

Девятый класс

Задача 9-1 (авторы – А. А. Дроздов, М. Н. Андреев)

1. Газ, не поддерживающий горения и не изменяющий окраски индикаторов, вероятно, азот. Найдем количество газа. Оно равно $n = pV/RT = 0,125$ моль. Распространенный метод получения азота заключается в нагревании смеси растворов нитрита щелочного металла и раствора соли аммония. Наряду с азотом в ходе реакции образуется соль щелочного металла в количестве, эквивалентном количеству азота. Тогда $M(\text{соли}) = 7,31 / 0,125 = 58,5$ г/моль, что соответствует хлориду натрия. Эта соль растворима в воде, образует бесцветные кубические кристаллы.
2. Таким образом, один из исходных растворов представляет собой нитрит натрия, а другой – хлорид аммония. Масса вещества 1 равна $m_1 = 100 \cdot 1,026 \cdot 0,084 = 8,62$ г, $M = 8,62 / 0,125 = 69$ г/моль, что соответствует нитриту натрия. Масса вещества 2 равна $m_2 = 100 \cdot 1,06 \cdot 0,0631 = 6,69$ г. Тогда $M(\text{соли}) = 6,70 / 0,125 = 53,5$ г/моль. Это соответствует хлориду аммония.

Итак, вещество 1 – NaNO_2 , вещество 2 – NH_4Cl . Неизвестный газ – азот.

3. Массовая доля соли равна $7,31 / 205,1 = 3,56$ %.
4. Уравнение реакции 1: $\text{NaNO}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{N}_2 + \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$.
5. Азот можно получить разложением азидов щелочных металлов:
$$2\text{NaN}_3 = 2\text{Na} + 3\text{N}_2 \quad (2).$$

Система оценивания:

Определение каждого из трех веществ – по 4 балла	4 балла · 3 = 12 баллов
Определение массовой доли соли в растворе	4 балла
Уравнение реакции	2 балла
За один метод получения азота	2 балла
Итого	20 баллов

Задача 9-2 (автор – В. Долженко)

1) Уравнения реакций:



А



Б

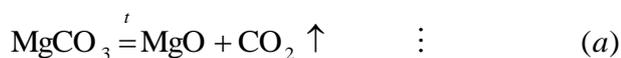


Расчет состава кристаллогидрата Ж	2 балла
Графическая формула Ж	1 балл
ИТОГО: 20 баллов	

Задача 9-3 (автор А. И. Жиров)

1. Бесцветным кристаллическим веществом X может быть карбонат, основной карбонат, гидрат карбоната магния: MgCO_3 , $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ (в общем виде $x\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot (1-x)\text{MgCO}_3$, где $0 < x < 1$), $\text{MgCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ соответственно.

Потеря массы при прокаливании и действии соляной кислоты для **безводного карбоната магния** должна быть одинаковой, согласно уравнениям реакций *a* и *b*.

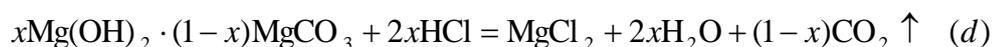


Потеря массы при растворении X в HCl составляет $(100 + 10) - 106.82 = 3.18$ г. Потеря массы в % составит $3.18 / 10 = 0.318$, или 31.8 %. Согласно уравнению *b*, при растворении 10 г безводного карбоната потеря массы должна составить $44 / 84.3 = 0.522$, или 52 %. Тогда реальная потеря массы при растворении меньше, чем теоретическая. Значит, был или основной карбонат, или кристаллогидрат.

Для основного карбоната в общем виде уравнение реакции термического разложения запишется



Уравнение реакции с кислотой



Потеря массы в результате термического разложения будет определяться значением *x* и будет лежать в пределах от 0.5219 (для $x = 0$) до 0.2135 (для $x = 1$). Это в любом случае меньше, чем в условии задачи.

Для основного карбоната в виде $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ реакции термического разложения и с кислотой можно записать



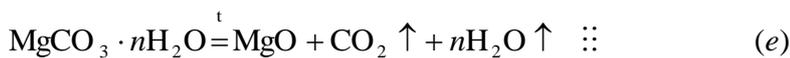
Потеря массы в реакции (c) составит

$$\frac{44 + 18}{24.3 \cdot 2 + 17 \cdot 2 + 60} = \frac{62}{142.6} = 0.4348$$

Это значение меньше, чем 0.708, значит это не основной карбонат.

Остался последний случай – кристаллогидрат.

Определим число молекул воды в $\text{MgCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, используя уравнение реакции термического разложения (e)



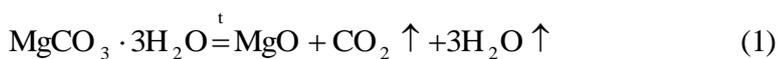
В реакции (e) относительная потеря массы по условию задачи

$$\Delta m = \frac{M(\text{CO}_2) + nM(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{MgCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})} = 0.708$$

$$44 + 18n = 0.708(84.3 + 18n)$$

$$n = 15.68 / 5.25 = 3$$

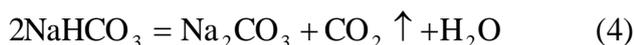
состав X – $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



2. Реакция получения



3. При нагревании гидрокарбоната натрия происходит реакция



4. Кроме нагревания можно использовать продувание раствора инертным газом, например, азотом, уносящим углекислый газ, для смещения равновесия и увеличения концентрации карбонат-иона.

Система оценивания

1. Предположение состава вещества X (карбонат, основной карбонат, кристаллогидрат карбоната) по 1 баллу за каждое $3 \cdot 1 = 3$ балла

Расчет потери массы при растворении в соляной кислоте 2 балла

Уравнения реакций растворения X и его термического разложения

По 2 балла за каждое $2 \cdot 2 = 4$ балла

Установление состава кристаллогидрата:

- химическая составляющая (уравнение (e) и (g)) 2 балла

- расчеты	4 балла
2. уравнение реакции получения X	2 балла
3. уравнение реакции при нагревании раствора гидрокарбоната	2 балла
4. Путь проведения синтеза	1 балл
Итого	20 баллов

Задача 9-4 (авторы И. А. Седов, О. В. Архангельская)

1. Из условия следует, что А, В и С являются оксидами одного и того же элемента.

Из таблицы 1 следует, что с 8 г кислорода будет соединяться A_r / B где B – валентность металла, а A_r – его молярная масса:

B	Формула оксида	Масса металла, г, соединяющегося с 8 г кислорода
1	Me_2O	$2 A_r / 2 = A_r / 1$
2	MeO	$A_r / 2$
3	Me_2O_3	$A_r / 3$
4	MeO_2	$A_r / 4$
5	Me_2O_5	$A_r / 5$
	И так далее	A_r / B

Для А: 88,15 г Me ——— 11,85 г кислорода
 A_r / B ——— 8 г кислорода
 Отсюда $A_r = 88,15 \cdot 8 B / 11,85 = 59,5 B$

Для В: 84,80 г Me ——— 15,20 г кислорода
 A_r / B ——— 8 г кислорода
 Отсюда $A_r = 84,80 \cdot 8 B / 15,20 = 44,63 B$

Для С: 83,22 г Me ——— 16,78 г кислорода
 A_r / B ——— 8 г кислорода
 Отсюда $A_r = 39,68 B$

Возможные A_r в соединениях А, В и С:

B	A		B		C	
	A_r	Me	A_r	Me	A_r	Me
1	59,5	Ni	44,63	Sc	39,68	Ar, Ca
2	119	Sn	89,26	Y	79,36	Se, Br
3	178,5	Hf	133,89	Cs	119,04	Sn
4	238	U	178,52	Hf	158,72	Tb
5	297,5	–	223,15	Fr	198,4	Au
6	357	–	267,78	–	238,08	U
7	416,5	–	312,41	–	277,76	

По условию задачи в каждом из трех оксидов содержится один и тот же элемент. Из таблицы следует, что это могут быть Sn, Hf и U. Олово можно отбросить сразу, так как оно не бывает трехвалентным. Hf может проявлять валентности 2, 3 и 4. Правда, из оксидов известно только соединение HfO_2 . Этот оксид обязательно должен был проявиться в колонке соединения С. Но его там нет.

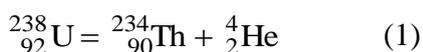
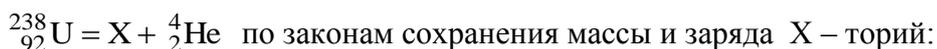
Остается только уран. Два оксида мы обнаружили: UO_2 – соединение А и UO_3 – соединение С

Теперь определим соединение В. Обозначим его как U_xO_y .

$$x : y = \frac{82,80}{238} : \frac{15,20}{16} = 0,356 : 0,95 = 1 : 6,67 = 3 : 8,$$

Итак, имеем UO_2 , U_3O_8 и UO_3 .

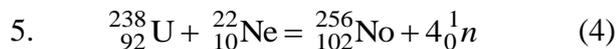
2. При разложении оксидов газом **X** может быть только кислород. Но из оксидов кислород получить крайне трудно. А оксиды урана практически не разлагаются. Но в случае урана может идти не только химический, но и **радиоактивный распад** с образованием гелия (газ X):



3. Ядерные (атомные) реакторы.

4. Чем активнее галоген, тем более сильным окислителем он является. В соединениях А и С уран проявляет степени окисления + 4 и + 6. Исходя из силы

окислителей и размеров их атомов, уравнения реакций урана с фтором и бромом выглядят следующим образом:

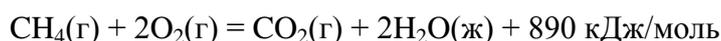


Система оценивания

1. Обоснованное определение соединений А, В и С	4·2,5 = 10 баллов
2. Определение X	2 балла
Уравнение реакции 1	2 балла
3. Название установок	0,5 балла
4. Уравнения реакций 2 и 3	2·1,5 = 3 балла
Обоснование	1,5 балла
5. Уравнение реакции 5	1 балл
ИТОГО	20 баллов

Задача 9-5 (автор В. В. Ерёмин)

При решении задачи надо учитывать: а) избыток-недостаток, б) то, что теплота прямо пропорциональна количеству. В качестве примера приведем расчет для сгорания метана:



$$\nu(\text{CH}_4) = 1000 / 16 = 62.5$$

$$\nu(\text{O}_2) = 1000 / 32 = 31.25 \text{ – недостаток. Расчет теплоты – по кислороду.}$$

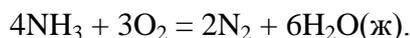
$$Q = 890 \cdot 31.25 / 2 = 13900 \text{ кДж.}$$

Очевидно, что наибольшая теплота – в реакциях сгорания. Проведем аналогичные расчеты для других веществ, результаты сведем в таблицу:

Уравнение реакции	Теплота реакции для $m_1 = m_2 = 1$ кг. Q , кДж
$C(\text{графит}) + O_2(\text{г}) = CO_2(\text{г})$	$394 \cdot (1000/32) = 12\ 300$
$2C(\text{графит}) + O_2(\text{г}) = 2CO(\text{г})$	$221 \cdot (1000/32) = 6\ 900$
$CH_4(\text{г}) + 2O_2(\text{г}) = CO_2(\text{г}) + 2H_2O(\text{ж})$	$890 / 2 \cdot (1000/32) = 13\ 900$
$2C_2H_2(\text{г}) + 5O_2(\text{г}) = 4CO_2(\text{г}) + 2H_2O(\text{ж})$	$2600 / 5 \cdot (1000/32) = 16\ 250$
$C_2H_4(\text{г}) + 3O_2(\text{г}) = 2CO_2(\text{г}) + 2H_2O(\text{ж})$	$1411 / 3 \cdot (1000/32) = 14\ 700$
$2H_2(\text{г}) + O_2(\text{г}) = 2H_2O(\text{ж})$	$572 \cdot (1000/32) = 17\ 900$
$S(\text{тв}) + O_2(\text{г}) = SO_2(\text{г})$	$297 \cdot (1000/32) = 9\ 300$
$2S(\text{тв}) + 3O_2(\text{г}) = 2SO_3(\text{г})$	$792 / 3 \cdot (1000/32) = 8\ 250$

Всю таблицу заполнять необязательно. Некоторые теплоты очевидно меньше, чем у метана, их рассчитывать нет необходимости. Ясно также, что теплота сгорания С до СО – меньше, чем до CO_2 .

Можно сжечь еще аммиак или сероводород. Рассчитаем теплоты реакций по закону Гесса:



$$Q = 6Q_{\text{обр}}(H_2O(\text{ж})) - 4Q_{\text{обр}}(NH_3) = 6 \cdot (572/2) - 4 \cdot (92/2) = 1532 \text{ кДж/моль реакции.}$$

Если аммиака и кислорода взято по 1 кг, то кислород – в недостатке:

$$Q = 1532 / 3 \cdot (1000/32) = 15\ 600 \text{ кДж.}$$



$$Q = 2Q_{\text{обр}}(H_2O(\text{ж})) + 2Q_{\text{обр}}(SO_2) - 2Q_{\text{обр}}(H_2S) = 2 \cdot (572/2) + 2 \cdot 297 - 2 \cdot 21 = 1145 \text{ кДж/моль реакции.}$$

Если сероводорода и кислорода взято по 1 кг, то кислород – в недостатке:

$$Q = 1145 / 3 \cdot (1000/32) = 11\ 900 \text{ кДж.}$$

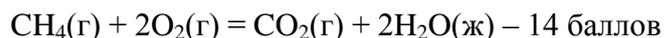
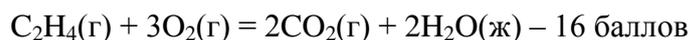
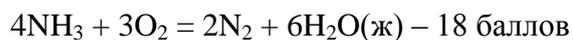
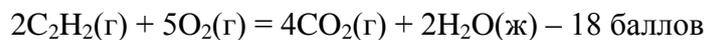
Ответ. Наибольшая теплота – при сгорании водорода. $Q = 17\ 900$ кДж.

Система оценивания

20 баллов – правильный ответ с правильным расчетом, если приведены разумные доказательства того, что теплота максимальна. Если доказательств нет, а только правильный ответ с расчетом, – 10 баллов.

Для других реакций – ниже указаны баллы при наличии каких-то аргументов (пусть даже не совсем ошибочных) в пользу данной реакции. Если приведен только расчет для одной реакции без обоснования, ставится **половина от указанной ниже суммы**.

Максимальные баллы за выбор других реакций (в случае правильного расчета теплового эффекта на моль реакции и на 1 кг реагентов):



Сгорание С или H₂S – 10 баллов, остальные реакции – 0 баллов, даже в случае правильного расчета.

За неверный расчет теплового эффекта – минус 5 баллов при неучете избытка-недостатка и минус 5 баллов при неверном расчете Q на моль реакции. При отсутствии обоснования – половина от максимального балла за расчет теплоты сгорания для данного процесса.

ИТОГО

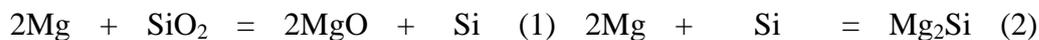
20 баллов

Десятый класс

Задача 10-1 (автор О. В. Архангельская)

1. Формула песка: SiO_2

2. $\nu(\text{Si}) = 105/28 = 3,75$ моль



Было, моль	1,7x	0,8x			0,1x	0,8x	
Изменения в ходе реакции,	-1,6x	-0,8x	1,6x	0,8x	-0,1x	-0,05x	0,05x
моль							
Итого, моль	0,1x	0	1,6x	0,8x	0	3,75	0,05x

$$0,8x - 0,05x = 3,75, \text{ отсюда } x = 5 \text{ моль}$$

Масса исходной смеси равна: $m(\text{Mg}) + m(\text{SiO}_2) = 1,7 \cdot 5 \cdot 24 + 0,8 \cdot 5 \cdot 60 = 444$ г.

3. MgO и Mg_2Si .



SiH_4 (силан) самопроизвольно загорается на воздухе:



Горение сопровождается вспышками

5. На $1,6 \cdot 5 = 8$ моль MgO (уравнения 1 и 3) потребуется 16 моль HCl .

На $0,05 \cdot 5 = 0,25$ моль Mg_2Si (уравнение 2 и 4) потребуется 1 моль HCl .

Всего 17 моль HCl .

По определению % концентрации раствора в 100 г раствора кислоты содержится 10 г HCl

или в (100/1,05) мл раствора ————— (10/36,5) моль HCl , а

в V мл ————— 17 моль, Отсюда

$$V = \frac{17 \cdot 100 \cdot 36,5}{1,05 \cdot 10} = 5909 \text{ мл раствора } \text{HCl}$$

Система оценивания:

1. Формула песка	1 балл
2. Запись уравнений 1	1 балла
Запись уравнения 2	2 балла
Расчет массы исходной смеси	6 баллов
3. Определение примесей	1·1 = 2 балла
4. Запись уравнений 3, 4 и 5	1·3 = 3 балла
Расчет объема HCl	5 баллов
ИТОГО	20 баллов

Задача 10-2 (автор Р. Панин)

1) Молярная масса газа **Z** равна $2.857 \text{ г/л} \cdot 22.4 \text{ л/моль} = 64 \text{ г/моль}$. Так как сульфат-анион в разбавленной серной кислоте не является окислителем, можно предположить, что речь идет об обменной реакции, а образующиеся кислоты нестабильны и разлагаются. В этом случае наиболее вероятно, что **Z** – это какой-то оксид. С учетом молярной массы перебор основных формул **Z** дает следующие результаты:

Формула оксида	Молярная масса М	Элемент	Примечания
M ₂ O	24 г/моль	Mg	Оксид Mg ₂ O неизвестен
MO	48 г/моль	Ti	Оксид TiO нелетуч
M ₂ O ₃	8 г/моль	–	
MO ₂	32 г/моль	S	SO ₂
MO ₃	16 г/моль	O	Молекула O ₄ неизвестна

В остальных случаях молярная масса М получается отрицательной. Таким образом, единственный разумный вариант **Z** – это **SO₂**. Так как реакция с участием серной кислоты – обменная, то источником серы является не H₂SO₄, а зашифрованные соли. Таким образом, соли **A–F** содержат натрий, серу и кислород, а элемент **X** – это **сера**.

2) Из соотношения SO₂/S можно оценить формальную степень окисления серы в соединении. Эта оценка будет правильной в случае, если вся сера из соединения при взаимодействии с серной кислотой выделилась в виде SO₂ и S.

Соль	A	B	C	D	E	F
Степень окисления	+4	+2	+3	+4	+4	+4/3
Молярная масса простейшей формульной единицы с одним атомом натрия (г/моль)	63	79	87	95	104	135

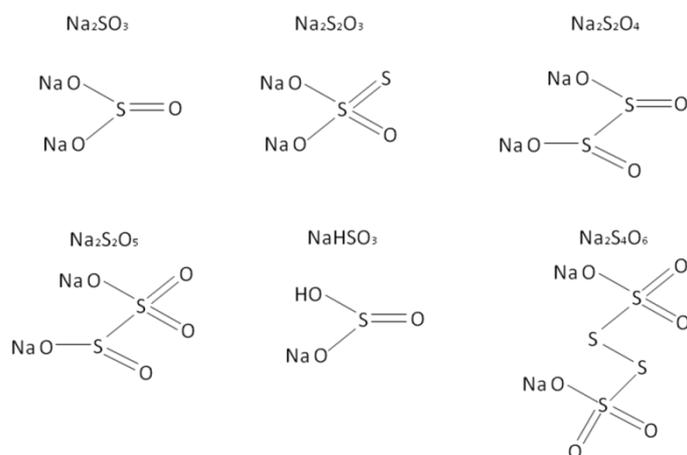
Представим формулы солей в общем виде Na_zS_yO_n. В соли **B** формальная степень окисления +2, z и y могут принимать только одно значение z = y = 1. Тогда, согласно расчету $nM(O) = M(B) - M(Na) - M(S) = 79 - 23 - 32 = 24 \text{ г}$. Это соответствует n = 1.5. Значит, соль содержит два атома натрия. Таким образом, **B** = **Na₂S₂O₃** тиосульфат. Расчетная формула согласуется с формальной степенью окисления. Степени окисления +4 соответствуют три соли: A, D и E. Запишем формулы солей в общем виде Na_zS_yO_n. Для соли A при z = 1 $nM(O) = M(A) - zM(Na) - yM(S) = 63 - 23 - y32$. В этом случае y может иметь только одно значение y = 1, $nM(O) = 8$, n = 0.5. Формула NaSO_{0.5} или Na₂S₂O, но такого соединения нет. Если соль A

содержит два атома натрия, то $nM(O) + yM(S) = M(A) - 2M(Na) = 126 - 46 = 80$ г. Разумный вариант при $y = 1$ и $n = 3$. Значит, соль **A** – **сульфит Na_2SO_3** . Аналогичными рассуждениями устанавливаем формулы солей D, E. Для соли **E** по молярной массе подходит **гидросульфит $NaHSO_3$** . Для соли D: $nM(O) = M(E) - M(Na) - yM(S) = 95 - 23 - y32$. Если $y = 1$, то $n = 2.5$, что соответствует составу $NaSO_{2.5}$. Значит соль D содержит два атома натрия. Формула соли **D** – **пиросульфит $Na_2S_2O_5$** . Эти формулы согласуются с результатами взаимодействия с серной кислотой. Во всех случаях выделяется только SO_2 .

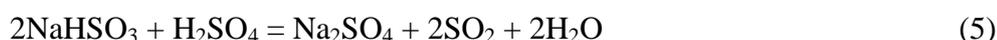
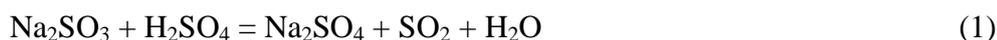
Исходя из массовой доли натрия простейшая молярная масса **C** будет равна $23 / 0.264 = 87$ г/моль, откуда на кислород и серу приходится $87 - 23 = 64$ г/моль, т. е. $S + 2O$, откуда простейшая формула **C** $NaSO_2$, а химическая – **$Na_2S_2O_4$ (дитионит натрия)**. Аналогичные рассуждения для **F** дают простейшую молярную массу $23 / 0.17 = 135$ г/моль, т. е. на кислород и серу приходится 112 г/моль. Если это представить как $1S + 5O$, то формула $NaSO_5$ выглядит маловероятной. Другой вариант – это $2S + 3O$, откуда формула **F** NaS_2O_3 или $Na_2S_4O_6$ – тетрагидрат натрия. При варианте представления $3S + 1O$ формула NaS_3O также маловероятна. Таким образом, **F = $Na_2S_4O_6$** . **X – сера, Z – SO_2**

A – Na_2SO_3 , B – $Na_2S_2O_3$, C – $Na_2S_2O_4$, D – $Na_2S_2O_5$, E – $NaHSO_3$, F – $Na_2S_4O_6$

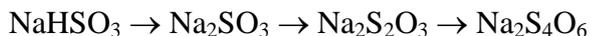
Структурные формулы **A–F**:



3) Взаимодействие вышеуказанных солей с разбавленной серной кислотой протекает следующим образом:



4) Зашифрованная цепочка одностадийных превращений имеет вид:



В соответствии с этой схемой могут быть предложены следующие реакции:



или



Система оценивания

1. Установление состава X и Z по 1 баллу	1·2 = 2 балла
2. Химические формулы солей А–F по 1 баллу	1·6 = 6 баллов
Графические формулы солей А–F по 0.5 балла	0.5·6 = 3 балла
3. Уравнения реакций 1–6 по 1 баллу	1·6 = 6 баллов
4. Уравнения реакций 7–9 по 1 баллу	1·3 = 3 балла
Итого	20 баллов

Задача 10-3 (автор О. В. Архангельская)

1. Найдем молярные массы соединений:

№	Соединение	ω(%)	Расчет молярных масс
1	XYZ ₂ L ₂₄ O ₂₀	64.13	$M_1 = 20 \cdot 16 \cdot 100 / 64.13 = 499 \text{ г/моль}$
2	XYL ₄ O ₄	40.25	$M_2 = 4 \cdot 16 \cdot 100 / 40.25 = 159 \text{ г/моль}$
3	X ₂ Y ₂ O ₇	38.095	$M_3 = 7294 \cdot 16 \cdot 100 / 38.095 = 216 \text{ г/моль}$
4	XZLO ₄	47.06	$M_4 = 4 \cdot 16 \cdot 100 / 47.06 = 136 \text{ г/моль}$

2. Пусть X, Y, Z и L – молярные массы соответствующих элементов.

Тогда:

$$499 = X + Y + 2Z + 24L + 20 \cdot 16 \rightarrow X + Y + 2Z + 24L = 179 \quad (1)$$

$$159 = X + Y + 4L + 64 \rightarrow X + Y + 4L = 95 \quad (2)$$

$$216 = 2X + 2Y + 7 \cdot 16 \rightarrow 2X + 2Y = 182 \quad (3)$$

$$136 = X + Z + L + 64 \rightarrow X + Z + L = 72 \quad (4)$$

Умножим уравнение (2) на 2 и вычтем из него (3), получим: $L = 1$.

L – водород (H)

Подставим значение L в уравнения (1) и (2) и вычитая одно из другого, получаем: $Z = 32$.

Z – сера (S)

Из уравнения (4): $X + 32 + 1 = 72$, отсюда $X = 39$.

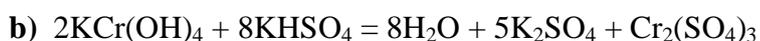
X – калий (K)

И, наконец из уравнения (3): $2 \cdot 39 + 2Y = 182$, отсюда $Y = 52$.

Y – хром (Cr)

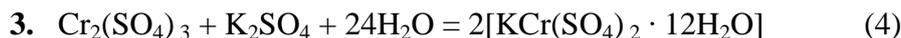
Итак

№	Соединение	Брутто-формула	Формула	Класс	Подкласс	Название
1	$XYZ_2L_{24}O_{20}$	$KCrS_2H_{24}O_{20}$ Большое число атомов O и H наводит на мысль о кристаллогидрате	$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Соль	Кристаллогидрат двойной соли	Кристаллогидрат дисульфата хрома (III) - калия
2	XYL_4O_4	$KCrH_4O_4$	$KCr(OH)_4$	Соль	Комплексная соль	Тетрагидроксохромат (III) калия
3	$X_2Y_2O_7$	$K_2Cr_2O_7$	$K_2Cr_2O_7$	Соль	Средняя соль	Дихромат калия
4	$XZLO_4$	$KSHO_4$	$KHSO_4$	Соль	Кислая соль	Гидросульфат калия

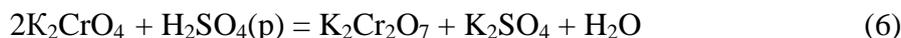
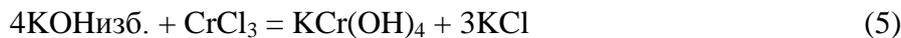


или





Совместная кристаллизация двух солей.



Система оценивания.

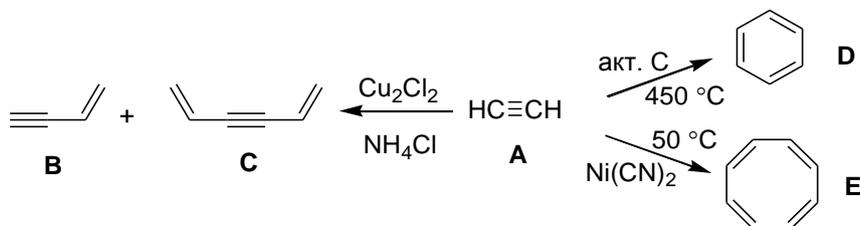
1.	Расчет молярных масс соединений 1 – 4	0,5·4 = 2 балла
2.	Определение (расчет) элементов X, Y, Z и L	2·4 = 8 баллов
3.	Определение соединений 1 – 4	0,5·4 = 2 балла
4.	Реакции 1 и 5	0,5 · 2 = 1 балл
5.	Реакции 2, 3 и 6	1·3 = 3 балла
6.	Реакции 4 и 7	2·2 = 4 балла

ИТОГО

20 баллов

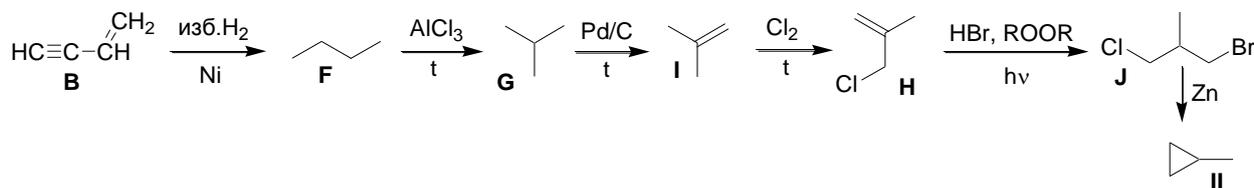
Задача 10-4 (автор С. Г. Бахтин)

1. $M_A = 13 \cdot 2 = 26$ – ацетилен C_2H_2 . С учетом массовых отношений и методов получения олигомеров, можно написать:



2. При гидрировании **В** избытком водорода будет получен продукт полного гидрирования, т. е. н-бутан **Г**. Согласно условию, при нагревании его над хлоридом алюминия он изомеризуется. Для н-бутана существует только один изомер – изобутан (2-метилпропан) **Г**. Это вещество далее подвергают действию палладия на угле. Pd/C является катализатором гидрирования алкенов в алканы, но изобутан – насыщенный углеводород. Значит, произошла обратная реакция дегидрирования алкана в алкен (любые катализаторы одинаково ускоряют как прямую, так и обратную реакции). Далее полученный изобутилен подвергают хлорированию. На основании массовой доли углерода в полученном продукте **Н** ($\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$) можно сделать вывод, что произошло не электрофильное присоединение Cl_2 к алкену, а замещение одного атома водорода в CH_3 группе на Cl (хлорирование в аллильное положение

– реакция Львова; водороды при двойной связи так не замещаются). Полученный продукт **H** присоединяет 1 эквивалент HBr , о чем свидетельствует значение ω_{C} . Если реакция прошла согласно правилу Марковникова, то дальнейший синтез будет выглядеть следующим образом: **H** \rightarrow 2-бром-2-метил-1-хлорпропан (**J**) \rightarrow изобутилен (**II**). Однако изобутилен не может быть веществом **II**, т. к. он уже фигурировал в нашей схеме под номером **I**. Отсюда делаем вывод, что мы сделали неправильное заключение, и HBr на самом деле присоединился к **H** против правила Марковникова. Действительно, известно, что в условиях инициирования радикальных реакций HBr присоединяется именно так (реакция Хараши). В результате находим, что **II** – метилциклопропан:

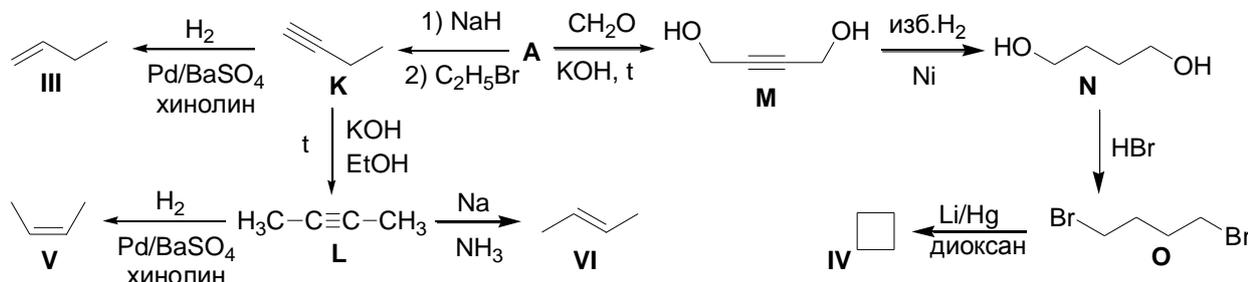


В ходе получения **K** ацетилен вначале действием NaNH_2 переводят в сильный нуклеофил – ацетиленид натрия, который замещает Br в бромэтане (выделяется NaBr) с образованием 1-бутина **K**. При гидрировании **K** на «отравленном» катализаторе он присоединяет только 1 моль H_2 с образованием нового изомера C_4H_8 – 1-бутена **III**.

При нагревании со спиртовым раствором щелочи 1-бутин, согласно условию, изомеризовался в **L**. Теоретически для 1-бутина возможно существование нескольких изомеров: 2-бутин, 1,2-бутадиен, 1,3-бутадиен, циклобутен, 1-метилциклопропен, 2-метилциклопропен. Однако поскольку к **L** далее было применено гидрирование в тех же условиях, что и для 1-бутина, заключаем, что **K** и **L** принадлежат к одному классу соединений. Т. е. **L** – также алкин (2-бутин). При гидрировании **L** на «отравленном» катализаторе получают *цис*-бутен-2 **V**. Образование конкретного стереоизомера с *цис*-конфигурацией двойной связи обусловлено спецификой протекания реакции гидрирования: атомы водорода на поверхности катализатора расположены с одной стороны по отношению к подходящей к поверхности катализатора молекуле алкина. Если же **L** восстанавливать водородом в момент выделения (Na в аммиаке), то с учетом того, что *цис*-бутен-2 мы уже синтезировали, устанавливаем, что продуктом гидрирования в этой системе будет *транс*-бутен-2 **VI**.

Теперь расшифруем синтез единственного оставшегося изомера **IV**. Из шести теоретически возможных изомеров брутто-формулы C_4H_8 это может быть только циклобутан. Данное утверждение помогает понять, что присоединение ацетилена к формальдегиду (реакция Фаворского) прошло в мольном соотношении $\text{C}_2\text{H}_2:\text{CH}_2\text{O}$ 1:2 с образованием 2-бутин-1,4-диола **M** (в случае соотношения 1 : 1 продукт будет содержать только 3 атома углерода и

тогда на циклобутан мы в конце не выйдем). В избытке H_2 **М** присоединяет 2 моль водорода (это подтверждает значение ω_C). Заключительные стадии синтеза **IV** – замещение OH групп на бром и отщепление двух атомов Br амальгамой лития с одновременным замыканием 4-членного цикла:



Система оценивания

Все структурные формулы по 1 баллу. Всего 20 баллов.

Задача 10-5 (автор В. В. Ерёмин)

$$1. \quad K = \frac{[Mb \cdot CO]}{[Mb] p_{CO}}$$

$$p_{1/2} = 0.018 \text{ мм рт. ст.} = 2.4 \cdot 10^{-5} \text{ бар.}$$

При $p_{CO} = p_{1/2}$, $[Mb \cdot CO] = [Mb]$, поэтому $K = 1 / p_{1/2} = 1 / 2.4 \cdot 10^{-5} = 41700$.

$$\frac{1}{p_{1/2}} = \frac{[Mb \cdot CO]}{[Mb] p_{CO}}$$

При $p_{CO} = 2p_{1/2}$, $[Mb \cdot CO] = 2[Mb]$, это означает, что связано $2/3 = 67\%$ миоглобина.

2. Доля связанного миоглобина равна α , а свободного $1-\alpha$:

$$\alpha = \frac{[Mb \cdot CO]}{[Mb] + [Mb \cdot CO]}, \quad 1 - \alpha = \frac{[Mb]}{[Mb] + [Mb \cdot CO]}$$

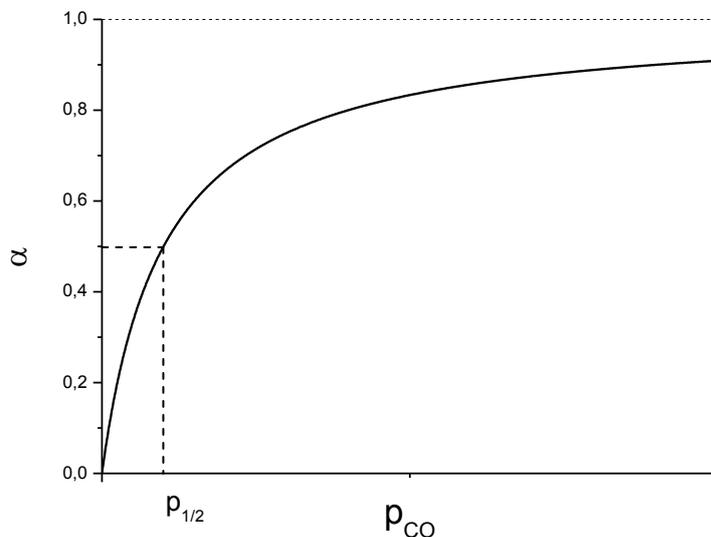
Поделим числитель и знаменатель в выражении для константы равновесия на общую концентрацию миоглобина в растворе, $[Mb] + [Mb \cdot CO]$:

$$K = \frac{\alpha}{(1 - \alpha) p_{CO}},$$

откуда:

$$\alpha = \frac{K p_{CO}}{1 + K p_{CO}}.$$

График $\alpha(p_{\text{CO}})$ представляет собой кривую с насыщением, начинающуюся в нуле и стремящуюся при больших давлениях к предельному значению $\alpha_{\infty} = 1$.



3. Запишем константы равновесий связывания миоглобина:

$$K_{\text{O}_2} = \frac{[\text{Mb} \cdot \text{O}_2]}{[\text{Mb}] p_{\text{O}_2}} = \frac{41700}{220}$$

$$K_{\text{CO}} = \frac{[\text{Mb} \cdot \text{CO}]}{[\text{Mb}] p_{\text{CO}}} = 41700$$

Поделим одну константу на другую с учетом того, что по условию $p_{\text{CO}} = 0.1 p_{\text{O}_2}$:

$$\frac{[\text{Mb} \cdot \text{O}_2]}{[\text{Mb} \cdot \text{CO}]} = \frac{K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}{K_{\text{CO}} p_{\text{CO}}} = \frac{1}{22}$$

Ответы.

1. а) $K = 41700$. б) 67%.

2. $\alpha = \frac{K p_{\text{CO}}}{1 + K p_{\text{CO}}}$

3. В 22 раза.

Система оценивания

1. Выражение для константы через давление кислорода – 2 балла

(1 балл – если выражение включает концентрацию кислорода)

Значение константы равновесия – 3 балла

(1 балл – если давление кислорода выражено не в барах, а в мм рт. ст. За стандартное

давление 1 атм ставится полный балл)

Расчет доли связанного миоглобина – 3 балла

(Полный балл ставится даже в том случае, если правильное значение будет получено с неправильной константой. Если вместо доли будет найдено отношение $[MbCO]/[Mb]$ – 2 балла из 3).

Итого – 8 баллов

2. Правильное выражение – 3 балла,

Правильный график – 3 балла.

Если на графике не подписаны оси – штраф по 0.5 балла за каждую ось.

Итого – 6 баллов

3. Выражения для двух констант – 2 балла.

Расчет константы для кислорода – 1 балл

Расчет искомого отношения – 3 балла

Итого – 6 баллов

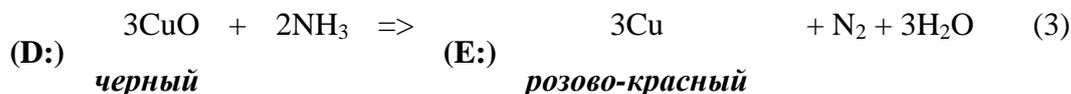
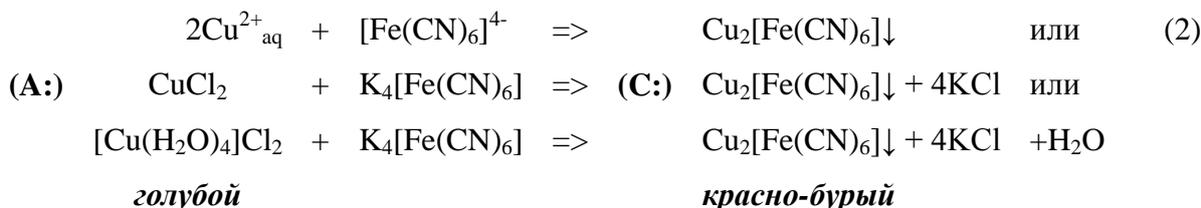
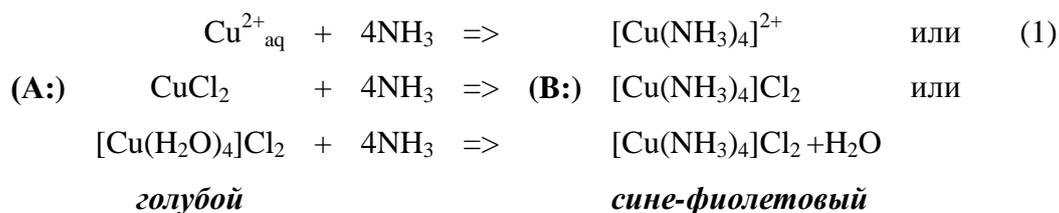
Итого за задачу

20 баллов

Одиннадцатый класс

Задача 11-1 (автор В. Д. Долженко)

Так как (1) при добавлении к голубому раствору соли **A** аммиака образуется сине-фиолетовый раствор, (2) восстановление бинарного **D** аммиаком дает розово-красное вещество, а (3) при добавлении к голубому раствору желтой кровяной соли выпадает красно-бурый осадок, логично предположить, что элементом **X** является медь, что позволяет написать следующие реакции:

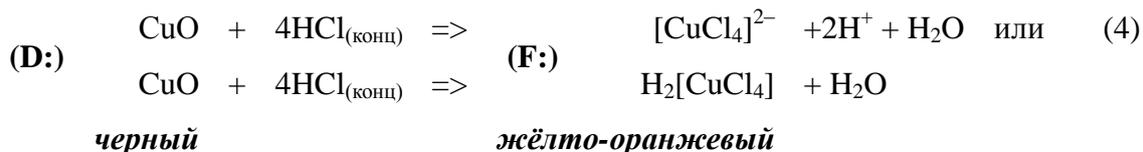


Бинарное вещество **D** – это оксид меди (II), имеющий черную окраску.

Поскольку раствор CuCl_2 образовался при разбавлении солянокислого раствора, вещество **F** является хлоридным комплексом, так как кроме меди другие металлы в раствор не вводились, а для меди (II) характерно координационное число равное четырем, то состав **F** может быть выражен формулой: $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$, к аналогичному выводу можно придти, используя массовую долю меди в цезиевой соли:

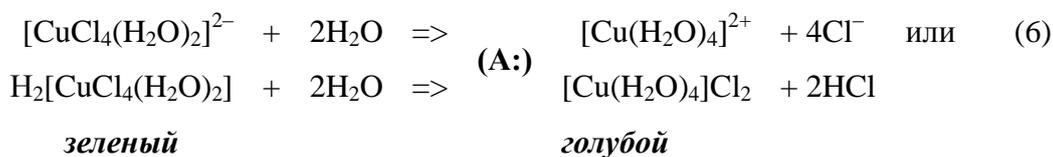
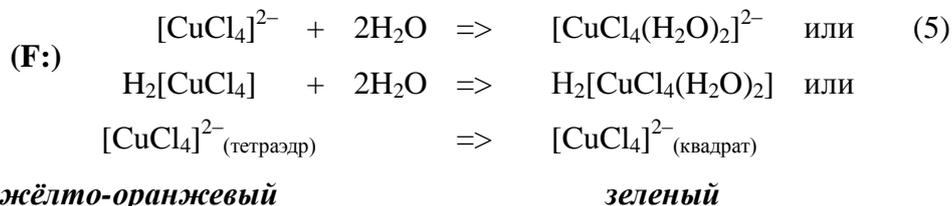
$$\omega(\text{Cu}) = 0.1349 \Rightarrow M(\text{цезиевой соли вещества F}) = 63.546 / 0.1349 = 471.106 \text{ (г/моль)}$$

Состав соли Cs_2CuCl_4 .



Желто-оранжевая окраска объясняется присутствием тетраэдрического иона $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ при разбавлении образуется октаэдрический ион $[\text{CuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, придающий раствору зеленую окраску. Хлорид-ионы располагаются в вершинах квадрата вокруг иона меди в

экваториальной плоскости, а молекулы воды находятся в аксиальных положениях. При еще большем разбавлении раствор становится голубым, т. к. вода вытесняет хлорид-ионы из ближнего координационного окружения меди образуется аквагидратированный ион: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, или $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, или $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$ (все предложенные варианты могут считаться верными):



Система оценивания

Верно определенный элемент X – 1 балл	1
Каждое верно определенное вещество (A–F) по 0,5 балла	3
Расчет состава вещества B – 1 балл	1
Каждое уравнение реакции по 2 балла	12
если коэффициенты расставлены неверно, то 1 балл за уравнение	
Верное указание цвета вещества A – 1 балл	1
Объяснение изменения окраски – 2 балла	2
ИТОГО:	20

Задача 11-2 (авторы И. А. Седов, О. К. Лебедева)

Минералами, основным компонентом которых является бинарное соединение, могут быть галогениды, сульфиды или оксиды. Поскольку металл образует несколько бинарных соединений, то это не галогенид. В качестве минералов встречаются только галогениды щелочных и щелочноземельных металлов, а у них только одно валентное состояние. Согласно условию задачи, вещество А получают из соли Е, содержащей аммоний, в результате ее термического разложения с последующим восстановлением продукта разложения водородом. Так обычно получают оксиды. Значит, в состав минерала входят оксиды металла.

Из таблицы 1 следует, что с 8 г кислорода будет соединяться A_r / B где B – валентность металла, а A_r – его молярная масса:

B	Формула оксида	Масса металла, г, соединяющегося с 8 г кислорода
1	Me ₂ O	$2 A_r / 2 = A_r / 1$
2	MeO	$A_r / 2$
3	Me ₂ O ₃	$A_r / 3$
4	MeO ₂	$A_r / 4$
5	Me ₂ O ₅	$A_r / 5$
	И так далее	A_r / B

Для А: 88,15 г Me ——— 11,85 г кислорода

A_r / B ——— 8 г кислорода

Отсюда $A_r = 88,15 \cdot 8 B / 11,85 = 59,5 B$

Для В: 84,80 г Me ——— 15,20 г кислорода

A_r / B ——— 8 г кислорода

Отсюда $A_r = 84,80 \cdot 8 B / 15,20 = 44,63 B$

Для С: 83,22 г Me ——— 16,78 г кислорода

A_r / B ——— 8 г кислорода

Отсюда $A_r = 39,68 B$

Возможные A_r в соединениях А, В и С:

B	А		В		С	
	A_r	Me	A_r	Me	A_r	Me
1	59,5	Ni	44,63	Sc	39,68	Ar, Ca
2	119	Sn	89,26	Y	79,36	Se, Br
3	178,5	Hf	133,89	Cs	119,04	Sn
4	238	U	178,52	Hf	158,72	Tb
5	297,5	–	223,15	Fr	198,4	Au
6	357	–	267,78	–	238,08	U
7	416,5	–	312,41	–	277,76	

По условию задачи в каждом из трех оксидов содержится один и тот же элемент. Из таблицы следует, что это могут быть Sn, Hf и U. Олово можно отбросить сразу, так как оно не бывает трехвалентным. Hf может проявлять валентности 2, 3 и 4. Правда из оксидов известно

только соединение HfO_2 . Этот оксид обязательно должен был проявиться в колонке соединения С. Но его там нет.

Из ряда возможных решений следует выбрать уран, т. к. в п. п.1, 2 и 3 говорится, что газ X был открыт раньше, чем выделен, получается из металла Y, и они используются в энергетике.

Два оксида мы обнаружили: UO_2 – соединение А и UO_3 – соединение С.

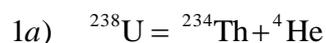
Теперь определим соединение В. Обозначим его как U_xO_y .

$$x : y = \frac{82,80}{238} : \frac{15,20}{16} = 0,356 : 0,95 = 1 : 6,67 = 3 : 8.$$

Итак, имеем UO_2 , U_3O_8 и UO_3

Тогда **А – UO_2 , В - U_3O_8 , С – UO_3 , металл Y – U.**

2. При радиоактивном распаде урана в результате α - и β - распада образуется в небольших количествах гелий. Уравнение 1a соответствует первой стадии радиоактивного распада урана. Уравнение 1b соответствует конечному продукту распада ряда ^{238}U . В качестве правильного ответа может быть засчитано любое уравнение.



В 1895 г Рамзай, Клеве и Ленге отделили гелий из образца минерала, названного клеветом, от других газов и подтвердили его природу по наличию спектральных линий, ранее обнаруженных на солнце.

Таким образом, металл Y – уран, газ X – гелий.

3. Ядерные (атомные) реакторы.

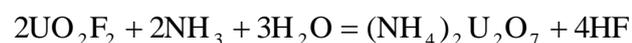
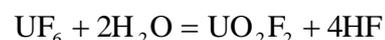
4. Исходя из процентного содержания урана в соединении D определим его молярную массу.

$$M(\text{D}) = \frac{238}{0.6762} = 352 \text{ г/моль}$$

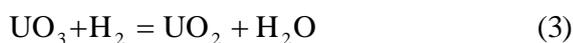
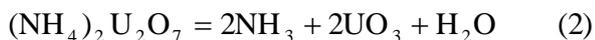
Поскольку соединение бинарное, то его состав можно выразить как $\text{U}\text{Э}_n$. Тогда $M(\text{Э}) = (352 - 238) / n = 114 / n$. При $n = 6$, получаем Э это фтор. Тогда

D – UF_6

При гидролизе гексафторида урана образуется фторид уранила, который при действии водного раствора аммиака дает осадок E (NH_4)₂U₂O₇ (диуранат аммония), содержащий 76.28 % урана

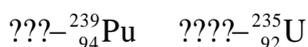
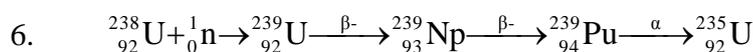


При нагревании на воздухе диуранат аммония разлагается с образованием оксида UO_3 , который восстанавливают водородом до UO_2



5. Поскольку вещество J имеет тот же элементный состав, что и D, то это фторид урана.

$$M(UF_m) = 238 / 0.7580 = 314 \text{ г/моль. Тогда } m = (324 - 238) / 19 = 4.$$



Система оценивания.

1. Установление состава оксидов А-С и металла Y по 2 балла	$4 \cdot 2 = 8$ баллов
2. Установление газа X	2 балла
Уравнение реакции 1 (в любом виде)	1 балл
3. название установки (любое)	1 балл
4. Формулы веществ D, F по 1 баллу	$2 \cdot 1 = 2$ балла
Уравнения 2 и 3 по 1 баллу	$2 \cdot 1 = 2$ балла
5. Формула J	1 балл
Уравнение 4	1 балл
6. Четыре металла по 0.5 балла	$4 \cdot 0.5 = 2$ балла
Итого	20 баллов

Задача 11-3 (См. задачу 10-4)

Задача 11-4 (автор И. В. Трушков):

1. Поскольку при горении веществ образуются только углекислый газ и вода, их брутто формулы: $C_xH_yO_z$. Расчеты показывают, что при сжигании смеси образовалось $1.344/22.4 = 0.06$ моль CO_2 и $1.08/18 = 0.06$ моль воды. Следовательно, из 2.12 г смеси 0.72 г ($0.06 \cdot 12$) приходилось на углерод и 0.12 г ($0.06 \cdot 2$) на водород. Количество моль атомов кислорода в веществах А-С равно: $(2.12 - 0.72 - 0.12)/16 = 0.08$ моль.

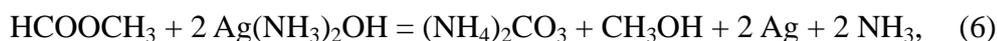
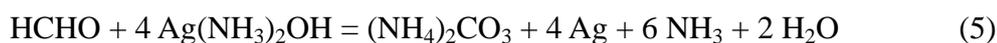
При обработке 2.12 г смеси А-С аммиачным раствором оксида серебра образуется 11.88/108 = 0.11 моль серебра. Это «реакция серебряного зеркала»:



Поскольку окисление одного моля RCHO приводит к образованию 2 молей серебра, это означает, что из 0.06 молей углерода в исходной смеси $0.11/2 = 0.055$ (92%) моль входит в состав групп –CHO. Можно предположить, что одно из соединений – формальдегид, HC(O)H (содержащий «2 группы –CHO»), а два других также содержат группу –CHO. Продуктом восстановления формальдегида является метанол, CH₃OH. По условию это единственный органический продукт, следовательно, образовалось 0.06 моль метанола. Это составляет 1.92 г, что соответствует условию.

Далее, уменьшение массы при восстановлении смеси при действии LiAlH₄ возможно только в том случае, если один из компонентов – муравьиная кислота HCOOH, превращающаяся при этом в спирт CH₃OH. Метанол может образоваться также при восстановлении сложного эфира HCOOCH₃ (при этом образуются две молекулы CH₃OH). Итак, исходные соединения (А, В, С) – муравьиная кислота HCOOH, формальдегид CH₂O и метилформиат HCOOCH₃.

2. Напишем уравнения реакций окисления:



а также схемы реакций восстановления (согласно условию они не оцениваются):



3. Теперь мы можем рассчитать количественный состав смеси. Пусть в смеси было x моль HCO₂H, y моль CH₂O и z моль HCO₂CH₃. Тогда из реакции сжигания расчеты по С или Н дают $x + y + 2z = 0.06$; расчет по кислороду: $2x + y + 2z = 0.08$; из реакции с аммиачным раствором оксида серебра $2x + 4y + 2z = 0.11$. Отсюда сразу получаем $x = 0.02$ моль. Дальнейший расчет дает $y = 0.01$ моль, $z = 0.015$ моль.

Можно проверить наши расчеты по массе образовавшегося метилового спирта (D) при

восстановлении LiAlH_4 смеси веществ А–С:

Масса $D = 32(x + y + 2z) = 32(0.02 + 0.01 + 2 \cdot 0.015) = 19.2$ г, что совпадает с условием задачи.

Система оценивания:

4 структурные формулы по 2 балла	8 баллов.
6 уравнений реакций окисления по 1 баллу.	6 баллов.
Расчет содержания в смеси каждого компонента по 1.5 балла.	4.5 балла.
Проверка количественного содержания смеси	1.5 балла.
Итого 20 баллов.	

Задача 11-5 (автор В. В. Ерёмин)

1. Исходное количество вещества X:

$$\nu(\text{X}) = \frac{PV}{RT} = \frac{117.1 \cdot 10.0}{8.314 \cdot 503} = 0.28 \text{ моль.}$$

Молярная масса X:

$$M(\text{X}) = m / \nu = 16.80 / 0.28 = 60 \text{ г/моль.}$$

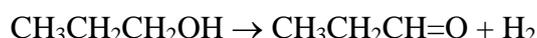
После реакции в газовой фазе при 0°C осталось вещества:

$$\nu = \frac{PV}{RT} = \frac{47.7 \cdot 10.0}{8.314 \cdot 273} = 0.21 \text{ моль.}$$

Масса вещества: $16.80 - 16.38 = 0.42$ г.

Молярная масса вещества: $M = 0.42 / 0.21 = 2$ г/моль, это – H_2 .

Вещество с молярной массой 60 г/моль, которое разлагается с образованием H_2 , это – пропанол-1 или пропанол-2. Продукт дегидрирования обесцвечивает бромную воду, следовательно это – альдегид, а не кетон, поэтому исходное вещество – пропанол-1:



2. В реакцию вступило 0.21 моль спирта, и образовалось 0.21 моль пропаналя. Состав жидкости: 0.07 моль (25 %) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и 0.21 моль (75 %) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{O}$.

3. Найдем зависимость количества реагента (пропанола-1) от времени. Пусть к моменту времени t осталось x моль пропанола-1, тогда в реакцию вступило $(0.28 - x)$ моль и образовалось по $(0.28 - x)$ моль пропаналя и водорода. Общее количество вещества составит:
 $\nu_{\text{общ}} = x + 2 \cdot (0.28 - x) = 0.56 - x$ моль.

Используя уравнение Клапейрона–Менделеева, пересчитаем зависимость давления от времени в зависимости количества вещества от времени:

t , МИН	0	10	20
$V_{\text{общ}}$, МОЛЬ	0.280	0.384	0.449
$V_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}}$, МОЛЬ	0.280	0.176	0.111

За равные промежутки времени распадается разное количество пропанола-1, поэтому 0-й порядок не подходит. Попробуем первый порядок:

t , МИН	10	20
$V_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}}$, МОЛЬ	0.176	0.111
$k = \frac{1}{t} (\ln(0.28) - \ln v)$, мин^{-1}	0.0464	0.0463

Константа k практически не изменяется со временем, значит данная реакция имеет первый порядок. Через 30 мин остается 0.07 моль пропанола-1 (см. п.2), или $\frac{1}{4}$ от исходного количества, следовательно 30 мин – это два периода полураспада. Период полураспада равен 15 мин.

Другой способ расчета: $t_{1/2} = \ln(2) / k = \ln(2) / 0.0463 = 15.0$ мин.

4.

t , МИН	0	10	20
образовалось:			
$V_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}}$, МОЛЬ	0	0.104	0.169
Q , кДж	0	-4.14	-6.76
Q_m , кДж/моль	-	-39.8	-40.0

Теплота реакции: -39.9 кДж/моль:



Ответы.

1. X – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.
2. 25 % $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 75 % $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{O}$
3. 1-й порядок. $t_{1/2} = 15$ мин.
4. -39.9 кДж/моль.

Система оценивания

1. Расчет исходного количества вещества – 1 балл
- Расчет конечного количества вещества – 1 балл
- Определение молярной массы реагента – 1 балл
- Определение водорода – 1 балл
- Уравнение реакции – 1 балл

Итого – 5 баллов

2. Качественное определение состава жидкой фазы – 2 балла

Расчет состава смеси по молям – 1 балл

Расчет процентного состава – 1 балл

Итого – 4 балла

3. Пересчет общего давления в количество исходного вещества в любой момент времени – 2 балла.

Доказательство 1-го порядка – 3 балла

(если доказано, что порядок – ненулевой, то – 1 балл)

Определение периода полураспада – 2 балла

Итого – 7 баллов

4. Определение количества продукта в любой момент времени – 2 балла

Расчет теплового эффекта в кДж/моль – 2 балла (достаточно одного момента времени)

Итого – 4 балла

Итого за задачу

20 баллов

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

(авторы Саморукова О.Л, Аняри В.В.)

Заполним таблицу:

	NH_4Cl	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	MgSO_4	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	MnCl_2	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	ZnSO_4	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$
H_2O	Раств.	Раств.	Раств.	Не раств.	Раств.	Раств.	Раств.	Раств.	Не раств.
HCl	-	$\text{CO}_2\uparrow$ Р-ция №1	-	Раств. Р-ция №2	-	↓бел., раств. при t° Р-ция №3	↓желт., $\text{SO}_2\uparrow$ Р-ция №4	-	раств. Р-ция №5
NaOH	$\text{NH}_3\uparrow$ Р-ция №6	$\text{NH}_3\uparrow$ Р-ция №7	↓бел. Р-ция №8	-	↓бел., бурет на возд. Р-ции №9, 10	↓бел., раств. в изб. Р-ции №11, 12	-	↓раств. в изб. Р-ции №13, 14	Раств. в изб. Р-ции №15, 14

Основываясь на индивидуальных свойствах открываемых солей, можно идентифицировать каждую соль.

Ниже приведен один из возможных вариантов решения:

С использованием шпателя перенесем небольшие количества твердых веществ в пустые пробирки и добавим небольшое количество дистиллированной воды. Перемешивая содержимое пробирок, будем следить за растворением веществ. Не наблюдаем растворения в пробирках № 4 и № 9. Следовательно, в одной из пробирок находится фосфат кальция, а в другой – фосфат цинка. Чтобы различить эти два вещества прибавим к содержимому соответствующих пробирок раствор NaOH . Наблюдаем растворение осадка в пробирке № 9. Значит, она содержала $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, а пробирка № 4 – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Прибавим к растворам в остальных пробирках HCl . Наблюдаем выделение газа в пробирке № 2, образование белого осадка в пробирке № 6 и желтоватого – в пробирке № 7 (также отмечаем появление резкого запаха сернистого газа). Проверим, что белый осадок в пробирке № 6 растворяется при нагревании ее содержимого на водяной бане. Данные факты подтверждают присутствие в пробирках № 2, 6 и 7 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, соответственно.

К растворам в оставшихся четырех пробирках будем постепенно прибавлять щелочь. Наблюдаем образование белых осадков в пробирке № 3 и № 5, нерастворимых в избытке NaOH , а также образование и последующее растворение осадка в пробирке № 8; в пробирке № 1 видимых изменений не отмечается. Оставляем пробирки на несколько минут на воздухе. Наблюдаем изменение цвета осадка в пробирке № 5 с белого на бурый. Таким образом, в

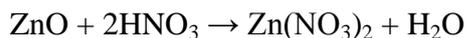
пробирке № 3 – MgSO_4 , в пробирке № 5 – MnCl_2 , в пробирке № 8 – ZnSO_4 , а в пробирке № 1 – NH_4Cl . Проверим последнее, нагрев раствор в пробирке № 1 на водяной бане и поднеся к ее отверстию влажную фенолфталеиновую бумажку, которая при этом окрасилась в розовый цвет.

Уравнения реакций:

- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{HCl} \rightarrow 3\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{PbCl}_2\downarrow + 2\text{HNO}_3$
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{SO}_2\uparrow + \text{S}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{HCl} \rightarrow 3\text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$
- $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \xrightarrow{t} \text{NaCl} + \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{NaOH} \xrightarrow{t} \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{NH}_3\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{MgSO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- $\text{MnCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaCl}$
- $2\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MnO}(\text{OH})_2$ (допускается написание MnO_2)
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaOH}_{\text{нед}} \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaNO}_3$
- $\text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH}_{\text{изб}} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$ (допускается написание $\text{Na}[\text{Pb}(\text{OH})_3]$)
- $\text{ZnSO}_4 + 2\text{NaOH}_{\text{нед}} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH}_{\text{изб}} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$
- $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{NaOH}_{\text{нед}} \rightarrow 3\text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{Na}_3\text{PO}_4$

Ответы на теоретические вопросы

- Восстановительными свойствами обладают MnCl_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Окислителей нет. (допускается, при подтверждении соответствующим уравнением реакции, указать в качестве окислителя $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)
 $\text{MnCl}_2 + 2\text{NaOH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaCl}$
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 10\text{NaOH} + 4\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 8\text{NaCl} + 5\text{H}_2\text{O}$
- Окислителями называются вещества, которые принимают электроны от окисляющегося вещества, а вещества, отдающие электроны, называют восстановителями. (принимается и любое другое разумное определение)
- Амфотерными свойствами обладают оксиды PbO , ZnO .
 $\text{PbO} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{PbO} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$ (или $\text{Na}[\text{Pb}(\text{OH})_3]$)



4. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ входит в состав апатита.

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ растворяется в CH_3COOH с образованием дигидрофосфата:



(написание вместо дигидрофосфата гидрофосфата считается ошибкой, поскольку последний нерастворим; написание фосфорной кислоты также ошибочно, поскольку по первой ступени она сильнее уксусной и не может быть вытеснена последней)

Система оценивания

Открытие солей: 9 солей по 2б.	18 б
Таблица	2 б
Уравнения реакций: 15 реакций по 0,5б	7,5 б
Теоретические вопросы: 1	0,5 б
2	0,5 б
3.	0,5 б
4.	1,0 б
Итого:	30 б

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

(автор Аняри В.В.)

1. Ниже приведен один из возможных вариантов решения поставленной задачи. Описанная далее схема действий может быть применена ко всем анализируемым растворам, независимо от того, отсутствие какого из веществ мы доказываем.

Отольем в чистую пробирку немного (~ 1 мл) анализируемого раствора и будем по каплям при перемешивании добавлять к нему NaOH. Если формирование осадка гидроксидов металлов происходит при добавлении первых 1 – 2 капель щелочи (реакции 3, 4, 7), то это говорит об отсутствии в анализируемой смеси H_2SO_4 . Таким образом, для данного раствора задачу можно считать решенной.

Если при добавлении 1 – 2 капель NaOH видимых изменений не наблюдается (реакция 1), а формирование осадка гидроксидов металлов происходит только после добавления большего объема NaOH, то делаем вывод, что серная кислота в смеси присутствует. Продолжаем добавлять NaOH, добиваясь формирования осадка. Добавляем избыток NaOH (о избытке NaOH можно судить по показаниям индикаторной бумажки). Если при этом наблюдается полное растворение осадка (реакции 5, 8), то делаем вывод, что в смеси отсутствует $MgSO_4$ (задача решена), в противном случае (реакция 3) – $MgSO_4$ присутствует.

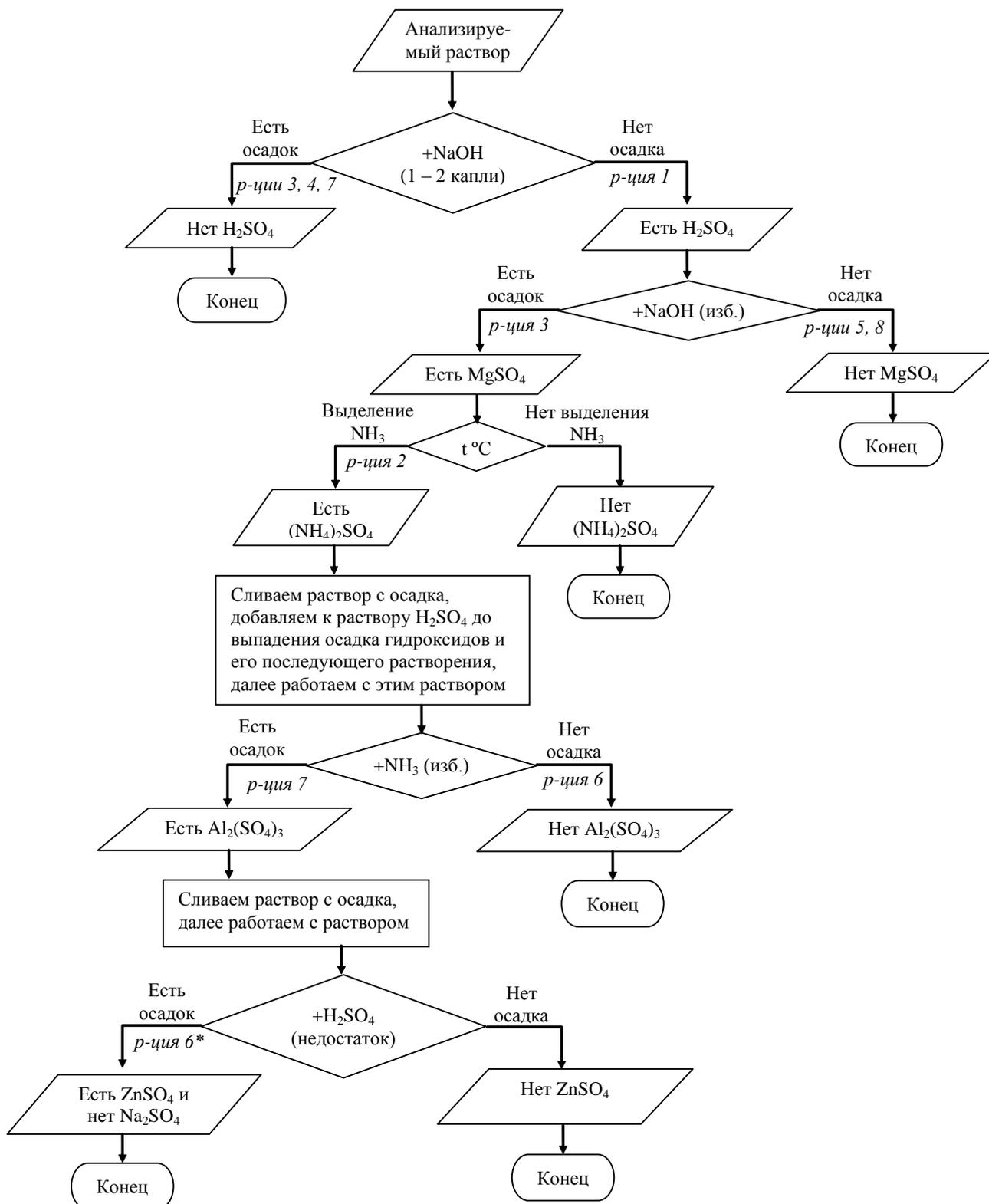
Нагреем пробирку (с осадком или без – неважно), которая теперь содержит избыток щелочи, на водяной бане или горелке, поднесем к отверстию влажную индикаторную бумажку (или аккуратно понюхаем пробирку). Если индикаторная бумажка не показывает щелочной реакции среды (или нет запаха аммиака), то в смеси отсутствует $(NH_4)_2SO_4$ (задача решена), в противном случае (реакция 2) – это соединение присутствует.

Подождем, пока фазы разделятся, и сольем раствор с осадка (можно проверить полноту осаждения, добавив к раствору каплю NaOH). Добавим к раствору H_2SO_4 до выпадения осадка гидроксидов (реакции 5*, 8*) и его последующего растворения, далее – избыток раствора NH_3 . Если осадок растворился полностью (реакция 6), значит, в смеси отсутствует $Al_2(SO_4)_3$ (задача решена), иначе (реакция 7) – это соединение в растворе присутствует.

В последнем случае дождемся разделения фаз и сольем раствор с осадка (полноту осаждения можно проверить, добавив к раствору еще каплю NH_3). К раствору будем по каплям добавлять H_2SO_4 (контроль кислотности можно осуществлять по индикаторной бумажке). Если при этом не образуется осадка, то делаем вывод, что в смеси отсутствует

$ZnSO_4$ (задача решена). Если образуется осадок (реакция 6*), растворимый в избытке кислоты, то $ZnSO_4$ в растворе есть и, следовательно, отсутствующим веществом следует считать Na_2SO_4 (поскольку мы доказали наличие всех соединений, кроме сульфата натрия).

Подобную последовательность операций и логических заключений для наглядности можно представить в виде следующей блок-схемы:



2. Уравнения реакций в сокращенном ионном виде:

- 1) $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow$
- 4) $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow$ (*или реакция $\text{Zn}(\text{OH})_2$ с H^+)
- 5) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ (*или реакция $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ с H^+)
- 6) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (*или реакция $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ с H^+)
- 7) $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$ (*или реакция $\text{Al}(\text{OH})_3$ с H^+)
- 8) $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{OH}^- \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ (*или реакция $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ с H^+)

Примечание: принимается также любой другой разумный вариант записи комплексных соединений, например, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$.

Система оценивания

1. За описание последовательности действий (оформление рабочего журнала) = 2 балла;
2. За уравнения реакций – всего 8 баллов (в рассматриваемом случае по 1 баллу за каждое)

Примечание: если участник записывает число реакций (n) больше 8, то вклад каждой следует считать равным $8/n$; если число реакций меньше 8, то, скорее всего, одна или несколько аналитически-значимых реакций пропущены, в этом случае общий балл за эту часть, равный 8, уменьшается на число пропущенных реакций

3. За каждое правильно определенное «отсутствующее» вещество – по 4 балла = 20 баллов;

Итого:

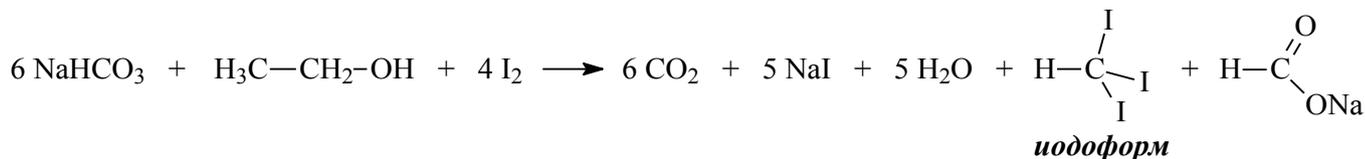
30 баллов.

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

(Автор Ильин М.А.)

Ответы на теоретические вопросы

1-2. Структурная формула иодоформа (трийодметана) и уравнение реакции его образования в результате взаимодействия спиртового раствора иода с водным раствором пищевой соды:



3. Иодоформная реакция – это качественная реакция для определения метилкетонов. Кроме того, в эту реакцию вступают спирты, которые могут окисляться до метилкетонов, а также этанол и продукт его окисления – ацетальдегид. Таким образом, среди перечисленных веществ в иодоформную реакцию вступают:

- метанол пентанон-3 пентанон-2 ацетофенон
 бензальдегид ацетальдегид бутанол-2 толуол

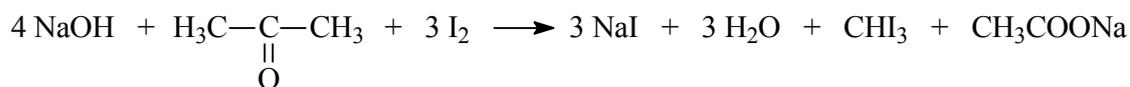
4. Йодид калия добавляли для увеличения растворимости иода в воде, что объясняется образованием полийодидов в водном растворе:



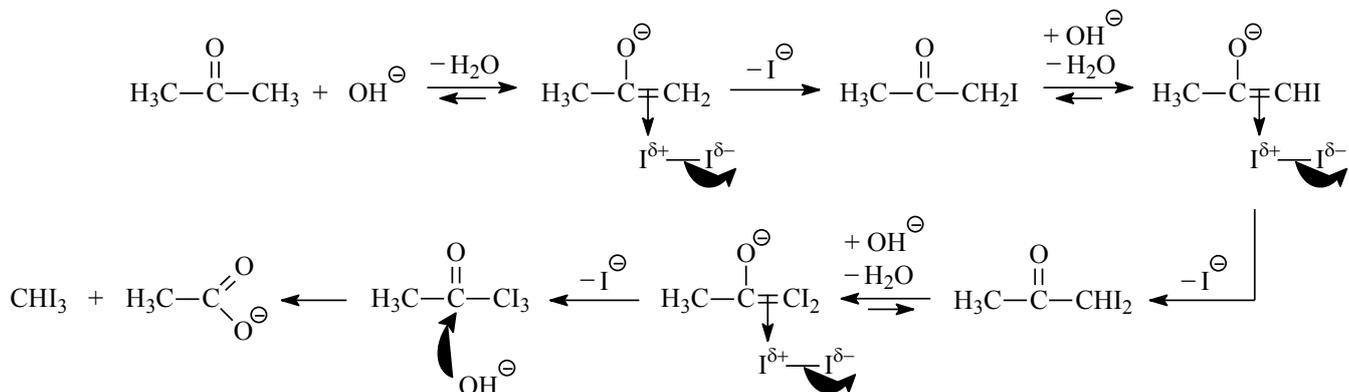
$$(n = 3, 5, 7, 9).$$

Можно принимать и реакцию: $\text{I}_2 + \text{KI} \rightarrow \text{KI}_3$

5. Уравнение реакции получения иодоформа в результате взаимодействия ацетона с иодом в присутствии гидроксида натрия:



6. Механизм реакции иодирования ацетона в щелочной среде, приводящей к иодоформу:



В этом механизме ключевую роль играют стадии енолизации. Енолизация катализируется как кислотами, так и щелочами. Но в щелочной среде образуется реакционноспособный енолят-ион и его реакция с иодом идет с большой скоростью.

7. Для расчета выхода продукта реакции (η) необходимо знать массу полученного соединения ($m_{\text{эксп.}}$) и массу продукта ($m_{\text{теор.}}$), рассчитанную на введенное количество иода:

$$m_{\text{теор.}}(\text{CHI}_3) = \frac{m_{\text{навески}}(\text{I}_2)}{3 \cdot M(\text{I}_2)} \cdot M(\text{CHI}_3) = \frac{2,0 \text{ г}}{3 \cdot 254 \text{ г/моль}} \cdot 394 \text{ г/моль} = 1,0 \text{ г};$$

$$\eta = \frac{m_{\text{эксп.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100 \% = \frac{m_{\text{эксп.}}}{1,0 \text{ г}} \cdot 100 \%$$

Система оценивания

При ознакомлении с системой оценивания членам жюри и преподавателям, наблюдающим в лаборатории за ходом выполнения эксперимента, необходимо ознакомиться также с перечнем материально-технического обеспечения и методическими указаниями для организации и проведения экспериментального тура.

Проведение синтеза соединения

Техника эксперимента	3 балла;
Выход иодоформа:	
≥ 40 %	12 баллов;
39 – 30 %	10 баллов;
29 – 20 %	8 баллов;
19 – 10 %	6 баллов;
менее 10 %	4 балла.

Ответы на теоретические вопросы

1. Структурная формула иодоформа 0,5 балла;
2. Уравнение реакции образования CHI_3 при взаимодействии спиртового раствора иода с водным раствором NaHCO_3 2 балла;
3. Правильный выбор веществ, вступающих в иодоформную реакцию 1 балл $\times 4 = 4$ балла;
4. Объяснение предназначения KI 1 балл;
Пояснение уравнением реакции образования полииодидов 1 балл;
5. Уравнение реакции получения иодоформа по описанной методике 2 балла;

- 6.** Механизм иодоформной реакции на примере ацетона (можно принимать и более простую разумную схему с обязательным участием енолят-иона) 2 балла;
Пояснение о протекании иодирования лишь в щелочной среде 1 балл;
- 7.** Вывод формул для расчета выхода продукта реакции 1,5 балла.
- Итого:*** **30 баллов.**