 3,5890 г, то масса простого вещества **B** равна

$$m_1 = \omega_1 \cdot 3,5890 = \frac{3,5890x}{x + 32}.$$

Оставшиеся элементы подгруппы углерода при растворении в концентрированной щёлочи окисляются до соединений со степенью окисления +4. Значит, при добавлении кислоты в **опыте 5** выпадает гидратированный оксид вида $\text{BO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Он при прокаливании даст оксид BO_2 (он же вещество **И**). Пусть молярная масса **B** равна y . Тогда, аналогично предыдущим рассуждениям, исходя из того, что масса **И** равна 2,1030 г, масса **B** равна

$$m_2 = \omega_2 \cdot 2,1030 = \frac{2,1030y}{y + 32}.$$

Так как масса исходной смеси равна 4,6915 г, а масса углерода равна 0,6005 г, то

$$m_1 + m_2 = 4,6915 - 0,6005 = 4,0910$$

$$\frac{3,5890x}{x + 32} + \frac{2,1030y}{y + 32} = 4,0910$$

$$x = \frac{4189,184 + 63,616y}{1,601y - 16,064}$$

Рассмотрим все возможные варианты:

Если **Б** – это свинец, то $y = 207,2$, тогда $x = 55$, то есть марганец. Но он находится не в группе углерода.

Если **Б** – это олово, то $y = 118,71$, тогда $x = 67,5$, то есть между галлием и цинком. Но ни тот, ни другой не располагаются в группе углерода.

Если **Б** – это германий, то $y = 72,61$, тогда $x = 88$, то есть стронций. Он тоже не в группе углерода.

Если **Б** – это кремний, то $y = 28,09$, тогда $x = 207$, то есть свинец.

Число рассматриваемых вариантов можно сократить, если знать, что в щёлочи растворяются только кремний и олово, а чёрный сульфид образует свинец.

Значит, **Б** – это Si, **В** – это Pb, **И** – это SiO₂, **З** – это PbS.

Газ **Г** – один из оксидов азота, которые обычно выделяются при реакциях металлов с азотной кислотой. Молярная масса **Г** при этом равна $14,88 \cdot 2,02 = 30$ г/моль. Из всех оксидов азота такую молярную массу имеет только NO. **Г** – это NO.

При реакции кремния с концентрированной щёлочью образуется водород. Значит, газ **Д** – это H₂.

Ж кристаллизовалось из раствора, полученного пропусканием через щёлочь углекислого газа. Значит, это карбонат натрия. Но массовая доля кислорода в **Ж** равна 72,68 % (в безводном карбонате – 45,28 %). Значит, это кристаллогидрат вида Na₂CO₃·nH₂O. Массовую долю кислорода в нём можно выразить:

$$\omega(O) = \frac{48 + 16n}{106 + 18n} = 0,7268. \text{ Значит } n = 10,0$$

Значит, **Ж** – это Na₂CO₃·10H₂O.

2) Уравнения реакций

1. $3 \text{Pb} + 8 \text{HNO}_3 = 3 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NO} \uparrow + 4 \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{Si} + 2 \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2 \text{H}_2$
3. $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$
4. $\text{CO}_2 + 2 \text{NaOH} + 9 \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
5. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{S} = 2 \text{KNO}_3 + \text{PbS} \downarrow$
6. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2 \text{HCl} + (n-1) \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O} \downarrow + 2 \text{NaCl}$
7. $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + n \text{H}_2\text{O}$

3) Массы углерода и свинца рассчитаны ранее. Теперь довольно легко найти массовые

доли веществ в исходной смеси:

$$\omega(C) = \frac{0,6005}{4,6915} = 0,1280 = 12,80\%$$

$$\omega(Pb) = \frac{3,1080}{4,6915} = 0,6625 = 66,25\%$$

$$\omega(Si) = 100\% - 12,80\% - 66,25\% = 20,95\%$$

Количество выделенного из раствора гидрата карбоната натрия:

$$\nu(Na_2CO_3 \cdot 10H_2O) = \frac{8,5637}{286,17} = 0,030 \text{ моль}$$

Т. к. на 1 формульную единицу $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ приходится 1 моль углерода, максимальное количество $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ равно исходному количеству моль углерода, т. е. 0,05 моль.

$$\text{Выход } \eta = \frac{\nu}{\nu_{\text{теор}}} = \frac{0,03}{0,05} = 0,6 = 60\%$$

Система оценивания:

1. Определение веществ А – И по 0,5 балла

Расчёты NO , CO_2 , PbS , SiO_2 , $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ по 1 баллу

9,5 баллов

2. Уравнения реакций по 1 баллу

7 баллов

3. Расчёт массовых долей веществ в исходной смеси – 2,5 балла

3,5 балла

(верные массовые доли для любых 2-х по 1 баллу, третий – 0,5 балла)

Расчёт выхода $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ – 1 балл

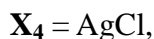
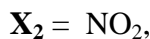
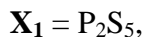
ИТОГО: 20 баллов

Решение Задачи 9-4 (авторы: Дроздов А. А., Андреев М. Н.)

Бурый газ, выделяющийся при реакции неизвестного вещества с концентрированной азотной кислотой – это оксид азота (IV) NO_2 . Осадок X_3 , образующийся при действии раствора хлорида бария на азотнокислый раствор, полученный при растворении X_1 , это сульфат бария $BaSO_4$, нерастворимый в кислотах (фосфат бария в этих условиях не образуется, т. к. в растворе кислая среда из-за большого избытка азотной кислоты). Осадок X_4 , полученный при добавлении нитрата серебра, это хлорид серебра $AgCl$. Жёлтый осадок X_5 , образующийся при осторожном добавлении щёлочи, может представлять собой оксид ртути HgO или фосфат серебра Ag_3PO_4 . Массовое отношение $X_3 : X_5 = 1,074$ для $BaSO_4 : HgO$, что не соответствует приведённому в условии. В случае фосфата серебра мольное

отношение $\text{Ag}_3\text{PO}_4 : \text{BaSO}_4 = 419 \cdot 1,39 : 233 = 1 : 2,5$, то есть $2\text{Ag}_3\text{PO}_4 : 5\text{BaSO}_4$, что соответствует соотношению элементов $\text{P} : \text{S} = 2 : 5$ и формуле $\text{X}_1 \text{P}_2\text{S}_5$.

Итак,



2) Уравнения реакций:

1. $\text{P}_2\text{S}_5 + 40\text{HNO}_3 = 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}_2\text{SO}_4 + 40\text{NO}_2 + 12\text{H}_2\text{O};$
2. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{HCl};$
3. $\text{AgNO}_3(\text{изб}) + \text{HCl} = \text{AgCl} \downarrow + \text{HNO}_3;$
4. $\text{HNO}_3 + \text{NaOH} = \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O};$
5. $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{NaOH} + 3\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow + 3\text{NaNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}.$

Система оценивания:

- | | |
|---|------------------|
| 1. Определение веществ $\text{X}_1 - \text{X}_5$ по 2 балла | 10 баллов |
| 2. Уравнения реакций по 2 балла | 10 баллов |
| ИТОГО: 20 баллов | |

Решение Задачи 9-5 (автор: Ерёмин В. В.)

1. Найдём молярную массу смеси.

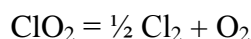
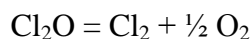
$$M = \frac{pRT}{P} = \frac{0,968 \cdot 8,314 \cdot 288}{30} = 77,3 \text{ г/моль}$$

Оба газа поглощаются щёлочью, поэтому логично предположить, что это – кислотные оксиды, поэтому один из двух элементов – кислород.

Один из газов имеет молярную массу больше, чем 77,3 г/моль, и представляет собой кислотный оксид. Можно предположить Cl_2O , тогда второй газообразный оксид – ClO_2 . Из условия $N(\text{Cl}) = N(\text{O})$ находим, что $N(\text{Cl}_2\text{O}) = N(\text{ClO}_2)$, т. е. газ представляет собой эквимольную смесь Cl_2O и ClO_2 . Проверяем:

$$M_{\text{ср}}(\text{Cl}_2\text{O}, \text{ClO}_2) = 0,5M(\text{Cl}_2\text{O}) + 0,5M(\text{ClO}_2) = 77,25 \text{ г/моль} - \text{подходит.}$$

2. а) При освещении давление увеличивается в 1,5 раза. Это соответствует полному разложению обоих оксидов на простые вещества:



В результате разложения образуется эквимольная смесь Cl_2 и O_2 . При добавлении щёлочи весь хлор поглощается, окраска исчезает, и давление уменьшается в 2 раза:



(газ – холодный, поэтому образуется гипохлорит).

б) При нагревании давление меняется как вследствие увеличения температуры, так и за счёт химической реакции. Пересчитаем давление на исходную температуру 15 °С:

$$39.5 \text{ кПа} \cdot 288 \text{ К} / 303 \text{ К} = 37.5 \text{ кПа}.$$

Это означает, что за счёт химической реакции оно увеличилось на $\frac{1}{4}$ по сравнению с первоначальным. Следовательно, при 30 °С разложился только один из двух оксидов. Какой именно? Допустим, исходная смесь содержала по x моль Cl_2O и ClO_2 , всего $2x$ моль. После нагревания общее количество вещества увеличилось на $\frac{1}{4}$ и составило $2.5x$ моль, а после добавления щёлочи осталось всего $0.5x$ моль газа (давление уменьшилось в 5 раз). И хлор, и неразложившийся оксид хлора поглощаются раствором щёлочи, следовательно остался кислород O_2 . В таком количестве ($0.5x$ моль) он образуется при разложении Cl_2O :



Реакции со щёлочью:



(в этом случае можно принимать и образование KClO_3 , так как температура более высокая),



Ответы.

1. По 50 % Cl_2O и ClO_2 .
2. а) При освещении оба оксида разложились на простые вещества.
б) При нагревании разложился только Cl_2O .

Система оценивания:

- | | |
|---|----------|
| 1. Расчёт молярной массы газа | 2 балла |
| Определение формул газов | 2 балла |
| Определение соотношения
(по молярной массе или по мольной доле) | 2 балла |
| 2. 4 Уравнения реакций по 2 балла
(2 реакции разложения, реакции Cl_2 и ClO_2 со щёлочью)
если продукты правильные, но реакция не уравнена – 1 балл за каждую реакцию | 8 баллов |
| Объяснение эксперимента с освещением, с расчётами
(идея полного разложения без расчётов – 1 балл) | 2 балла |
| Объяснение эксперимента с нагреванием
Из них
за идею разложения только одного из оксидов – 1 балл
за пересчёт давления к исходной температуре – 1 балл | 4 балла |

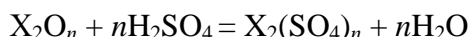
ИТОГО: 20 баллов

Десятый класс

Решение Задачи 10-1 (автор: Белоусов Ю. А.)

1. Газ **Б** с плотностью по гелию 16 имеет молярную массу 64 г/моль, что соответствует оксиду серы (IV). Можно предположить, что минерал – сульфид неизвестного металла **X**, а **В** – оксид того же металла. Поскольку при обжиге образуются эквимольные количества продуктов, можно заключить, что состав минерала **XS**.

При растворении оксида **В** в серной кислоте образуется сульфат **X**. Проверим это предположение:



$$\omega(X) = \frac{2M(X)}{2M(X) + n \cdot M(SO_4^{2-})} \Rightarrow M(X) = \frac{\omega(X) \cdot \frac{n}{2} \cdot M(SO_4^{2-})}{1 - \omega(X)}$$

$$M(X) = M(SO_4^{2-}) \cdot n/2 \cdot \omega(X) / (1 - \omega(X)) = 96 \cdot n/2 \cdot (1 - 0.2089)$$

При $n = 1$ $M(X) = 12,68$ г/моль (нет соответствия)

При $n = 2$ $M(X) = 25,35$ г/моль (нет соответствия)

При $n = 3$ $M(X) = 38,03$ г/моль (нет соответствия),

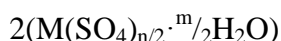
При $n = 4$ $M(X) = 50,70$ г/моль (V, но из водного раствора выделяется VO_2SO_4).

Таким образом, сульфат состава $X_2(SO_4)_n$ не подходит. При упаривании водного раствора может образоваться кристаллогидрат сульфата **X**: $X_2(SO_4)_n \cdot mH_2O$. В данном случае придётся перебирать все возможные значения n и m .

$$\omega(X) = \frac{2M(X)}{2M(X) + n \cdot M(SO_4^{2-}) + m \cdot M(H_2O)} \Rightarrow M(X) = \frac{\omega(X) \cdot \frac{n \cdot M(SO_4^{2-}) + m \cdot M(H_2O)}{2}}{1 - \omega(X)}$$



$n \quad m$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	15,05	17,43	19,80	22,18(Na)	24,56	26,93	29,31	31,69	34,06
3	40,40	42,78	45,15(Sc)	47,53	49,91	52,28	54,66	57,04	59,41



$m \quad n$	2	4	6	8	10	12	14	16
2	30,10	34,86	39,61(Ca)	44,36	49,12	53,87	58,62(Co, Ni)	63,38(Cu)
4	55,45(Mn)	60,21	64,96	69,71(Ga)	74,47	79,22	83,97	88,73

Этот способ не оптимален, т. к. требует много расчётов, но не даёт однозначный ответ в силу большого числа возможных вариантов, для рассмотрения которых необходимо привлечение дополнительных данных. Разумнее сначала выбрать круг возможных металлов на основании дополнительных данных, а затем проводить для них расчёт.

Рассмотрим свойства описываемых соединений. Зелёный цвет кристаллогидрата сульфата можно ожидать для солей ванадия (III), хрома (III), и никеля (II). Добавление к раствору сульфата щёлочи должно приводить к образованию осадка гидроксида металла, а при его растворении в аммиаке образуется комплекс фиолетового цвета, что характерно для меди (II) и никеля (II).

Из предыдущей таблицы видно, что из упомянутых металлов условию соответствуют $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Последний не существует, т. к. сульфат меди кристаллизуется с 5 молекулами воды ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, медный купорос) и имеет голубую окраску.

Таким образом, **А** – сульфид никеля NiS , **Б** – оксид серы SO_2 , **В** – оксид никеля NiO , **Г** – гептагидрат сульфата никеля, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Осадок **Д** – гидроксид никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Молярная масса галогена в галогениде калия KHal (вещество **З**) может быть вычислена:

$$\omega(\text{Hal}) = \frac{M(\text{Hal})}{M(\text{Hal}) + M(\text{K})} \Rightarrow M(\text{Hal}) = \frac{\omega(\text{Hal}) \cdot M(\text{K})}{1 - \omega(\text{Hal})} = \frac{0,6714 \cdot 39,0983}{1 - 0,6714} \approx 79,9$$

Вещество **З** – это бромид калия KBr .

Установим формулу вещества **Ж**. По условиям его получения в результате взаимодействия образующегося в реакции 4 комплексного катиона **Е** с бромидом калия, можно заключить, что формула **Ж** $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]\text{Br}_2$. Определим n :

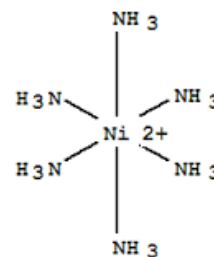
$$\omega(\text{Ni}) = \frac{M(\text{Ni})}{M(\text{Ni}) + n \cdot M(\text{NH}_3) + 2 \cdot M(\text{Br})} \Rightarrow n = \frac{(1 - \omega(\text{Ni})) \cdot M(\text{Ni})}{\omega(\text{Ni}) \cdot M(\text{NH}_3)} - \frac{2 \cdot M(\text{Br})}{M(\text{NH}_3)} =$$

$$= \frac{(1 - 0,1830) \cdot 58,6934}{0,1830 \cdot 17,031} - \frac{2 \cdot 79,904}{17,031} \approx 6$$

Значит вещество **Ж** – $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$. **Е** – катион аминокомплекса $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Бинарное соединение **И**, получаемое при разложении **Ж** – это бромид никеля NiBr_2 .

2. Уравнения реакций:

1. $\text{NiS} + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{NiO} + \text{SO}_2$;
2. $\text{NiO} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;
3. $\text{NiSO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$;
4. $\text{Ni}(\text{OH})_2 + 6\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2\text{OH}^-$ или
 $\text{Ni}(\text{OH})_2 + 6\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$;
5. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2\text{Br}^- \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ или
 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2 + 2\text{KBr} \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2 + 2\text{KOH}$;
6. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2 \rightarrow \text{NiBr}_2 + 6\text{NH}_3$.



Строение катиона гексаамминникеля – октаэдр, что следует из состава.

Система оценивания

1	Определение элемента X	1.5 балла
	Определение соединений A–И (по 0.5 за вещество)	4.5 балла
	Расчёт состава Б, Г, Ж, З (по 1 б за в-во).	4 балла
2	Уравнения реакций (6 реакций по 1,5 б)	9 баллов
3	Строение катиона E	1 балл
ИТОГО:		20 баллов

Решение Задачи 10-2 (авторы: Медведев И. Н., Долженко В. Д.)

1) В опыте 1 одно из трёх простых веществ **В** не растворилось в щёлочи.

В опыте 2 получен раствор нитрата **В** с непрореагировавшим избытком азотной кислоты (раствор 2). После упаривания раствора (опыт 3) удалили избыток азотной кислоты, твёрдый остаток растворили в воде при этом в растворе содержится только нитрат. Из него при реакции с сульфидом калия выпадает чёрный осадок **Е**, вероятно, сульфида **В**. Пусть **Е** имеет формулу B_2S_n . Тогда, исходя из того, что нам известны массы исходного **В** (0,5180 г) и получившегося **Е** (0,5982 г), можно определить массовую долю **В** в сульфиде:

$$\omega = \frac{0,5180}{0,5982} = 0,8659 = \frac{2M(B)}{2M(B) + 32n}$$

Значит $M(B) = 103,3 \cdot n$, где n принимает целые значения. Тогда для различных n получаем варианты:

$n = 1$. $M(B) = 103,3$ – близко к родию, но в условиях реакции образование сульфида Rh(I) невозможно.

$n = 2$. $M(B) = 206,6$ – близко к свинцу. Свинец имеет чёрный нерастворимый сульфид PbS.

$n = 3$ и выше – $M(B)$ больше 300, таких элементов нет.

Значит, **В** – **Pb**, **Е** – **PbS**. Свинец находится в 14 группе. В силу того, что углерод нерастворим в щёлочи, возможные кандидаты на оставшиеся простые вещества – это кремний, германий и олово.

В опыте 4 при нейтрализации образуется смесь гидратированных оксидов, один из которых по условию задачи растворяется в концентрированной соляной кислоте. Прокаливание оставшегося гидратированного оксида должно приводить к обезвоживанию и образованию оксида вида AO_2 . Его масса равна 0,1803 г, значит $m(A) = \frac{M}{M + 32} \cdot 0,1803$ М – молярная масса А.

В **опыте 5** описано получение сульфида **Б**. Его масса равна 0,1828 г. Значит, $m(\text{Б}) = \frac{X}{X + 64} \cdot 0,1828$, где X – молярная масса **Б**. Нам также известна общая масса **А** и **Б** в исходной навеске: она равна $0,7210 - 0,5180 = 0,2030$ г. Получаем:

$$m(\text{А}) + m(\text{Б}) = \frac{M}{M + 32} \cdot 0,1803 + \frac{X}{X + 64} \cdot 0,1828 = 0,2030,$$

$$\text{Значит } M \text{ и } X \text{ связаны соотношением: } M = \frac{415,744 + 0,6464 \cdot X}{0,1601 \cdot X - 1,4528}$$

Теперь можно рассмотреть три случая:

Если **Б** – это кремний, то $X = 28,09$, тогда $M = 142,52$. Элементов с такой массой в группе углерода нет. Значит, **Б** – не кремний.

Если **Б** – это германий, то $X = 72,61$, тогда $M = 45,49$. Элементов с такой массой в этой группе тоже нет. Значит, **Б** – не германий.

Если **Б** – это олово, то $X = 118,71$, тогда $M = 28,06$. Значит, **А** и **Б** – это **Sn** и **Si**. (в любом порядке), вещества: **И** – это SiO_2 , **К** – это SnS_2 .

Бесцветный, лёгкий газ **Г**, образующийся при растворении кремния и олова в концентрированном растворе щёлочи, это H_2 .

Найдём молярную массу газа **Д**:

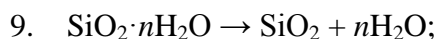
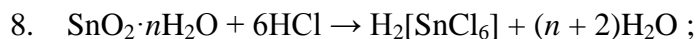
$$M(\text{Д}) = M(\text{H}_2) \cdot D_{\text{H}_2} = 2,016 \cdot 14,88 = 30,0 \text{ г/моль}$$

Из всех существующих оксидов азота, один из которых должен выделяться в ходе реакции свинца с азотной кислотой, такую молярную массу имеет только оксид азота (II). Следовательно **Д** – это NO .

При отжиге на воздухе сульфида свинца (**Е**) образуется газ **Ж** и твёрдое оранжевое вещество **З**. Значит, газ **Ж** – это SO_2 . А **З** – это один из оксидов свинца – либо PbO , либо Pb_3O_4 . Массовая доля свинца в **З** равна $0,5180 : 0,5713 = 0,9067$, что соответствует массовой доле свинца в Pb_3O_4 . Значит, **З** – это Pb_3O_4 .

2) Уравнения реакций:

- $\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2$;
- $\text{Sn} + 2\text{NaOH} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + 2\text{H}_2\uparrow$;
- $3\text{Pb} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$;
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{S} \rightarrow 2\text{KNO}_3 + \text{PbS}\downarrow$;
- $3\text{PbS} + 5\text{O}_2 \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_2$;
- $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HCl} + (n - 1)\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}\downarrow + 2\text{NaCl}$;
- $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + 2\text{HCl} + (n - 4)\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}\downarrow + 2\text{NaCl}$;



3) Масса свинца в навеске нам дана: она равна $m_1 \Rightarrow 0,5180$ г.

Масса SiO_2 равна 0,1803 г, значит, масса кремния равна

$$m(\text{Si}) = \frac{M(\text{Si})}{M(\text{SiO}_2)} \cdot m(\text{SiO}_2) = \frac{28,086}{60,084} \cdot 0,1803 = 0,0843 \text{ г}$$

Масса SnS_2 равна 0,1828 г, можно провести аналогичный расчёт для массы олова:

$$m(\text{Sn}) = \frac{M(\text{Sn})}{M(\text{SnS}_2)} \cdot m(\text{SnS}_2) = \frac{118,71}{182,842} \cdot 0,1828 = 0,1187 \text{ г или}$$

$$m(\text{Sn}) = m(\text{смеси}) - m(\text{Pb}) - m(\text{Si}) = 0,7210 - 0,5180 - 0,0843 = 0,1187 \text{ г}$$

Массовые доли:

$$\omega(\text{Si}) = \frac{0,0843}{0,7210} = 0,1169 = 11,69 \%$$

$$\omega(\text{Sn}) = \frac{0,1187}{0,7210} = 0,1646 = 16,46 \%$$

$$\omega(\text{Pb}) = \frac{0,5180}{0,7210} = 0,7184 = 71,84 \%$$

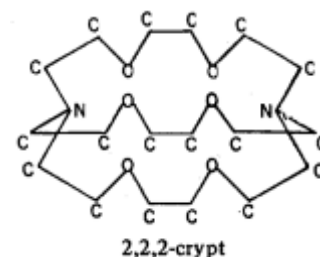
4) Состав вещества Y не исчерпывается указанными элементами, т. к. сумма их долей не равна 100 %. Найдём разницу: $\omega = 100 - 2,506 - 56,459 - 23,564 - 3,053 - 3,955 = 10,463 \%$

Определим мольное отношение элементов, содержащихся в Y:

	Na	Pb	C	N	H
ω	2,506	56,459	23,564	3,055	3,955
M	22,989	207,2	12,011	14,007	1,008
$\nu = \omega / M$	0,1090	0,2725	1,9619	0,2181	3,9236
ν / ν_{Na}	1,0	2,5	18,0	2,0	36,0

Если привести к целым значениям, то $\text{Na} : \text{Pb} : \text{C} : \text{N} : \text{H} = 2 : 5 : 36 : 4 : 72$.

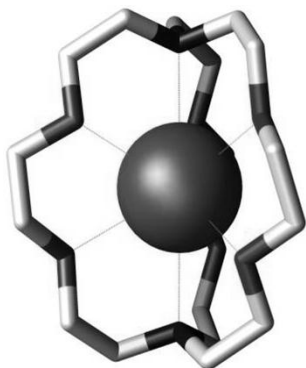
Молекула 2,2,2-crypt имеет формулу $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$. Значит, Y содержит 2 молекулы 2,2,2-crypt. Соотношение $\text{C} : \text{N} : \text{H} = 18:2:36$, совпадает с таковым для 2,2,2-crypt, но молекула криптанда содержит ещё и кислород рассчитаем массовую долю кислорода в соединении Y исходя из состава 2,2,2-crypt:



$$\nu_{\text{O}} = 6 \cdot \nu_{\text{Na}} = 0,6540 \Rightarrow \omega(\text{O}) = \nu_{\text{O}} M_{\text{O}} = 10,464 \%,$$

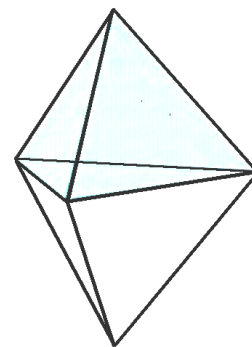
что совпадает с рассчитанным ранее остатком, т. е. состав **Y** выражается формулой $\text{Na}_2\text{Pb}_5\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{O}_{12}$ ¹ или $\text{Na}_2\text{Pb}_5(2,2,2\text{-crypt})_2$.

- 5) Из того факта, что на один атом натрия приходится одна молекула криптанда, а в состав аниона входят только атомы одного сорта, можно предположить образование комплексного катиона $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]^+$ и аниона Pb_5^{2-} .



Согласно правилу октета свинец, который имеет 4 валентных электрона, может образовать 4 одинарные связи, наличие у аниона заряда «2–» говорит о том,

что 2 атома из пяти смогут образовать только 3 связи. Таким образом, в анионе содержится 2 атома свинца с тремя связями Pb–Pb и 3 атома с четырьмя связями Pb–Pb, этому условию отвечает тригональная бипирамида.



Система оценивания:

1. Определение веществ A – 3 по 0,5 балла	4 балла
Расчёты PbS , SiO_2 , SnS_2 , Pb_3O_4 по 0,5 балла	2 балла
2. Уравнения реакций по 1 баллу	10 баллов
3. Расчёт массовых долей элементов	1 балла
4. Расчёт состава Y	2 балла
5. Строение аниона Pb_5^{2-} . (0,5 балла), обоснование (0,5 балла)	1 балл
ИТОГО: 20 баллов	

¹ P. A. EDWARDS, J. D. CORBETT *Stable Homopolyatomic Anions. Synthesis and Crystal Structures of Salts Containing the Pentaplumbide(2-) and Pentastannide(2-) Anions* // *Inorganic Chemistry* (1977), Vol. 16, No. 4, pp. 903–907.

Решение Задачи 10-3 (авторы Гулевич Д. Г., Емельянов В. А.)

1. Мольное соотношение Γ/\mathbf{B} в равновесной смеси при температуре 25 °С и давлении 1 атм. составляет 2,16/1. Это значит, что на 1 моль \mathbf{B} в такой смеси приходится 2,16 моль Γ , то есть из суммарного числа молей $1 + 2,16 = 3,16$ количество \mathbf{B} составляет 1 моль, а количество Γ 2,16 моль. Отсюда находим мольные доли:

$$x_{\mathbf{B}} = 1/3,16 = 0,316 \text{ или } 31,6 \%, x_{\Gamma} = 2,16/3,16 = 0,684, \text{ или } 68,4 \%.$$

Для реакции димеризации $2\mathbf{B} = \Gamma$ константа равновесия $K = p_{\Gamma}/p_{\mathbf{B}}^2$, где p_{Γ} и $p_{\mathbf{B}}$ – равновесные парциальные давления газов Γ и \mathbf{B} . Поскольку $p_{\Gamma} = x_{\Gamma} \cdot p_{\text{общ}}$, $p_{\mathbf{B}} = x_{\mathbf{B}} \cdot p_{\text{общ}}$, а общее давление 1 атм, получаем $p_{\Gamma} = 0,684 \text{ атм.}$, $p_{\mathbf{B}} = 0,316 \text{ атм.}$

$$\text{Тогда } K = 0,684/0,316^2 = 6,85.$$

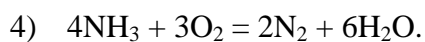
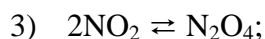
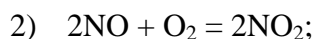
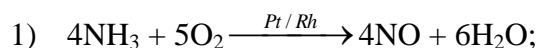
2. Из данных о плотности газовой смеси по воздуху определяем её среднюю молярную массу: $M_{\text{ср.}} = D_{\text{возд.}} \cdot M_{\text{возд.}} = 2,67 \cdot 29 \text{ г/моль} = 77,43 \text{ г/моль}$. Средняя молярная масса газовой смеси равна сумме молярных масс компонентов, умноженных на их мольные доли. Поскольку Γ является димером \mathbf{B} , его молярная масса ровно в 2 раза превышает молярную массу \mathbf{B} . Получаем уравнение с одним неизвестным: $M_{\text{ср.}} = 0,316 \cdot M_{\mathbf{B}} + 0,684 \cdot 2 \cdot M_{\mathbf{B}} = 1,684M_{\mathbf{B}} = 77,43$, откуда $M_{\mathbf{B}} = 46 \text{ г/моль}$.

Поскольку понижение температуры приводит к смещению равновесия в сторону димеризации, из этого можно сделать вывод, что реакция димеризации \mathbf{B} экзотермическая.

3. Основные компоненты воздуха – азот, кислород, аргон и углекислый газ. Кислород и аргон не могут образоваться при сжигании \mathbf{A} , а для образования только воды и углекислого газа надо было сжигать углеводород, который не подходит по условию. Тогда \mathbf{D} – это азот. Водородное соединение азота \mathbf{A} , удовлетворяющее условию (газ при н. у., водный раствор которого окрашивает лакмусовую бумагу в синий цвет) – аммиак.

Тогда газ \mathbf{B} с молярной массой 46 г/моль – диоксид азота (оксид азота (IV)), газ Γ – тетраоксид диазота (димер оксида азота (IV)), а газ \mathbf{B} – монооксид азота (оксид азота(II)).

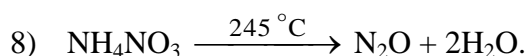
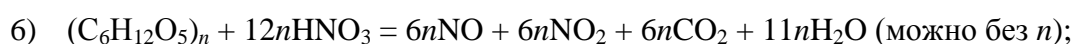
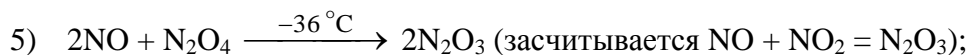
Уравнения реакций:



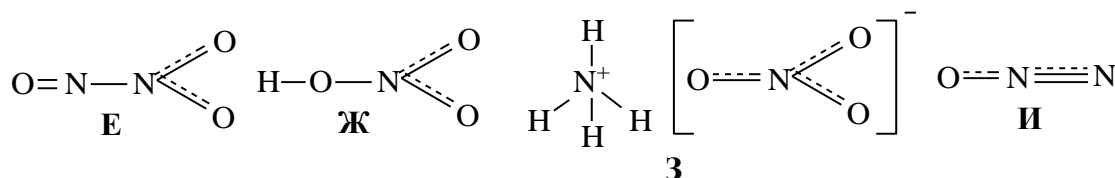
4. Объёмное (оно же мольное) содержание азота в сухом воздухе составляет 78 %. Тогда парциальное давление азота в описанных условиях составит $p_{\text{N}_2} = 0,78 \cdot 101,325 = 79 \text{ кПа}$.

5. Смесь монооксида азота и диоксида азота (если более точно, то его димера) при сильном охлаждении реагирует с образованием оксида азота (III). Единственная распространённая азотсодержащая кислота (из которой, к тому же, можно приготовить 50%-ный водный раствор) – азотная. При взаимодействии аммиака и азотной кислоты образуется нитрат аммония, термическое разложение которого даёт оксид азота (I).

Уравнения реакций:



Структурные формулы:



Система оценивания:

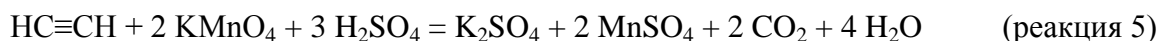
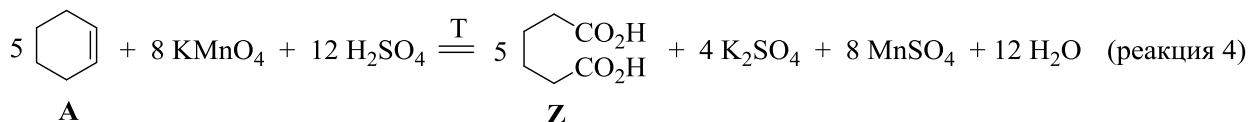
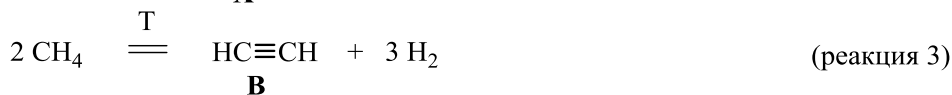
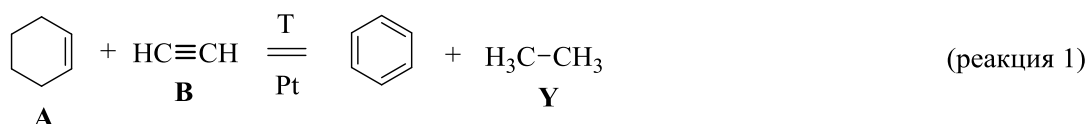
- | | |
|--|------------|
| 1. Расчёт мольных долей 1 балл, константы равновесия 1,5 балла | 2,5 балла |
| 2. Расчёт молекулярной массы 1 балл, знак теплового эффекта с обоснованием 1 балл (без обоснования 0,5 балла) | 2 балла |
| 3. Формулы веществ А–Д по 0,25 балла, названия А–Д по 0,25 балла, уравнения реакций по 1 баллу | 6,5 баллов |
| 4. Расчёт парциального давления азота | 1 балл |
| 5. Уравнения реакций по 1 баллу, структурные формулы Е–И по 1 баллу (молекулярные формулы Е–И не оцениваются) | 8 баллов |

ИТОГО: 20 баллов

Решение Задачи 10-4 (авторы: Андреев П. А., Трушков И. В.)

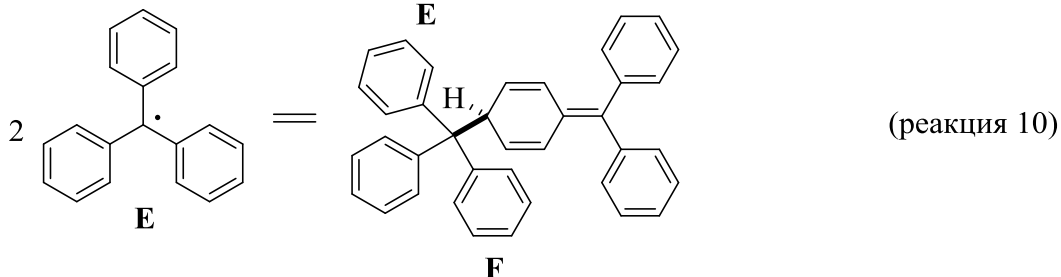
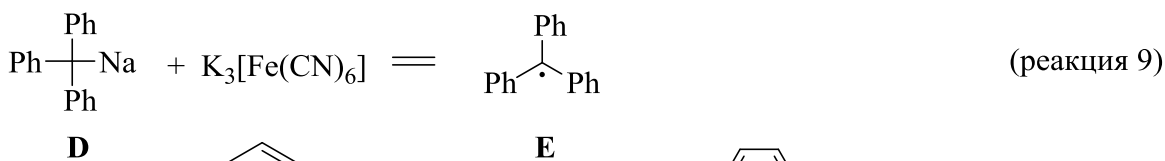
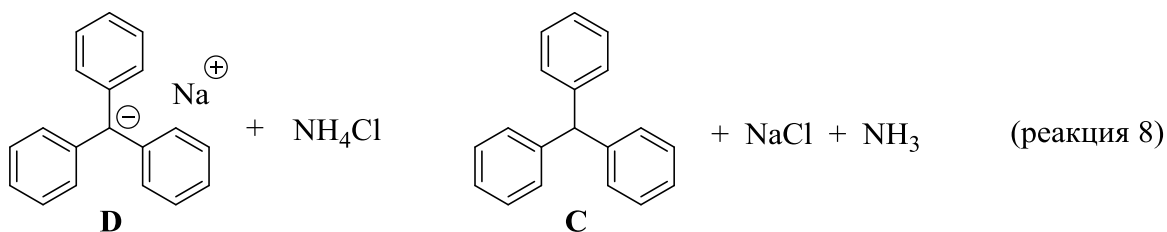
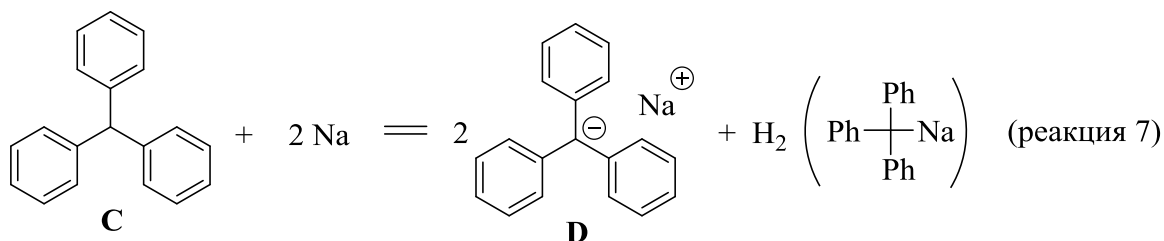
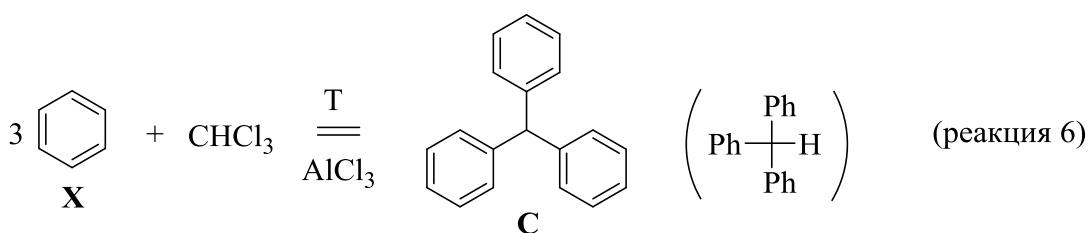
1. Вещество **В** образуется при пиролизе метана и используется для газовой сварки и резки металлов. Легко догадаться, что **В** – ацетилен, C_2H_2 . Окисление ацетилена избытком перманганата калия в серной кислоте при нагревании приводит к образованию CO_2 и H_2O .

Следовательно, единственное органическое соединение **Z**, образующееся при окислении смеси **A** и **B**, является продуктом окисления **A**. На нейтрализацию 2.19 г **Z** требуется $3.75 \cdot 0.32 = 1.2$ г NaOH, что соответствует 0.03 моль NaOH. Если **Z** – одноосновная кислота, то её молекулярная масса равна 73 а. е. м. Это невозможно, поскольку молекулярная масса соединений формулы $C_xH_yO_z$ должна быть чётным числом. Если **Z** – двухосновная кислота, то её молекулярная масса равна 146. Она соответствует формуле $C_4H_8(CO_2H)_2$. Отсюда можно сделать вывод, что **A** – циклоалкен. Поскольку **Z** не содержит третичных атомов углерода, это либо адипиновая (гександиовая) кислота, либо 2,2-диметилантарная (2,2-диметилбутандиовая кислота). Однако последняя должна получаться из крайне нестабильного 3,3-диметилциклобутена. Адипиновая кислота образуется при окислении циклогексена, который при нагревании в присутствии платинового катализатора может подвергаться дегидрированию с образованием бензола. Выделяющийся при этом водород (2 эквивалента) гидрирует ацетилен с образованием этана. Действительно, и бензол, и этан не окисляются перманганатом калия в кислой среде, а бензол можно получить тримеризацией ацетилена. Таким образом, **A** – циклогексен, **Z** – адипиновая кислота, **X** – бензол, **Y** – этан.



Реакция бензола с хлороформом в присутствии $AlCl_3$ представляет собой пример алкилирования по Фриделю–Крафтсу. Поскольку продуктом реакции является углеводород, можно сделать вывод, что в хлороформе все три атома хлора замещены на фенильные группы, то есть образовался трифенилметан, $(C_6H_5)_3CH$. При действии на него натрия

выделяется водород и образуется соль. Вывод – трифенилметан проявляет слабые кислотные свойства, а солью является трифенилметанид натрия, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNa}$ (**D**). $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – одноэлектронный окислитель, превращающий трифенилметильный анион в соответствующий радикал **E**, который может димеризоваться двумя путями: а) с образованием гексафенилэтана и б) в результате атаки радикального центра одной частицы по фенильному кольцу другой. Гексафенилэтан содержит только три типа атомов углерода, следовательно, это не димер **F**. Димер имеет 9 типов атомов водорода, если трифенилметильный радикал атакует другой радикал по *para*-положению одной из фенильных групп.



2. При увеличении давления по принципу Ле-Шателье равновесие должно сдвигаться в сторону димера. Следовательно, интенсивность окраски должна ослабевать.

Система оценивания:

- | | |
|--|-----------|
| 1. 9 структурных формул – по 1 баллу | 19 баллов |
| 10 уравнений реакций по 1 баллу | |
| 2. Ответ с обоснованием – 1 балл. | 1 балл |
| Правильный ответ без обоснования – 0.5 балла | |

ИТОГО: 20 баллов

Решение Задачи 10-5 (автор: Ерёмин В. В.)

При решении задачи предполагаем, что поглощение света может привести к разрыву связи, если энергия света больше или равна энергии связи.

1. Длине волны 400 нм соответствует энергия $12 \text{ Дж/моль} \cdot 1 \text{ см} / 400 \text{ нм} = 300 \text{ кДж/моль}$, а длине волны 700 нм – энергия 170 кДж/моль. Свет с такой энергией может разложить на атомы молекулы Br_2 и I_2 .

2. $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$.

Связь OO в молекуле озона – промежуточная между одинарной $\text{O}-\text{O}$ и двойной $\text{O}=\text{O}$. Если предположить, что энергия такой связи равна среднему арифметическому: $(497 + 146) / 2 = 321.5 \text{ кДж/моль}$, то такой энергии соответствует длина волны света: $12 / 321500 \cdot 10^7 \text{ нм} = 373 \text{ нм}$. (На самом деле, пик поглощения озона приходится на 260 нм, так как образуется возбуждённый молекулярный кислород).

3. Энергию π -связи можно оценить как разность между энергиями двойной и одинарной связи: $612 - 348 = 264 \text{ кДж/моль}$. Такой энергии соответствует длина волны света: $12 / 264000 \cdot 10^7 \text{ нм} = 455 \text{ нм}$. Эта оценка – грубая, реально требуется УФ излучение, для разных алкенов 300–330 нм.

4. а) Длине волны 500 нм соответствует энергия 240 кДж/моль, её недостаточно для разрыва связей в CBrF_3 . Молекула не распадается.

б) 300 нм \sim 400 кДж/моль. Может разорваться связь $\text{C}-\text{Br}$. Продукты: CF_3 и Br . (В качестве правильного ответа принимаются также C_2F_6 и Br_2).

в) 200 нм \sim 600 кДж/моль. Может разорваться любая связь. Возможные продукты: CF_3 , Br , CF_2Br , F . В качестве правильного ответа принимаются также продукты рекомбинации этих частиц.

Ответы:

1. Br_2 и I_2 .
2. 373 нм.

3. 455 нм.

4. а) Ничего.

б) CF_3 и Br.

в) CF_3 , Br, CF_2Br , F.

Система оценивания:

- | | |
|--|------------------|
| 1. Расчёт энергии света – 2 балла.
Выбор молекул – 2 балла.
За каждую неправильную молекулу минус 1 балл | 4 балла |
| 2. Уравнение реакции – 1 балл
Оценка энергии связи – 2 балла
Расчёт длины волны – 2 балла. | 5 баллов |
| 3. Оценка энергии связи – 2 балла
Расчёт длины волны – 2 балла. | 4 балла |
| 4. а) Расчёт энергии – 1 балл.
Вывод о том, что ничего не будет – 1 балл.
(верный ответ без расчёта – 0 баллов).
б) Расчёт энергии – 1 балл.
Продукты – 1 балл (по 0.5 балла за каждый)
в) Расчёт энергии – 1 балл.
Продукты – 2 балла (по 1 баллу за продукты с разрывом каждой связи). | 7 баллов |
| ИТОГО: | 20 баллов |

Одиннадцатый класс

Решение Задачи 11-1 (авторы: Сапарбаев Э. С., Емельянов В. А.)

1. Зная плотность газа **D**, можно рассчитать его молярную массу:

$$M_r(\mathbf{D}) = 1,518 \text{ г/л} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 34 \text{ г/моль}.$$

Из газообразных веществ такую массу имеют сероводород (H_2S) и фосфин (PH_3), причём известно, что оба они пахнут плохо. Тем не менее, гнилой рыбой пахнет именно фосфин. Это позволяет сделать вывод о том, что кислоты **B_H** и **C_H**, а, следовательно, и соли **A** – **C** содержат фосфор. Если не получилось выбрать газ по запаху, то у нас ещё будет возможность отказаться от серы по другому критерию.

Теперь попробуем вычислить формулы солей, исходя из информации о массовой доле натрия и из того, что в их состав входит фосфор (или сера).

Допустим, в состав соли **A** входит только один атом натрия, тогда $M_r(\mathbf{A}) = 23 / 0,3239 = 71 \text{ г/моль}$. Вычитаем атомную массу натрия (23 г/моль), получается, что молярная масса кислотного остатка 48 г/моль. Это либо сера и кислород, либо фосфор, водород и кислород. Тогда формула соли будет $(\text{NaSO})_n$ или $(\text{NaHPO})_n$.

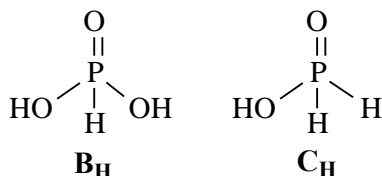
Предположим, что в состав соли **A** входит два атома натрия, тогда $M_r(\mathbf{A}) = 23 \cdot 2 / 0,3239 = 142 \text{ г/моль}$. Молярная масса кислотного остатка будет равна $142 - 2 \cdot 23 = 96 \text{ г/моль}$, что соответствует остаткам SO_4 и HPO_4 . Тогда формула соли Na_2SO_4 или Na_2HPO_4 .

Аналогичный расчёт для соли **B** даёт формулы Na_2SO_3 и Na_2HPO_3 , для соли **C** – NaHSO_2 и NaH_2PO_2 .

Самый очевидный критерий, по которому сера точно не подходит под условие задачи – отличие качественного состава соли **C** (наличие водорода) от состава солей **A** и **B**. Помимо этого, серная кислота H_2SO_4 при 20 °С жидкость, сернистой кислоты H_2SO_3 безводной не бывает (так называют раствор сернистого газа в воде), а сульфоксиловая кислота H_2SO_2 в свободном состоянии и вовсе не выделена, существуют только её соли.

Наличие фосфора в солях **A–C** и газе **D**, напротив, полностью удовлетворяет условию задачи. Таким образом, **A** – Na_2HPO_4 – гидрофосфат натрия, **B** – Na_2HPO_3 – фосфит натрия, **C** – NaH_2PO_2 – гипофосфит натрия, **D** – PH_3 – фосфин.

2. Солям Na_2HPO_3 (**B**) и NaH_2PO_2 (**C**) соответствуют фосфористая кислота H_3PO_3 (**B_H**) и H_3PO_2 (**C_H**). Структурные формулы:



3. Уравнения реакций:

1. $2\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 3\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_3\text{PO}_4\downarrow + \text{NaH}_2\text{PO}_4 + 3\text{NaNO}_3$;
2. $\text{Na}_2\text{HPO}_3 + 2\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_2\text{HPO}_3\downarrow + 2\text{NaNO}_3$;
3. $\text{Ag}_2\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^0} 2\text{Ag}\downarrow + \text{H}_3\text{PO}_4$;
4. $\text{NaH}_2\text{PO}_2 + 4\text{AgNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ag}\downarrow + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaNO}_3 + 3\text{HNO}_3$;
5. $4\text{H}_3\text{PO}_3 \xrightarrow{t^0} 3\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{PH}_3\uparrow$;
6. $2\text{H}_3\text{PO}_2 \xrightarrow{t^0} \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{PH}_3\uparrow$ или $3\text{H}_3\text{PO}_2 \xrightarrow{t^0} 2\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{PH}_3\uparrow$;
7. $2\text{Na}_2\text{HPO}_4 \xrightarrow{t^0} \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$;
8. $\text{Na}_2\text{HPO}_3 + 2\text{HgCl}_2 + 3\text{NaOH} = \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$;
9. $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{HI}$ или $\text{H}_3\text{PO}_2 + 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{HI}$;
10. $\text{PH}_3 + \text{HI} = \text{PH}_4\text{I}$;
11. $\text{PH}_3 + 4\text{Cl}_2 \xrightarrow{t^0} \text{PCl}_5 + 3\text{HCl}$.

Система оценивания:

- | | |
|---|------------------|
| 1. Формулы A–D по 1 баллу, названия по 0,5 балла | 6 баллов |
| 2. Структурные формулы кислот B_H и C_H по 1 баллу, названия по 0,5 балла | 3 балла |
| 3. Уравнения реакций (по 1 баллу) | 11 баллов |
| ИТОГО: 20 баллов | |

Решение Задачи 11-2 (автор: Беззубов С. И.)

1. Водным аммиаком можно осадить гидроксиды металлов, проявляющие слабые по сравнению с аммиаком основные свойства, при условии, что соответствующий металл не образует аммиачные комплексы. Если **A** – гидроксид элемента **X** бурого цвета, тогда соль **B** – сульфат, так как она получается при действии серной кислоты на этот гидроксид. Сульфат **B** проявляет окислительные свойства по отношению к сильным восстановителям (SO_2 , иодид, сульфид ионы). Значит, **X** – переходный элемент. (Это следует из того, что соль **C** – тоже сульфат, так как растворимые в воде сульфиты дают только непереходные металлы.) То есть **X** образует сульфаты в двух разных степенях окисления, причём водные растворы **B** окрашены в характерный для этой степени окисления **X** жёлтый цвет. Смешанный сульфат **D** – по всей вероятности, квасцы, которые дают только трёхзарядные катионы, значит **B** содержит X^{+3} . Учитывая все эти соображения, элементом **X** может быть только железо. Кроме того, щелочное окисление хлором гидроксида железа (III) приводит именно к красно-фиолетовым растворам, содержащим анионы феррата (IV). Хром и марганец в таких условиях давали бы, соответственно, жёлтые растворы хромата (IV) CrO_4^{2-} и зелёные

манганата (IV) MnO_4^{2-} . Впрочем, и в низких степенях окисления в водных растворах Cr(III) и Mn(III) имеют отличную от жёлтой окраску.

Бурый гидроксид железа (III), образующийся непосредственно после осаждения, например, аммиаком, называется также ферригидритом. Вокруг его структуры до сих пор идут споры в связи с чрезвычайно малым размером образуемых частиц (< 10 нм). Попытки вырастить более крупные частицы, к сожалению, приводят к образованию более стабильных модификаций гидроксида железа (III). Ферригидрит входит в состав белкового комплекса ферритина, имеющего колоссальное физиологическое значение для организма животных и человека.

2. Таким образом, описанные превращения касаются элемента железа.

X – Fe

A – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, или $\text{Fe}(\text{OH})_3$)

B – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

C – FeSO_4

D – $2\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

E – K_2FeO_4 (принимается любой феррат (VI), в том числе и в ионной форме FeO_4^{2-})

F – BaFeO_4

Расчёт молярной массы феррата (VI) бария:

Молярная масса удушливого жёлто-зелёного газа $M_r(\text{газа}) = 22,4 \cdot 3,17 = 71$ (г/моль) – это хлор. $\nu(\text{Cl}_2) = 0,179/22,4 = 0,0080$ (моль).

Используя уравнение реакции 9) (см. пункт 3), $\nu(\text{феррата бария}) = 0,008 \cdot 2/3$ (моль).

$M_r(\text{феррата бария}) = 1,37 \cdot 3/0,008/2 = 257$ (г/моль). Молярная масса соответствует формуле BaFeO_4 .

Определение формулы кристаллогидрата **C**:

Формула кристаллогидрата сульфата железа (II) – $\text{FeSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Найдём y . $M_r(\text{FeSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}) = 56 + 96 + y \cdot 18 = 152 + 18y$ (г/моль).

$\omega(\text{H}_2\text{O}) = 18y/(152 + 18y) = 0,453$. Отсюда $y = 7$. Формула $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Определение формулы кристаллогидрата **F**:

Смешанный сульфат содержит ионы железа (III), калия, сульфат и молекулы воды. Из условия электронейтральности молекулы соли формула – $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Найдём z . $M_r(\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}) = 39 + 56 + 2 \cdot 96 + z \cdot 18 = 287 + 18z$ (г/моль).

$\omega(\text{H}_2\text{O}) = 18z/(287 + 18z) = 0,429$. Отсюда $z = 12$. Формула $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Проверка массовых долей железа:

кристаллогидрат С: $\omega(\text{Fe}) = 56/278 = 0,201$

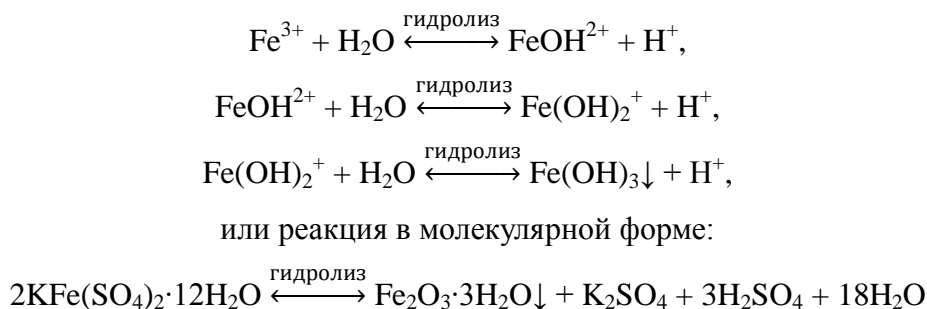
F: $\omega(\text{Fe}) = 56/503 = 0,111$.

Всё сходится с условием задачи.

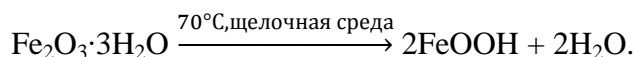
3. Уравнения реакций (засчитывается также $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$):

- 1) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \downarrow + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- 2) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$
- 4) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{KI} \xrightarrow{\text{кислая среда}} 2\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 \downarrow$
- 5) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{S} \downarrow$
- 6) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O} = 2\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \downarrow$
- 7) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cl}_2 + 10\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{FeO}_4 + 6\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$
- 8) $\text{K}_2\text{FeO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{BaFeO}_4 \downarrow + 2\text{KOH}$
- 9) $2\text{BaFeO}_4 + 16\text{HCl} = 2\text{FeCl}_3 + 3\text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{BaCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

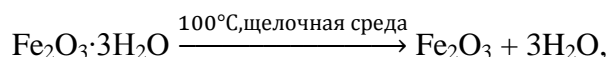
4. При растворении квасцов в воде происходит гидролиз по катиону. В действительности, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ начинает осаждаться уже при pH 1, поэтому в водных растворах всех солей железа (III) в высокой концентрации представлены различные продукты гидролиза, которые и обуславливают жёлтую окраску. В данном пункте засчитывается уравнение реакции гидролиза Fe^{3+} по любой ступени, например:



5. Речь идёт о превращении ферригидрита при 70 °С в щелочном растворе в более стабильную модификацию: гётит (**G**, Göthite), что сопровождается потерей части воды:



При более высокой температуре идёт полная дегидратация:



с образованием оксида железа (III), наиболее известный минерал которого гематит (**H**,

Hematite).

Проверка массовых долей железа:

G: $\omega(\text{Fe}) = 56/89 = 0,629$

H: $\omega(\text{Fe}) = 112/160 = 0,700$.

Всё сходится с условием задачи.

Система оценивания:

- | | |
|--|-----------------|
| 1. За обоснованное определение железа 2 балла, установление металла без пояснений – 1 балл; | 2 балла |
| 2. За правильные формулы веществ A–F по 0,5 балла, за расчёт состава кристаллогидратов C и D по 1 баллу; | 5 баллов |
| 3. За правильные уравнения реакций 1–9 по 1 баллу; | 9 баллов |
| 4. За указание причин жёлтой окраски с уравнением гидролиза 2 балла, без уравнения – 1 балл; | 2 балла |
| 5. За правильные формулы G и H по 0,5 балла, за уравнения реакций образования гётита и Fe_2O_3 по 0,5 балла; | 2 балла |

ИТОГО: 20 баллов

Решение Задачи 11-4(автор: Седов И. А.):

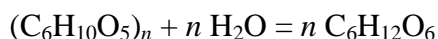
1. Исходя из массовых долей элементов, определим простейшие формулы веществ:

$$\mathbf{A}: (85.6 / 12) : (14.4 / 1) = 1 : 2, (\text{CH}_2)_n;$$

$$\mathbf{B}: (44.6 / 12) : (6.2 / 1) : (49.3 / 16) = 6 : 10 : 5, (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n;$$

$$\mathbf{C}: (40 / 12) : (6.7 / 1) : (53.3 / 16) = 1 : 2 : 1, (\text{CH}_2\text{O})_n.$$

Формула **A** соответствует циклоалканам и алкенам. Из последних при реакции с водой получаются спирты. Формулы **B** и **C** соответствуют углеводам, причём формула **B** – либо продуктам дегидратации гексоз, либо полисахаридам $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$. С учётом распространённости в природе и относительной сложности гидролиза можно сделать вывод, что это целлюлоза (а изомер из пункта 5 – крахмал). Тогда **C** – глюкоза, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, которая, как известно, под действием ферментов превращается в этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (**X**). Значит, **A** – этилен C_2H_4 .



2. Найдём стандартные молярные энтальпии образования веществ **A–C**:

$$\mathbf{A} \Delta H^\circ (\text{C}_2\text{H}_4) = 1.87 \cdot 28 = 52 \text{ кДж/моль};$$

$$\mathbf{B} \Delta H^\circ (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) = -5.93 \cdot 162 = -961 \text{ кДж/моль};$$

$$\mathbf{C} \Delta H^\circ (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -7.07 \cdot 180 = -1273 \text{ кДж/моль}.$$

Для удобства обозначим $\Delta H^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = x$, $\Delta H^\circ (\text{H}_2\text{O}) = y$, $\Delta H^\circ (\text{CO}_2) = z$. Тогда:

$$x - 52 - y = -43.7;$$

$$-1273 + 961 - y = -26.2;$$

$$2x + 2z + 1273 = -67.7.$$

Решая эту систему, находим $\Delta H^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = x = -278 \text{ кДж/моль}$.

Кроме того, для дальнейших расчётов нам понадобятся полученные значения $y = -286 \text{ кДж/моль}$, $z = -393 \text{ кДж/моль}$.

3. Гомолог – пропен C_3H_6 , из которого получается пропанол-2 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$. (Пропанол-1 не оценивается).

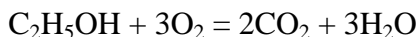
4. Исходя из приведённых цифр, себестоимость производства 1 тонны этанола из этилена в России составляет $15000 \cdot M(\text{C}_2\text{H}_4) / M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 9130 \text{ рублей}$, в Европе $1000 \cdot M(\text{C}_2\text{H}_4) / M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 609 \text{ евро}$; из целлюлозы в России $40000 \cdot M(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) / M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 36000 \text{ рублей}$, в Европе $600 \cdot M(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) / M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 540 \text{ евро}$. В Европе выгоднее производство спирта из целлюлозы, а в России из этилена.

(Однако ещё более выгодно, с учётом приведённых выше цен, ничего не производить, а

продавать этилен в Европу.)

5. Крахмал также является полимером глюкозы, но с α -гликозидными связями. Гидролиз крахмала протекает в гораздо более мягких условиях.

6. Рассчитаем теплоту сгорания 1 литра этанола по реакции



Стандартная энтальпия сгорания равна $-2\cdot 393 - 3\cdot 286 + 278 = -1366$ кДж/моль, или 29.7 МДж/кг. Такое количество энергии выделяет $29.7/33 = 0.9$ л бензина. Чтобы конкурировать с ним, цена этанола должна быть не более $0.9\cdot 8 = 7.2$ рубля за кг или 7200 рублей за тонну.

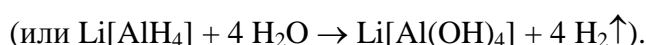
Система оценивания:

- | | |
|---|-----------------|
| 1. Верные формулы A–C по 1.5 балла;
за названия по 0.5 балла; | 8 баллов |
| 2. Расчёт стандартной энтальпии образования вещества X – 4 балла
(за верную систему уравнений при неверном ответе – 2 балла); | 4 балла |
| 3. Верная формула примеси; | 1 балл |
| 4. Выбор более выгодного метода для России и Европы по 1 баллу
(вывод без расчётов – 0 баллов); | 2 балла |
| 5. Название изомера вещества B – 1 балл;
указание на более мягкие условия – 1 балл; | 2 балла |
| 6. Расчёт энтальпии сгорания 2 балла;
определение максимальной цены – 1 балл. | 3 балла |

ИТОГО: 20 баллов

Решение Задачи 11-4(авторы: Сальников О. Г., Ильин М. А.)

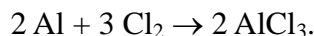
1. Получение $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ осуществляют в безводных условиях, поскольку он реагирует с водой с выделением водорода:



2. а) Концентрированная соляная кислота – это водный (~36–38 %) раствор хлороводорода. При взаимодействии металлического алюминия с соляной кислотой образуется раствор хлорида алюминия, из которого безводный AlCl_3 закристаллизовать не удастся:



б) При взаимодействии металлического алюминия с хлором образуется безводный хлорид алюминия:

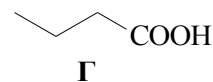
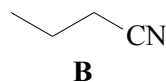
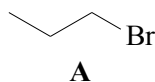
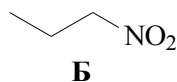


в) Попытка получить безводный AlCl_3 при прокаливании кристаллогидрата $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ окажется неудачной, поскольку будет протекать гидролиз:

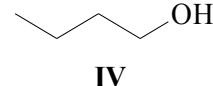
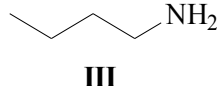
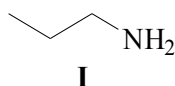


(или при более высокой температуре: $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{350-400^\circ\text{C}} \text{Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{HCl} \uparrow + 9 \text{H}_2\text{O} \uparrow$).

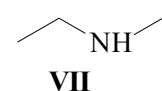
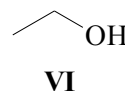
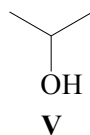
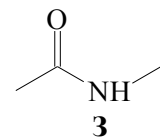
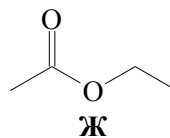
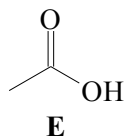
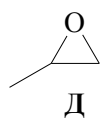
3. Рассмотрим верхнюю часть приведённой схемы превращений. Присоединение бромоводорода к алкенам в присутствии пероксида бензоила происходит по радикальному механизму против правила Марковникова, т. е. из пропена получается 1-бромoproпан (**A**). При взаимодействии 1-бромoproпана с нитритом серебра и цианидом калия происходит нуклеофильное замещение, в результате чего получаются 1-нитропропан (**B**) и бутиронитрил (**B**). Гидролиз соединения **B** в кислой среде при нагревании даёт масляную кислоту (**Г**).



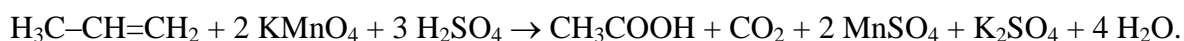
Алюмогидрид лития восстанавливает нитросоединения и нитрилы до первичных аминов, карбоновые кислоты – до первичных спиртов, а первичные алкилгалогениды – до алканов. Структурные формулы соединений **I–IV**:



При действии трифторнаддуксусной кислоты пропен окисляется до пропиленоксида (**D**), который при восстановлении алюмогидридом лития даёт изoproпанол (**V**). Окисление пропена перманганатом калия в кислой среде приводит к образованию уксусной кислоты (**E**), которая при нагревании с этанолом в присутствии концентрированной серной кислоты превращается в этилацетат (**Ж**). Взаимодействие последнего с метиламином приводит к образованию *N*-метилацетамида (**З**). При восстановлении алюмогидридом лития этилацетат превращается в этанол (**VI**), а соединение **З** – в *N*-метил-*N*-этиламин (**VII**).



4. Уравнение реакции окисления пропена перманганатом калия в сернокислой среде:



Система оценивания:

1. Уравнение реакции гидролиза $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ 1 балл
2. Возможность получения безводного AlCl_3 : 3 балла
 - а) $\text{Al} + \text{HCl}_{\text{конц.}}$ (уравнение реакции + пояснения) – 1 балл
 - б) $\text{Al} + \text{Cl}_2$ (уравнение реакции + пояснения) – 1 балл
 - в) $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ}$ (любое из уравнений реакции, в том числе без указания температуры + пояснения) – 1 балл
3. Структурные формулы А–З и I–VII по 1 баллу 15 баллов

Примечание: если участником Олимпиады на первой стадии (присоединение HBr в присутствии R_2O_2) в структуре А допущена ошибка (т. е. получен 2-бромпропан вместо 1-бромпропана), то структурная формула А оценивается в 0 баллов, а последующие стадии получения соединений Б–Г и I–IV (в случае полностью правильных дальнейших превращений функциональных групп в синтезе) оцениваются по 0.75 балла.

4. Уравнение реакции окисления пропена 1 балл

Примечание: если в уравнении реакции нет стехиометрических коэффициентов, но указаны все реагенты и продукты – 0.5 балла; в иных вариантах (нет коэффициентов и указаны не все вещества-участники реакции) – ответ оценивается в 0 баллов.

ИТОГО: 20 баллов

Решение Задачи 11-5 (автор: Каргов С. И.)

1. Пусть p_A , p_B и p_C – парциальные давления веществ, x_A , x_B , x_C – их равновесные мольные доли, p – общее давление в равновесной газовой смеси. Тогда

$$K_1 = \frac{p_B}{p_A} = \frac{x_B \cdot p}{x_A \cdot p} = \frac{x_B}{x_A}.$$

Аналогично

$$K_2 = \frac{x_C}{x_A},$$

$$K_3 = \frac{x_C}{x_B}.$$

2. Для расчёта состава равновесной смеси в указанной системе необходимы две константы равновесия. Третья константа не является независимой, а представляет собой комбинацию двух других. Например, $K_3 = \frac{K_2}{K_1}$.

3. Сумма равновесных мольных долей всех изомеров равна единице:

$$x_A + x_B + x_C = 1.$$

Подставляем $x_B = x_A \cdot K_1$ и $x_C = x_A \cdot K_2$ и получаем

$$x_A + x_A \cdot K_1 + x_A \cdot K_2 = 1.$$

Отсюда

$$x_A = \frac{1}{1 + K_1 + K_2},$$

$$x_B = x_A \cdot K_1 = \frac{K_1}{1 + K_1 + K_2},$$

$$x_C = x_A \cdot K_2 = \frac{K_2}{1 + K_1 + K_2}.$$

4. Пусть изначально в системе было a моль изомера А. Тогда к моменту достижения равновесия образовалось $0.28a$ моль изомера В, $0.56a$ моль изомера С и осталось $a - 0.28a - 0.56a = 0.16a$ моль изомера А. Общее число молей в системе равно a моль.

Равновесные мольные доли изомеров равны:

$$x_A = \frac{0.16a}{a} = 0.16,$$

$$x_B = \frac{0.28a}{a} = 0.28,$$

$$x_C = \frac{0.56a}{a} = 0.56.$$

Константы равновесия равны:

$$K_1 = \frac{x_B}{x_A} = \frac{0.28}{0.16} = 1.75,$$

$$K_2 = \frac{x_C}{x_A} = \frac{0.56}{0.16} = 3.5,$$

$$K_3 = \frac{x_C}{x_B} = \frac{0.56}{0.28} = 2 \text{ (или } K_3 = \frac{K_2}{K_1} = \frac{3.5}{1.75} = 2).$$

5. Запишем реакции образования изомерных пентанов:



Реакция $n\text{-C}_5\text{H}_{12} \rightleftharpoons \text{изо-C}_5\text{H}_{12}$ (то есть $A \rightleftharpoons B$) получается вычитанием первой реакции из второй.

$$\text{Следовательно, } \Delta G_1^\circ = 138 - 141 = -3 \text{ кДж/моль и } K_1 = \exp\left(\frac{3000}{8.314 \cdot 600}\right) = 1.82.$$

Аналогично, реакция $n\text{-C}_5\text{H}_{12} \rightleftharpoons \text{нео-C}_5\text{H}_{12}$ (то есть $A \rightleftharpoons C$) получается вычитанием первой реакции из третьей.

$$\text{Следовательно, } \Delta G_2^\circ = 145 - 141 = 4 \text{ кДж/моль и } K_2 = \exp\left(-\frac{4000}{8.314 \cdot 600}\right) = 0.448.$$

$$\text{Тогда } K_3 = \frac{K_2}{K_1} = 0.246.$$

$$x_A = \frac{1}{1 + K_1 + K_2} = 0.306,$$

$$x_B = \frac{K_1}{1 + K_1 + K_2} = 0.557,$$

$$x_C = \frac{K_2}{1 + K_1 + K_2} = 0.137 \text{ (или } x_C = 1 - x_A - x_B = 0.137).$$

Система оценивания:

1.	<i>За каждое правильное выражение константы по 1 баллу</i>	3 балла
2.	<i>За правильный ответ с объяснением 2 балла, без объяснения 0 баллов</i>	2 балла
3.	<i>За каждую правильно выведенную формулу 1.5 балла</i>	4.5 балла
4.	<i>За каждое правильное значение константы по 1 баллу</i>	3 балла
5.	<i>За каждое правильное значение константы по 2 балла</i>	6 баллов
	<i>За правильный расчёт каждой мольной доли (даже с неправильно найденными значениями констант) по 0.5 балла</i>	1.5 балла
	<i>ИТОГО:</i>	20 баллов

Девятый класс

(Саморукова О. Л.)

Так как вариантов обнаружения соединений может быть много, то здесь мы разберём один из вариантов, который показывает взаимодействие каждого из веществ со всеми другими веществами и позволяет правильно заполнить таблицу. Предположим, что в пробирках вещества находятся под следующими номерами: 1 – $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2 – KI , 3 – $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 4 – BaCl_2 , 5 – Na_2SO_4 , 6 – AgNO_3 , 7 – Na_2CO_3 . В шесть чистых пробирок отбираем глазной пипеткой по 10 – 15 капель раствора из пробирок 2 – 7. Чистые пробирки пронумерованы аналогично пробиркам с веществами. В каждую из этих пробирок будем по каплям добавлять раствор из первой пробирки и наблюдать эффекты реакций. В пробирках №3 и №6 будут выпадать осадки. В пробирке №3 – осадок белого цвета, нерастворимый в избытке реактива. В пробирке №6 – осадок белый, бурящийся на воздухе и растворяющийся в избытке реактива. На основании имеющегося набора анализируемых соединений, делаем вывод, что буреть может только AgOH , переходящий в Ag_2O и растворяющийся в избытке $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Осадок, находящийся в другой пробирке, может быть только $\text{Pb}(\text{OH})_2$, который не растворяется в избытке аммиака; $\text{Ba}(\text{OH})_2$ аммиаком не осаждается. Делаем вывод, что в пробирке №1 – $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в пробирке №6 – AgNO_3 , в пробирке №3 – $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Для более полного подтверждения сделанных выводов и определения других веществ в шесть чистых пробирок переносим по 10 – 15 капель растворов из пробирок №1, 3 – 7. В каждую из них добавляем по каплям раствор из пробирки №2. Наблюдаем выпадение жёлтых осадков в пробирках №3 и №6. Осадок в пробирке №3 имеет игольчатую форму и растворяется в избытке реактива и горячей воде. Из всех соединений только ионы Pb^{2+} и Ag^+ дают жёлтые осадки с KI . Таким образом мы подтвердили, что в пробирках №3 и №6 находятся – $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и AgNO_3 и доказали, что в пробирке №2 – KI . В шесть чистых пробирок переносим по 10 – 15 капель растворов из пробирок №1, 2, 3 и 5, 6, 7. В каждую из них добавляем по каплям раствор из пробирки №4. В пробирках №3, 5, 6, 7 выпадают белые осадки. Вещества в пробирках №3 и 6 определены. Из оставшихся веществ в пробирках №5 и 7 могут быть только Na_2SO_4 и Na_2CO_3 . В пробирке № 4 может быть только BaCl_2 , так как осадок, образующийся в пробирке № 3 при добавлении к нему раствора из пробирки № 4, растворяется при нагревании и выпадает вновь при охлаждении раствора. Такими свойствами обладает только соль PbCl_2 . Мы доказали, что в пробирке № 4 – BaCl_2 . В шесть чистых пробирок переносим по 10 – 15 капель растворов из пробирок №1 – 4 и 6, 7. В каждую из них добавляем по каплям раствор из пробирки №5. Наблюдаем выпадение белых

осадков в пробирках № 3, 4 и 6. Так как в пробирке № 6 осадок белого цвета, то это значит, что в пробирке **№ 5** – **Na₂SO₄**, а не Na₂CO₃ (так как Ag₂CO₃ имеет жёлтую окраску). Подтвердим наши предположения дальнейшим экспериментом. В шесть чистых пробирок переносим по 10 – 15 капель растворов из пробирок №1 – 5 и 7. В каждую из них добавляем по каплям раствор из пробирки № 6. Наблюдаем выпадение осадков во всех пробирках, кроме пробирки № 3. В пробирках № 2 и 7 осадки жёлтого цвета, в остальных пробирках осадки имеют белый цвет. Так как мы доказали, что в пробирке № 2 – KI, то в пробирке **№ 7** – **Na₂CO₃**. Таким образом, мы обнаружили соединения во всех пробирках.

Вариант решения в виде таблицы:

	NH ₃ ·H ₂ O	KI	Pb(NO ₃) ₂	BaCl ₂	Na ₂ SO ₄	AgNO ₃	Na ₂ CO ₃
NH ₃ ·H ₂ O		—	↓ белый, нераств. в изб.	—	—	↓ Ag ₂ O бурый, раств. в изб. NH ₃ ·H ₂ O	—
KI			↓ жёлтый, раств. в изб. KI и горячей воде	—	—	↓ жёлтый	—
Pb(NO ₃) ₂				↓ белый, раств. при нагревании	↓ белый	—	↓ белый
BaCl ₂					↓ белый	↓ белый, раств. в изб. NH ₃ ·H ₂ O	↓ белый
Na ₂ SO ₄						↓ белый	—
AgNO ₃							↓ жёлтый
Na ₂ CO ₃							

Уравнения реакций:

- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Pb}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$
- $2\text{AgNO}_3 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{недост.}) = \text{Ag}_2\text{O} \downarrow + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{AgNO}_3 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{изб.}) = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

Ответ на теоретический вопрос

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в избытке аммиака растворяться не будет. AgNO_3 при взаимодействии с аммиаком образует гидроксид, который на воздухе переходит в оксид. В избытке $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ будет растворяться только Ag_2O , так как он образует с аммиаком растворимое комплексное соединение.

Система оценивания:

1.	Открытие 7 соединений по 3 балла	21 балл
2.	Таблица	5 баллов
3.	Уравнения реакций взаимодействия $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и AgNO_3 с аммиаком по 1 баллу	3 балла
4	Ответ на теоретический вопрос	1 балл
	ИТОГО:	30 баллов

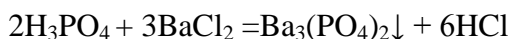
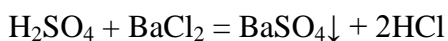
Методические указания: Чистые пробирки должны иметь такую же нумерацию, что и растворы с веществами.

Десятый класс

(Саморукова О. Л.)

1. Определение склянок с кислотами. В три пробирки переносим глазной пипеткой по 10–15 капель растворов кислот. В каждую пробирку добавляем по каплям раствор хлорида бария и наблюдаем, что происходит. Пробирка с раствором HCl останется прозрачной. В двух других пробирках выпадут белые осадки. К осадкам в пробирках медленно, по каплям добавляем раствор из пробирки с раствором HCl и перемешиваем стеклянной палочкой. В пробирке, где находится осадок $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, будем наблюдать его медленное растворение. Значит, в этой пробирке находился раствор H_3PO_4 . В другой пробирке осадок растворяться не будет даже при добавлении большого избытка HCl. Значит, в этой пробирке находился раствор H_2SO_4 .

Уравнения реакций:



2. Стандартизация раствора NaOH. С помощью воронки заполняем бюретку раствором NaOH. В колбу для титрования переносим пипеткой 10 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, добавляем 2–3 капли индикатора фенолфталеина и при перемешивании титруем раствором NaOH до появления бледно-розовой окраски раствора. Записываем объём раствора щёлочи, израсходованный на титрование. Титрование повторяем несколько раз до появления не менее трёх сходящихся результатов. Расчёт концентрации щёлочи проводим по формуле:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{2 \cdot c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V(\text{NaOH})}, \text{ где}$$

$c(\text{NaOH})$ – концентрация щёлочи, моль/л;

$c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ – концентрация стандартного раствора щавелевой кислоты, моль/л;

$V(\text{NaOH})$ – объём щёлочи, израсходованный на титрование, мл;

$V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ – объём раствора щавелевой кислоты, взятый для титрования, 10 мл.

3. Определение концентрации H_2SO_4 . Заполняем бюретку раствором NaOH. В колбу для титрования переносим пипеткой 10 мл раствора H_2SO_4 из склянки с кислотой, добавляем 2–3 капли индикатора фенолфталеина и при перемешивании титруем раствором NaOH до появления бледно-розовой окраски раствора. Записываем объём раствора щёлочи, израсходованный на титрование. Титрование повторяем несколько раз до появления не менее трёх сходящихся результатов. Расчёт концентрации кислоты проводим по формуле:

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{2 \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}, \text{ где}$$

$c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ – концентрация раствора серной кислоты, моль/л;

$c(\text{NaOH})$ – точная концентрация щёлочи, моль/л;

$V(\text{NaOH})$ – объём щёлочи, израсходованный на титрование, мл;

$V(\text{H}_2\text{SO}_4)$ – объём раствора серной кислоты, взятый для титрования, 10 мл.

Система оценивания:

1.	<i>Определение кислот в склянках по 5 баллов</i>	15 баллов
2.	<i>Уравнения реакций по 1 баллу</i>	2 балла
3.	<i>Расчёт концентрации кислоты</i>	3 балла
4	<i>Точность определения кислоты (Максимальный балл за относительную погрешность $\leq 2\%$ при бóльших ошибках снижать по одному баллу за каждый процент свыше 2 %)</i>	10 балл
	ИТОГО:	30 баллов

Методические указания: Желательно приготовить 2–3 варианта раствора серной кислоты с близкой концентрацией. Точная концентрация серной кислоты, установленная тем же способом, что и в задаче, сообщается проверяющим.

Одиннадцатый класс

(Апяри В. В.)

Поскольку, как сказано в условии, при взаимодействии ионов металлов с ЭДТА образуются комплексы состава 1 : 1, то расчёт концентрации ЭДТА и ионов свинца может быть осуществлён по формулам:

$$C_{\text{ЭДТА}} = \frac{C_{\text{ZnSO}_4} V_{\text{ZnSO}_4}}{V_{\text{ЭДТА}}} \text{ и } C_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{C_{\text{ЭДТА}} V_{\text{ЭДТА}}}{V_{\text{Pb}^{2+}}}, \text{ где:}$$

$C_{\text{ЭДТА}}$ – концентрация раствора ЭДТА (моль/л);

$V_{\text{ЭДТА}}$ – объём раствора ЭДТА, пошедший на титрование (мл);

C_{ZnSO_4} – концентрация раствора ZnSO_4 (моль/л);

V_{ZnSO_4} – объём раствора ZnSO_4 , взятый на титрование (мл);

$C_{\text{Pb}^{2+}}$ – концентрация раствора Pb^{2+} (моль/л);

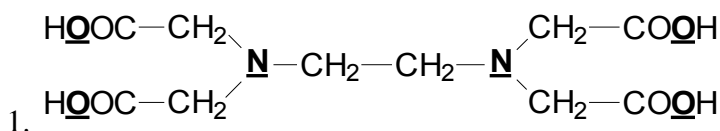
$V_{\text{Pb}^{2+}}$ – объём анализируемого раствора, взятого на титрование (мл).

Далее рассчитывают массовую концентрацию свинца по формуле:

$$C_{\text{Pb}^{2+}} (\text{г/л}) = C_{\text{Pb}^{2+}} (\text{моль/л}) \cdot M_{\text{Pb}}, \text{ где:}$$

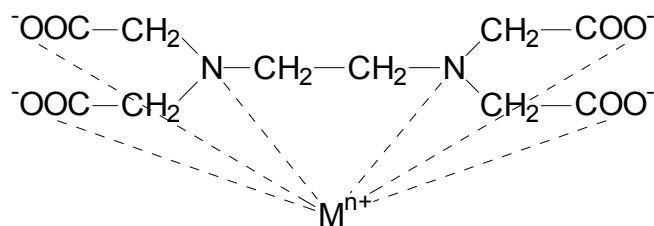
M_{Pb} – молярная масса свинца (207,2 г/моль).

Ответы на теоретические вопросы

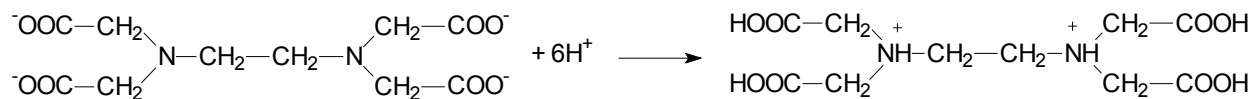


В образовании связей с комплексообразователем участвует 6 атомов (выделены жирным подчёркиванием).

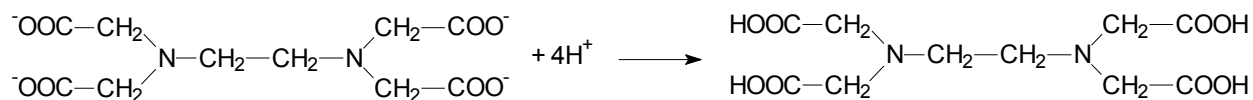
2. В структуре комплексов с ЭДТА можно выделить пять 5-членных циклов с участием комплексообразователя. 6-членных циклов в данном случае нет:



3. Комплексонометрическое титрование не проводят в сильноокислой среде, поскольку в этих условиях происходит протонирование основных центров ЭДТА, образующих связь с ионом металла и прочность комплекса уменьшается:



или



Комплексонометрическое титрование Zn^{2+} и Pb^{2+} не проводят и сильнощелочной среде, поскольку в этих условиях данные ионы образуют прочные гидроксокомплексы:



Система оценивания:

<p>Точность определения концентрации свинца:</p> <p>Максимальный балл при погрешности в пределах $\pm 0,1$ г/л, далее снимать по 1 б за каждые лишние $\pm 0,1$ г/л;</p>	20 баллов
<p>Ответы на теоретические вопросы:</p> <p>1. Указание донорных атомов в структуре ЭДТА – 1 б Подсчёт количества донорных атомов – 1 б</p> <p>2. Подсчёт количества циклов – 2 б</p> <p>3. Обоснование для сильноокислой среды: 1 уравнение (любое из указанных) – 2 б Обоснование для сильнощелочной среды: 2 уравнения по 2 балла – 4 б</p>	10 баллов
ИТОГО:	30 баллов

Методические указания: Следует приготовить 2–3 варианта раствора свинца с массовой концентрацией по свинцу 4–6 г/л. Точная концентрация свинца фиксируется до $\pm 0,1$ г/л и проверяется тем же способом, что и в задаче.