

Решения

Девятый класс

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

- 1) Кроваво-красное пятно, не смываемое водой – это нерастворимая соль серебра. Красная окраска соли, а также исходного вещества, указание на окислительные свойства (взаимодействие вещества с металлом приводит к окислению металла) и растворимость в воде наводит на мысль, что речь идет о соединениях хрома в высшей степени окисления. Предположение подтверждают данные о массовой доле кислорода в бинарном соединении.

$$\frac{52}{M(X)} : \frac{48}{16}$$

Для $M(X)=52$ г/моль ($X=Cr$)

$$\frac{52}{52} : \frac{48}{16} = 1 : 3$$

Для $M(X) = 26$ г/моль, $M(X) = 17.3$ г/моль и 13 г/моль подходящих элементов нет.

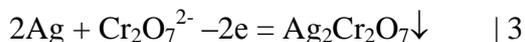
Соединение элемента X – это хромовый ангидрид CrO_3 $\omega(O) = 48/100 = 0,48$ или 48%.

- 2) При взаимодействии его с водой образуется двуххромовая кислота:

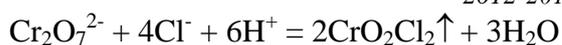


Таким образом, реактив на серебро представляет собой раствор двуххромовой кислоты.

- 3) Двуххромовая кислота окисляет серебро, превращая его в нерастворимый красный дихромат:



- 4) При сильном разбавлении водой равновесие $H_2Cr_2O_7 + H_2O \rightleftharpoons 2H_2CrO_4$ по принципу Ле Шателье сместится вправо, в сторону образования хромат-ионов, которые имеют желтую окраску. Цветовой фон раствора будет становиться более желтым.
- 5) При внесении в реактив кристаллов поваренной соли и нагревании раствора происходит выделение красно-бурых паров хлорида хрома – хлорангидрида хромовой кислоты:



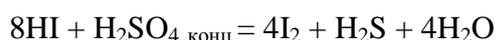
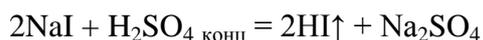
Система оценивания.

1. за определение формулы оксида хрома	6 б
2. за определение состава реактива	1 б
3. за уравнение реакции образования двуххромовой кислоты	1 б
4. за уравнение взаимодействия реактива с серебром	6 б
5. за уравнение равновесия при разбавлении и объяснение его смещения	4 б
6. за объяснение пункта 4 и написание уравнения реакции	2 б
Итого	20 б

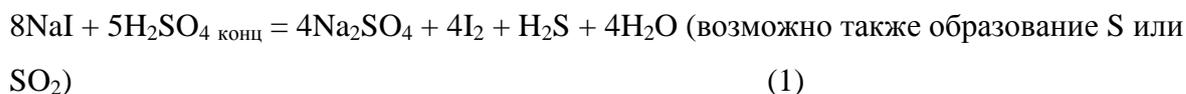
Задача 9-2. (автор А.А.Дроздов)

1) Из названия кислоты и ее соли разумно предположить, что речь идет о соединениях иода (иод – иодий). В таком случае, обыиоденный содий – это иодид металла. Содий – старое название натрия, оно сохранилось в английском sodium и в русском слове «сода». Значение массовой доли натрия в соли подтверждает это предположение: $\omega(\text{Na}) = 23/150 = 0,153$.

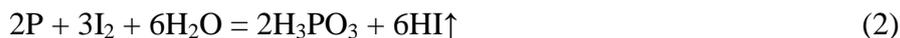
2) Оводотворенно-иодовая кислота - HI, обыиоденный содий - NaI, серноватая кислота – H₂S, чистый иодий – I₂. Реакция взаимодействия обыиоденного содия с серной кислотой:



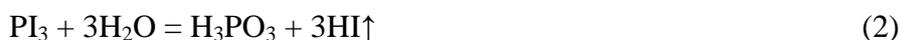
или суммарно:



3) Воздухообразную оводотворенно-иодовую кислоту, то есть газ иодоводород получают действием водной суспензии красного фосфора на иод:



или гидролизом иодидов неметаллов, например, иодида фосфора, в небольшом количестве воды:



Оводотворенно-иодовую кислоту получают растворением иодоводорода в воде или пропусканием сероводорода через суспензию иода в воде:



4) Иод образовался при окислении раствора иодоводорода кислородом воздуха:



5) 77 лет (1755 – год основания московского университета)

Система оценивания.

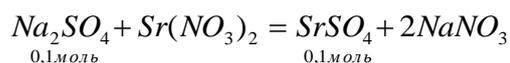
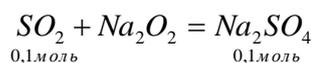
1. за определение состава обыкновенного содия	2 б
2. за определение состава оводотворенно-иодовой кислоты, серноватой кислоты, чистого иодия (по 2 б)	6 б
3. за уравнение реакции взаимодействия обыкновенного содия с серной кислотой (два уравнения или одно суммарное реакция 1)	4 б
4. за уравнение реакции получения воздухообразной оводотворенно-иодовой кислоты (любое одно уравнение реакции 2) и оводотворено-иодовой кислоты (реакция 3) (по 2 б)	4 б
5. за объяснение возникновения иодия в склянке (реакция 4)	2 б
6. за знание года основания Московского университета и расчет количества лет	2 б
Итого	20 б

Задача 9-3. (авторы: А.А.Дроздов, О.К.Лебедева)

При добавлении нитрата стронция к раствору, полученному после обработки твердого остатка соляной кислотой, образуется белый осадок соли стронция, нерастворимый в кислотах. Этому условию отвечает **сульфат** стронция.

Тогда, $n(\text{SrSO}_4) = 18,4/184 = 0,1$ моль.

При взаимодействии пероксида натрия с неизвестным газом образуется сульфат. Поскольку газ получен в результате **обжига**, значит, над пероксидом натрия пропущен сернистый газ, SO_2 .



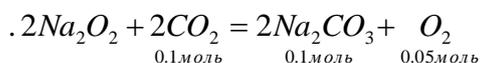
Общее количество газа, выделившегося при обжиге, составляет:

$$n = \frac{4,48}{22,4} = 0,2\text{моль}$$

Если бы был только сернистый газ, то при поглощении 0,1 моль сернистого газа объем смеси должен уменьшиться вдвое. **Полного** поглощения газа, полученного при

обжиге смеси, пероксидом натрия не происходит. Таким образом, газ, полученный при прокаливании белого порошка на воздухе – это **газовая смесь**.

После реакции с пероксидом натрия объем газовой смеси составляет четверть от исходного. Значит, второй газ, содержащийся в смеси, полученной при обжиге, реагирует с пероксидом натрия с образованием еще одного газа. Это может быть углекислый газ:



В результате взаимодействия газовой смеси с пероксидом расходуется 0,2 моль газа (по 0,1 моль CO_2 и SO_2) и выделяется 0,05 моль кислорода.

Таким образом, полагаем, что при прокаливании на воздухе получена смесь из 0,1 моль сернистого газа и 0,1 моль углекислого газа.

Можно предположить, что в состав смеси могут входить сульфид (или сульфит) и карбонат. Хотя бы одно из веществ представляет собой соль кальция, так как смесь окрашивает пламя в кирпично-красный цвет. Сульфид кальция придавал бы смеси запах сероводорода, отчетливо ощутимый при хранении на влажном воздухе. Если это сульфит кальция, то в смеси его содержится $m(CaSO_3) = 0.1 \cdot 120 = 12 \text{ г}$

Тогда $m(MeCO_3) = 19.7 - 12 = 7.7 \text{ г}$. $M(MeCO_3) = 7.7/0.1 = 77 \text{ г/моль}$. Молярная масса металла $M(MeCO_3) - M(CO_3^{2-}) = 77 - 60 = 17 \text{ г/моль}$. Такого металла нет.

Значит соль кальция – карбонат.

Поскольку выделилось по 0.1 моль газов, значит в смеси было по 0.1 моль солей. Масса карбоната кальция в исходной смеси составляет $m(CaCO_3) = 0.1 \cdot 100 = 10 \text{ г}$

Таким образом, молярная масса соли неизвестного металла равна $(19.7 - 10.0)/0.1 = 9.7 \cdot 10 = 97 \text{ г/моль}$.

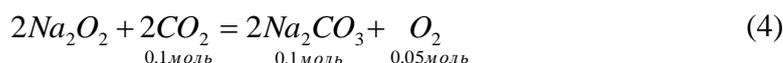
Если вторая соль сульфит, то молярная масса двухвалентного металла составляет $M(MeSO_3) - M(SO_3^{2-}) = 97 - 80 = 17 \text{ г/моль}$. Металла с такой молярной массой нет.

Если вторая соль сульфид, то молярная масса двухвалентного металла составляет $(97 - 32) = 65 \text{ г/моль}$. Это соответствует молярной массе цинка. Таким образом, вторая соль в смеси сульфид цинка.

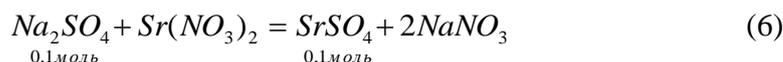
Таким образом, белый порошок – **смесь 0,1 моль ZnS и 0,1 моль $CaCO_3$** .



В состав **твердого остатка** входят **сульфат и карбонат натрия (и, возможно, избыток Na_2O_2)**



В растворе после обработки твердого остатка соляной кислотой будут сульфат и хлорид натрия



Система оценивания.

1. за расчет количества вещества сульфата стронция	1 б
2. за определение количества вещества сернистого газа	1 б
3. за определение общего количества выделившегося газа	1 б
4. за определение количества вещества углекислого газа	1 б
5. за определение формулы карбоната кальция	3 б
6. за определение формулы сульфида цинка	4 б
7. за определение состава твердого остатка (по 1 б)	2 б
8. за определение состава раствора (по 0,5 б)	1 б
9. за уравнения реакций (по 1 б)	6 б
Итого	20 б

Задача 9-4. (автор А.И.Жиров)

1) Молярная масса выделяющегося газа составляет: $0,0714 \cdot 28 = 2$ (г/моль), что соответствует водороду. Тогда **I** может быть простым веществом (неметаллом или амфотерным металлом, которые реагируют подобно кремнию с раствором щелочи). В общем виде это взаимодействие можно представить следующим образом:

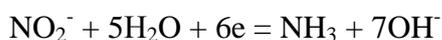


2) Здесь степень окисления элемента равна n . Если $n = 1$, значение атомной массы составит $0,5 \cdot 22,4 / 1,24 = 9$ г/моль (но бериллий не подходит, т.к. он образует двухзарядные катионы). Атомная масса элемента, если $n = 2$, равна $1 \cdot 22,4 / 1,24 = 18$ г/моль, но металла с такой атомной массой нет. При $n = 3$ атомная масса составляет $1,5 \cdot 22,4 / 1,24 = 27$ г/моль, что соответствует алюминию. Дальнейший перебор не дает подходящих примеров. Следовательно, **I** – Al.

- 3) Масса 22,4 л газовой смеси при н.у. составит $29 \cdot 0,259 = 7,51$ (г). Исходя из этого значения, можно предположить, что большую часть смеси (ту, которая не поглотилась серной кислотой), составляет водород ($1 - 0,368 = 0,632$ часть от всего объема или $0,715 \cdot 0,632 = 0,452$ л или $0,452 \cdot 2/22,4 = 0,040$ г). Если в 0,715 л смеси содержится 0,040 г H_2 , то в 22,4 л смеси его масса составляет:

$$22,4 \cdot 0,040 / 0,715 = 1,25 \text{ г.}$$

Тогда масса второго газа в 22,4 л смеси составит $7,51 - 1,25 = 6,26$ (г). Молярная масса второго газа будет равна $6,26 : 0,368 = 17$ г/моль, что соответствует аммиаку, который образовался из других соединений азота при восстановлении «водородом в момент выделения». Такими формами (солью одновалентного металла) могут быть нитраты MNO_3 или нитриты MNO_2 . Реакции восстановления можно записать следующим образом:



1 г алюминия поставляет на восстановление $1 \cdot 3/27 = 0,111$ моль электронов. Для выделения водорода в смеси потребовалось $0,452 \cdot 2/22,4 = 0,0404$ моль электронов.

Тогда на образование аммиака ушло $0,111 - 0,0404 = 0,0706$ моль электронов.

Теперь рассмотрим два возможных варианта.

1. Если **II** – это MNO_3 . На восстановление 1 моль нитрат-аниона необходимо 8 моль электронов. Тогда молярная масса MNO_3 составляет:

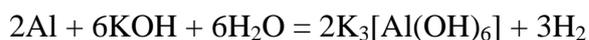
$$1/(0,0706 : 8) = 113 \text{ г/моль}$$

и атомная масса металла M равна 51 г/моль. Одновалентного металла с такой атомной массой не существует.

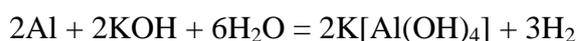
2. Если **II** – это нитрит. На восстановление 1 моль нитрит-иона требуется 6 моль электронов, тогда молярная масса нитрита равна:

$$1/(0,0706 : 6) = 85 \text{ г/моль, что соответствует молярной массе } KNO_2.$$

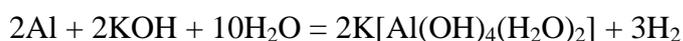
- 4) *Реакцию 1* можно записать несколькими способами:



или



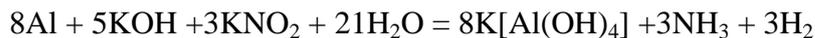
или



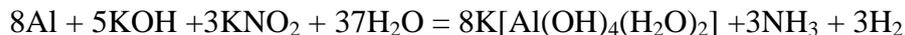
Аналогично с *реакцией 2*:



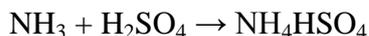
или



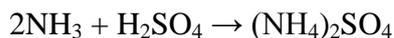
или



Для реакции 3 верными являются оба нижеприведенных варианта:



или



Система оценивания.

1. Определение газообразного продукта реакции 1 (водорода)	2 б
2. Определение вещества 1 (алюминий)	6 б
3. Установление состава газовой смеси в опыте 2 (по 3 б)	6 б
4. Уравнения реакций 1-3 (любое уравнение из реакций 1-3 по 2 б)	6 б
Итого	20 б

Задача 9-5. (автор В.В.Ерёмин)

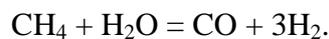
1) $M_{\text{ср}}(\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}) = 16 \cdot \varphi(\text{CH}_4) + 18 \cdot (1 - \varphi(\text{CH}_4)) = 17$ г/моль, откуда

$$\varphi(\text{CH}_4) = \varphi(\text{H}_2\text{O}) = 1/2.$$

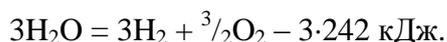
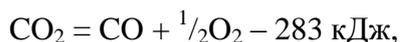
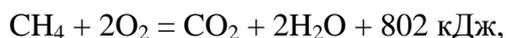
Значит, исходная стехиометрическая смесь – эквимольная.

В результате реакции объём (т. е. количество молей газов) увеличивается вдвое.

Уравнение реакции:



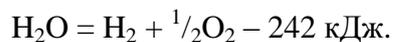
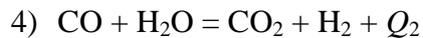
2) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2 + Q_1$



$$Q_1 = 802 - 283 - 3 \cdot 242 = -207 \text{ кДж}.$$

3) Чтобы обеспечить теплоту для превращения 1 моль CH_4 в реакции 1, необходимо сжечь $207 / 802 = 0.26$ моль CH_4 . Общее количество израсходованного в обеих

реакциях CH_4 составляет 1.26 моль, при этом образуется 3 моль H_2 . Следовательно, для получения 1 м³ водорода необходимо $1.26 / 3 = 0.42$ м³ CH_4 .



$$Q_2 = 283 - 242 = 41 \text{ кДж.}$$

Система оценивания.

1. Расчет состава смеси	4 б
Уравнение реакции	2 б
2. Правильный расчет Q_1	4 б
3. Правильный расчёт объёма метана	5 б
(Расчет объёма метана без учёта реакции сгорания – 2 балла)	
4. Уравнение реакции	2 б
Правильный расчет Q_2	3 б
Итого	20 б

Десятый класс

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

Mg может гореть в простых веществах, например в кислороде, азоте, хлоре, а также в некоторых оксидах. Три газообразных оксида одного и того же элемента, поддерживающих горение, – это оксиды азота. NO₂, NO и N₂O. Задача имеет два решения:

РЕШЕНИЕ 1

1) NO₂ (ω_N = 14/46=**0.3**) NO (ω_N = 14/30=**0.47**) и N₂O (ω_N = 28/44=**0.63**) – процентное содержание в оксидах азота увеличивается.

2) X – N₂, X₁ – NO₂, X₂ – NO, X₃ – N₂O.

Пусть x – количество моль азота:

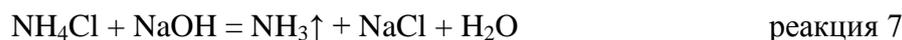


*Вместо реакций 2-4 возможно написание сумм 2-х реакций:

$4\text{Mg} + 2\text{NO}_2 = 4\text{MgO} + \text{N}_2$	$2\text{Mg} + 2\text{NO} = 2\text{MgO} + \text{N}_2$	$\text{Mg} + \text{N}_2\text{O} = \text{MgO} + \text{N}_2$
$3\text{Mg} + \text{N}_2 = \text{Mg}_3\text{N}_2$	$3\text{Mg} + \text{N}_2 = \text{Mg}_3\text{N}_2$	$3\text{Mg} + \text{N}_2 = \text{Mg}_3\text{N}_2$



При действии щелочи выделяется NH₃ с резким характерным запахом:



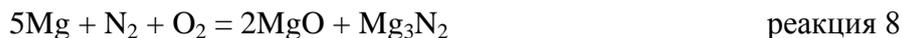
Газ А – аммиак

$$v(\text{NH}_3) = v(\text{NH}_4\text{Cl}) = PV/RT = (101 \cdot 7.36)/(8.314 \cdot 298) = 0.30 \text{ моль}$$

Отсюда $v(\text{Mg}_3\text{N}_2) = 0.15$ моль (реакция 6)

$$0.15 = x + x + 1.5x + 4x \text{ (реакции 1-4),} \quad \text{отсюда } x = 0.15/7.5 = 0.02 \text{ моль}$$

3) Газ В – кислород:



$$4) m(\text{Mg}) = 24(3x + 7x + 7.5x + 16x) = 24 \cdot 33.5x = 24 \cdot 33.5 \cdot 0.02 = 16.08 \text{ грамма.}$$

РЕШЕНИЕ 2

1) N_2O ($\omega_{\text{O}} = 16/44 = \mathbf{0.36}$), NO ($\omega_{\text{O}} = 16/30 = \mathbf{0.53}$) и NO_2 ($\omega_{\text{O}} = 32/46 = \mathbf{0.70}$) – процентное содержание кислорода в оксидах азота увеличивается.

2) X – O_2 , X_1 – N_2O , X_2 – NO , X_3 – NO_2 .

Пусть x – количество моль кислорода:

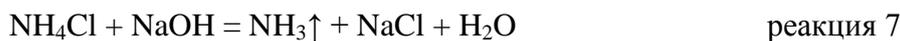


*Вместо реакций 2-4 возможно написание сумм 2-х реакций:

$4\text{Mg} + 2\text{NO}_2 = 4\text{MgO} + \text{N}_2$	$\text{Mg} + \text{N}_2\text{O} = \text{MgO} + \text{N}_2$	$2\text{Mg} + 2\text{NO} = 2\text{MgO} + \text{N}_2$
$3\text{Mg} + \text{N}_2 = \text{Mg}_3\text{N}_2$	$3\text{Mg} + \text{N}_2 = \text{Mg}_3\text{N}_2$	$3\text{Mg} + \text{N}_2 = \text{Mg}_3\text{N}_2$



При действии щелочи выделяется NH_3 с резким характерным запахом:



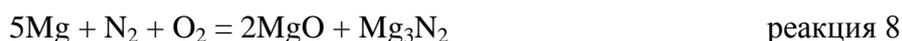
Газ А – аммиак

$$v(\text{NH}_3) = v(\text{NH}_4\text{Cl}) = PV/RT = (101 \cdot 7.36)/(8.314 \cdot 298) = 0.30 \text{ моль}$$

$$\text{Отсюда } v(\text{Mg}_3\text{N}_2) = 0.15 \text{ моль (реакция 6)}$$

$$0.15 = 2x + 1.5x + 2x = 5.5x \text{ (реакции 2-4),} \quad \text{отсюда } x = 0.15/5.5 = 0.0273 \text{ моль}$$

3) Газ В – азот:



4) $m(\text{Mg}) = 24(2x + 8x + 7.5x + 14x) = 24 \cdot 31.5x = 24 \cdot 31.5 \cdot 0.0273 = 20.6$ грамма.

Система оценивания.

В случае, если приведены два решения, оценивается одно из двух решений, в котором набрано большее число баллов.

1. Определение газов А, Х, Х ₁ , Х ₂ и Х ₃ (по 2 б)	10 б
2. Определение газа В	0,5 б
3. Расчет массы магния	1,5 б
4. Уравнение восьми реакции (по 1 б)	8 б
Итого	20 б

Задача 10-2. (автор М.Н. Андреев)

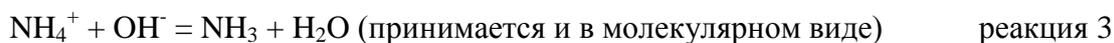
1) Черный цвет имеют, как правило, сульфиды и оксиды переходных металлов. Но поскольку В образуется из Д при прокаливании, то черный осадок Д – сульфид металла, содержащегося в А, а В – оксид этого же металла. Для получения сульфида из А через него необходимо пропустить сероводород (газ – Б). Другие газы (углекислый газ, сернистый газ) дают как правило белые или цветные осадки. Таким образом из раствора А осаждаются сульфиды одно- или двухвалентных металлов общей формулой $M^{+m}S_{m/2}$ (где m-валентность металла). При прокаливании сульфида Д на воздухе образуется оксид металла $M^{+m}O_{m/2}$ и газ Е. Убыль массы: $M(M^{+m}S_{m/2})/M(M^{+m}O_{m/2}) = (M+16m)/(M+8m) = 1,2$.

$M = 32m$, при $m = 2$ $M = 64$, то есть А – соль меди.

Нерастворимый в кислотах осадок белого цвета – это сульфат бария. Значит, соль А содержит сульфат-ион. Горячая щёлочь может выделять только аммиак (Г-NH₃). Итак, соль А содержит Cu, NH₃ и SO₄²⁻. Кроме того, соль должна содержать кристаллизационную воду, которая поглощается сухой щелочью в эксикаторе. Значит А: [Cu(NH₃)₄]SO₄·nH₂O. 7.3 % – это потеря воды: $18n/0.073=246.6n$, что при n=1 соответствует молярной массе моногидрата сульфата тетраамминмеди. Итак, А – [Cu(NH₃)₄]SO₄·H₂O, Б – H₂S, В – CuO, Г – NH₃, Д – CuS, Е – SO₂.



Ж – (NH₄)₂S – сульфид аммония, З – (NH₄)₂SO₄ – сульфат аммония.



Система оценивания.

1. Вывод о том, что речь идет о соединениях меди	2 б
2. Вывод о присутствии в соли аммиака	1 б
3. Вывод о присутствии в соли сульфат-иона	1 б
4. Вывод о присутствии в соли кристаллизационной воды	1 б
5. Определение веществ Б, В, Г, Д и Е (по 1 б)	5 б
6. Определение вещества А	1 б
7. Уравнение реакции 1	4 б
8. Название веществ Ж и З (по 1 б)	2 б
9. Уравнения реакций 2, 3 и 4 (по 1 б)	3 б
Итого	20 б

Задача 10-3. (авторы Плюснин П.Е., Емельянов В.А.)

- 1) Возьмем 100 г вещества **X**. В них содержится 29,1 г или $29,1/23 = 1,27$ моль Na, 40,5 г или $40,5/32 = 1,27$ моль S, 30,4 г или $30,4/16 = 1,90$ моль атомов O. Таким образом, мольное соотношение элементов в веществе **X**: Na : S : O = 1,27 : 1,27 : 1,90 = 1 : 1 : 1,5 или 2 : 2 : 3, т.е. его молекулярная формула $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Сейчас это вещество называется тиосульфат или триоксотисульфат натрия, а раньше его называли гипосульфит натрия или серноватистокислый натрий.
- 2) Тиосульфат натрия обычно получают кипячением порошка серы в водном растворе сульфита натрия:
- $$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \quad (1).$$
- Альтернативные способы получения:
- окисление полисульфидов натрия на воздухе:
- $$2\text{Na}_2\text{S}_x + 3\text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2(x-2)\text{S} \quad (1a);$$
- взаимодействие сероводорода с сернистым газом в щелочном растворе или с сульфитом натрия:
- $$2\text{H}_2\text{S} + 4\text{SO}_2 + 6\text{NaOH} = 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} \quad (1б) \text{ или}$$
- $$2\text{NaHS} + 4\text{NaHSO}_3 = 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \quad (1в).$$
- 3) Формула **У** $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Массовое содержание кислорода в нем $100 \cdot 16 \cdot (3+n) / (158 + 18n) = 51,6$. Решая это уравнение, получаем: $1600n + 4800 = 8152,8$

+ 928,8n, откуда $n = 3352,8/671,2 = 5,0$. Таким образом, формула **У** $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, её название – пентагидрат тиосульфата натрия.

- 4) Молярная масса декагидрата карбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ составляет 286 г/моль, из которых 106 г/моль приходится на безводную соду и 180 г/моль – на воду. Следовательно, в 270 г кристаллической соды содержится $270 \cdot 106/286 = 100$ г соды безводной и $270 \cdot 180/286 = 170$ г воды. Глицерина по массе требуется столько же, сколько безводной соды, т.е. 100 г, вещества **У** – в 3 раза больше, т.е. 300 г. Воды требуется в 7 раз больше, чем безводной соды, т.е. 700 г, но 170 г воды уже содержится в кристаллической соде, поэтому ее нужно $700 - 170 = 530$ г.

- 5) Избыток хлора:



В случае избытка тиосульфата (а так обычно и бывает, поскольку хлор поступает через маску, содержащую весь тиосульфат), кислоты, образующиеся в результате предыдущей реакции, реагируют с тиосульфатом. Реакция сопровождается выделением газообразного оксида серы(IV), который менее ядовит, чем хлор, но также поражает дыхательную систему человека:



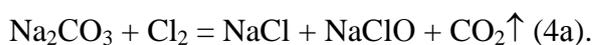
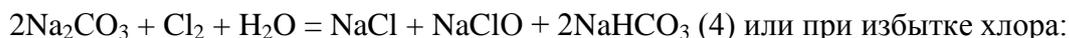
Если просуммировать реакции 2, 3, 3а получится:



При большом избытке тиосульфата возможна и такая реакция:



- б) Хлор реагирует и с раствором соды:



Поэтому защиту органов дыхания такая маска Вам на какое-то время обеспечит. Однако, ожоги слизистой оболочки губ и ротовой полости Вы получите, поскольку образующийся в этой реакции гипохлорит натрия – очень сильный окислитель.

- 7) Щелочной раствор соды препятствует кислотному разложению тиосульфата с выделением SO_2 :



или при избытке хлора:

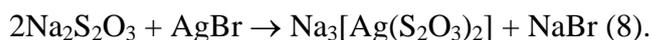
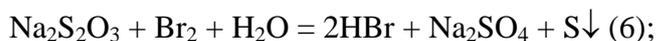


В качестве правильного ответа можно засчитывать и взаимодействие соды с образующимися в реакции тиосульфата с хлором кислотами:



или запись одной из этих реакций в ионном виде.

8) Уравнения реакций:

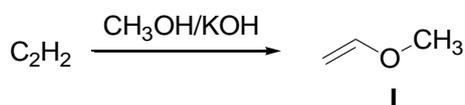


Система оценивания.

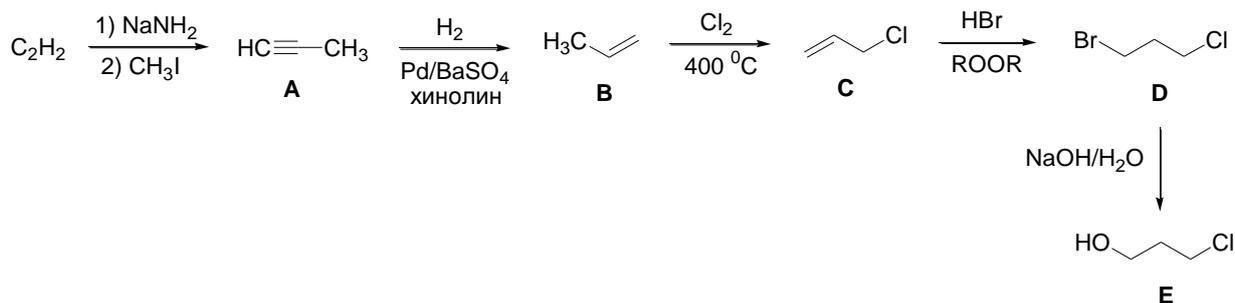
1. Молекулярная формула X 2 б, любое верное название 1 б	3 б
2. Одно из уравнений реакции 1 (1, 1а, 1б, 1в) 1 б, условия реакции 1 б	2 б
3. Молекулярная формула Y 2 б, название 1 б	3 б
4. Расчет масс каждого из компонентов (по 1 б)	3 б
5. Сернистый газ 1 б, уравнение реакции (2) 1 б, любое одно из уравнений 3 (3, 3а, 3б, 3в) 1 б	3 б
6. Любое одно из уравнений реакций 4 (4, 4а) 1 б, ожоги 1 б	2 б
7. Любое одно из уравнений реакций 5 (5, 5а, 5б, 5в) 1 б	1 б
8. Каждое из уравнений реакций (6-8) (по 1 б)	3 б
Итого	20 б

Задача 10-4. (автор Бахтин С.Г.)

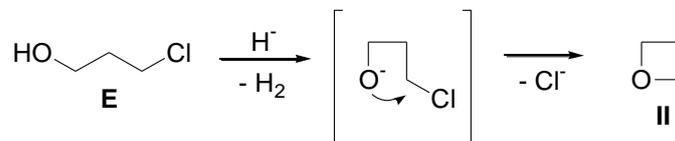
Синтез соединения I:



Синтез соединения II:

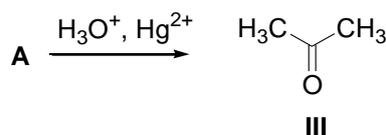


Согласно условию, NaH не проявляет нуклеофильных свойств, т.е. гидрид-ион H^- не замещает атом галогена в **E**. NaH выполняет функцию основания, отрывая H^+ от молекулы **E** и превращая это вещество в анион, который в результате внутримолекулярной циклизации с выделением Cl^- образует **II**:

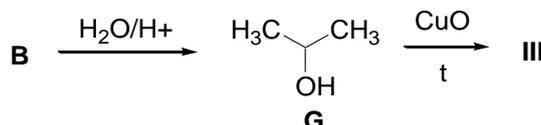


Синтез соединения III.

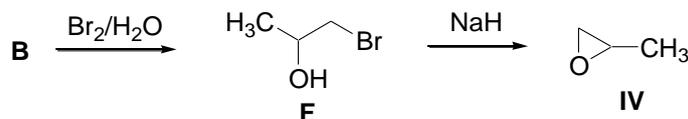
а)



б)

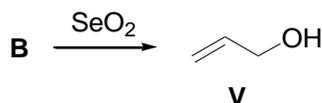


Синтез соединения IV.

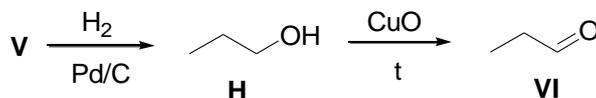


Здесь превращение **F** → **IV** протекает аналогично реакции **E** → **II**.

Синтез соединения V.



Синтез соединения VI.



Система оценивания.

- | | |
|--|------|
| 1. Структурные формулы соединений I-VI (по 2 б) | 12 б |
| 2. Структурные формулы соединений A-H (по 1 б) | 8 б |

Примечание: если вместо **E** приведен продукт $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$, то за это вещество засчитывать 0,5 балла.

Итого 20 б

Задача 10-5. (автор Ерёмин В. В.)

1) Исходное количество газа **X**:

$$v = \frac{PV}{RT} = \frac{99 \cdot 3.00}{8.314 \cdot 298} = 0.12 \text{ моль.}$$

Общее количество продуктов реакции:

$$v = \frac{PV}{RT} = \frac{386 \cdot 3.00}{8.314 \cdot 773} = 0.18 \text{ моль.}$$

Наиболее вероятные продукты реакции – N_2 и O_2 , тогда **X** – оксид азота. После полного разложения общее количество вещества увеличилось в 1.5 раза. Это соответствует разложению N_2O :



X – N_2O .

2) Начальное давление N_2O при температуре реакции:

$$P_0 = \frac{vRT}{V} = \frac{0.12 \cdot 8.314 \cdot 773}{3.00} = 257 \text{ кПа.}$$

Пусть давление N_2O за счёт разложения уменьшилось на ΔP , тогда парциальные давления газов в смеси равны (давление при постоянном объёме пропорционально количеству вещества):

$$P_{N_2O} = P_0 - \Delta P$$

$$P_{N_2} = \Delta P$$

$$P_{O_2} = \Delta P/2$$

$$\text{Общее давление: } P = P_{N_2O} + P_{N_2} + P_{O_2} = P_0 + \Delta P/2.$$

Через 6 минут: $P = 300$ кПа, $\Delta P/2 = 43$ кПа, $P_{N_2O} = 257 - 86 = 171$ кПа.

Через 12 минут: $P = 343$ кПа, $\Delta P/2 = 86$ кПа, $P_{N_2O} = 257 - 172 = 85$ кПа.

3) Через 18 минут: $P = 386$ кПа, $P_{N_2O} = 0$.

Добавляя это к результатам п. 2 мы видим, что за равные промежутки времени давление N_2O уменьшается на одну и ту же величину, то есть распадается равное количество вещества. Следовательно, скорость реакции не зависит от давления N_2O , значит реакция имеет 0-й порядок. Скорость реакции равна константе скорости:

$$v = k = -\Delta P_{N_2O} / \Delta t = 86 \text{ кПа} / 6 \text{ мин} = 14.3 \text{ кПа/мин.}$$

В реакциях 0-го порядка распад происходит с постоянной скоростью, поэтому время полураспада равно половине времени полного распада, то есть $t_{1/2} = 18 / 2 = 9$ мин.

- 4) При нагревании на $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ скорость реакции увеличится в $\gamma^2 = 9$ раз, следовательно время окончания реакции при $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ уменьшится в 9 раз по сравнению с $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и составит $18 / 9 = 2$ мин. Время полураспада составит 1 мин.
- а) За 1 минуту распадётся 50% вещества.
б) За 2 минуты распадётся 100% вещества.

Система оценивания.

1. а) расчет соотн. количеств газов, образовавшихся при разложении X	2 б
б) формула вещества X	1 б
в) уравнение реакции	1 б
2. По 3 балла за каждый правильный ответ	6 б
3. 2 балла за правильный порядок, 2 балла за правильное значение константы скорости, 2 балла за правильное значение периода полураспада	6 б
4. По 2 балла за каждый правильный ответ	4 б
Итого	20 б

Одиннадцатый класс

Задача 11-1. (авторы А.А. Дроздов, М.Н. Андреев, О.В. Архангельская)

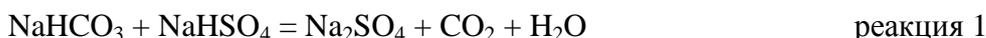
Поскольку порошки окрашивают пламя в жёлтый цвет, в их состав входят соли натрия.

Продукты прокаливания солей растворяются в воде и образуют осадок с раствором хлорида бария. Причем только часть осадка растворяется в соляной кислоте. Значит один из продуктов прокаливания содержит **сульфат** ион и образует нерастворимый в кислотах сульфат бария, а другой – **карбонат или сульфит**. Кроме того, можно сделать вывод о том, что соли натрия (А и Б) – кислые, т.к. средние соли этих кислот при прокаливании не разлагаются.

Итак возможно сочетание солей А и Б: NaHSO_4 и NaHSO_3 или NaHSO_4 и NaHCO_3

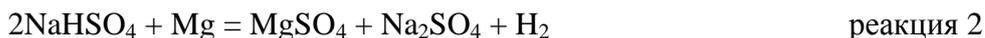
Рассмотрим для двух случаев реакцию 1:

$\text{NaHSO}_3 + \text{NaHSO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ – реакция не идет до конца, т.к. кислоты HSO_4^- и H_2SO_3 сравнимы по силе.

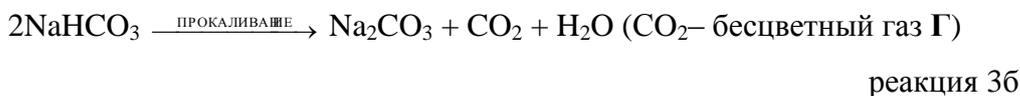
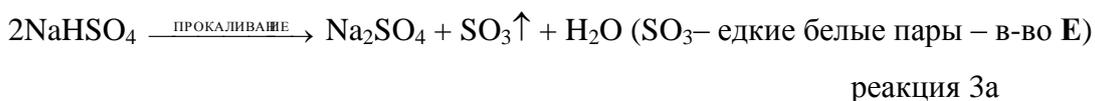


Итак соли А и Б – гидросульфат и гидрокарбонат.

Причем NaHSO_4 – соль А, т.к. в водном растворе реагирует с магниевыми стружками:



Соль Б – NaHCO_3 Газ Д – водород



$$m(\text{BaSO}_4) = 2.33 \text{ г}; \quad \nu(\text{BaSO}_4) = 2.33/233 = 0.01 \text{ моль} = \nu(\text{Na}_2\text{SO}_4)$$

$$\nu(\text{BaCO}_3) = (3.315 - m(\text{BaSO}_4))/197 = (3.315 - 2.33)/197 = 0.005 \text{ моль} = \nu(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

$$\nu(\text{NaHSO}_4) = 0.01 \cdot 2 = 0.02 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{NaHCO}_3) = 0.005 \cdot 2 = 0.01 \text{ моль}$$

Масса одной навески $\text{NaHSO}_4 = 0.02 \cdot 120 = 2.4$ грамма

Масса одной навески $\text{NaHCO}_3 = 0.01 \cdot 84 = 0.84$ грамма

Согласно реакции 2 при взаимодействии 0.02 моль NaHSO_4 получается 0.01 моль водорода.

$$V_{\text{H}_2} = \frac{\nu RT}{P} = \frac{0.01 \cdot 8.314 \cdot 298}{101} = 0.245 \text{ л}$$

Система оценивания.

1. Определение веществ А, Б, Г, Д и Е (по 2 б)	10 б
2. Уравнения проведённых реакций (по 0,5 б)	3,5 б
3. Массы навесок вещества А и Б (по 2 б)	4 б
4. Объем (с.у.) газа Д	2,5 б
Итого	20 б

Задача 11-2. (авторы Плюснин П.Е., Емельянов В.А.)

- 1) Возьмем 100 г вещества X. В них содержится 29,1 г или $29,1/23 = 1,27$ моль Na, 40,5 г или $40,5/32 = 1,27$ моль S, 30,4 г или $30,4/16 = 1,90$ моль атомов O. Таким образом, мольное соотношение элементов в веществе X: Na : S : O = 1,27 : 1,27 : 1,90 = 1 : 1 : 1,5 или 2 : 2 : 3, т.е. его молекулярная формула $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Сейчас это вещество называется тиосульфат или триоксотисульфат натрия, а раньше его называли гипосульфит натрия или серноватистокислый натрий.
- 2) Тиосульфат натрия обычно получают кипячением порошка серы в водном растворе сульфита натрия:
- $$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \quad (1).$$
- Альтернативные способы получения:
- окисление полисульфидов натрия на воздухе:
- $$2\text{Na}_2\text{S}_x + 3\text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2(x-2)\text{S} \quad (1а);$$
- взаимодействие сероводорода с сернистым газом в щелочном растворе или с сульфитом натрия:
- $$2\text{H}_2\text{S} + 4\text{SO}_2 + 6\text{NaOH} = 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} \quad (1б) \text{ или}$$
- $$2\text{NaHS} + 4\text{NaHSO}_3 = 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \quad (1в).$$
- 3) Формула Y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Массовое содержание кислорода в нем $100 \cdot 16 \cdot (3+n) / (158 + 18n) = 51,6$. Решая это уравнение, получаем: $1600n + 4800 = 8152,8$

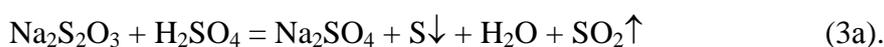
+ 928,8n, откуда $n = 3352,8/671,2 = 5,0$. Таким образом, формула **У** $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, её название – пентагидрат тиосульфата натрия.

- 4) Молярная масса декагидрата карбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ составляет 286 г/моль, из которых 106 г/моль приходится на безводную соду и 180 г/моль – на воду. Следовательно, в 270 г кристаллической соды содержится $270 \cdot 106/286 = 100$ г соды безводной и $270 \cdot 180/286 = 170$ г воды. Глицерина по массе требуется столько же, сколько безводной соды, т.е. 100 г, вещества **У** – в 3 раза больше, т.е. 300 г. Воды требуется в 7 раз больше, чем безводной соды, т.е. 700 г, но 170 г воды уже содержится в кристаллической соде, поэтому ее нужно $700 - 170 = 530$ г.

- 5) Избыток хлора:



В случае избытка тиосульфата (а так обычно и бывает, поскольку хлор поступает через маску, содержащую весь тиосульфат), кислоты, образующиеся в результате предыдущей реакции, реагируют с тиосульфатом. Реакция сопровождается выделением газообразного оксида серы (IV), который менее ядовит, чем хлор, но также поражает дыхательную систему человека:



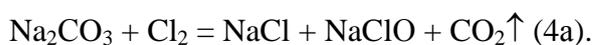
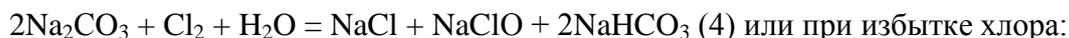
Если просуммировать реакции 2, 3, 3a получится:



При большом избытке тиосульфата возможна и такая реакция:



- 6) Хлор реагирует и с раствором соды:



Поэтому защиту органов дыхания такая маска Вам на какое-то время обеспечит. Однако, ожоги слизистой оболочки губ и ротовой полости Вы получите, поскольку образующийся в этой реакции гипохлорит натрия – очень сильный окислитель.

- 7) Щелочной раствор соды препятствует кислотному разложению тиосульфата с выделением SO_2 :



или при избытке хлора:

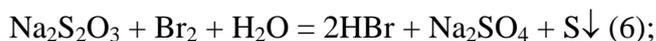


В качестве правильного ответа можно засчитывать и взаимодействие соды с образующимися в реакции тиосульфата с хлором кислотами:



или запись одной из этих реакций в ионном виде.

8) Уравнения реакций:

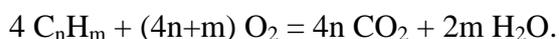


Система оценивания.

1. Молекулярная формула X 2 б, любое верное название 1 б	3 б
2. Одно из уравнений реакции 1 (1, 1а, 1б, 1в) 1 б, условия реакции 1 б	2 б
3. Молекулярная формула Y 2 б, название 1 б	3 б
4. Расчет масс каждого из компонентов (по 1 б)	3 б
5. Сернистый газ 1 б, уравнение реакции (2) 1 б, любое одно из уравнений 3 (3, 3а, 3б, 3в) 1 б	3 б
6. Любое одно из уравнений реакций 4 (4, 4а) 1 б, ожоги 1 б	2 б
7. Любое одно из уравнений реакций 5 (5, 5а, 5б, 5в) 1 б	1 б
8. Каждое из уравнений реакций (6-8) (по 1 б)	3 б
Итого	20 б

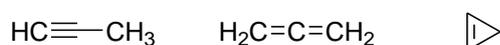
Задача 11-3. (автор И.В. Трушков)

1) Уравнение сгорания углеводорода

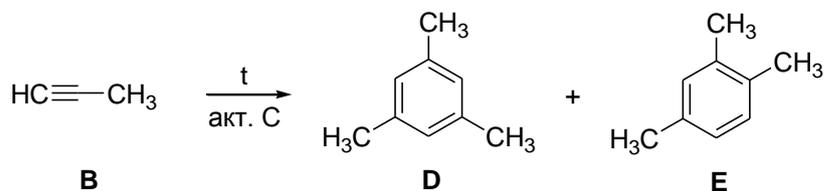


Используя уравнение Менделеева-Клапейрона, определим количество образовавшегося CO_2 . $n = PV/RT = 83,5 \times 9 / (8,31 \times 603) = 0,15$ моль. При сгорании образовалось 0,1 моль H_2O . Следовательно, простейшая формула углеводородов А – C_3H_4 . Поскольку при н.у. А находятся в газовой фазе, молекулярная формула именно C_3H_4 .

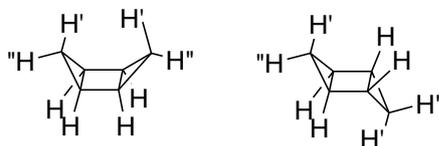
2) Молекулярную формулу C_3H_4 могут иметь три изомерных вещества:



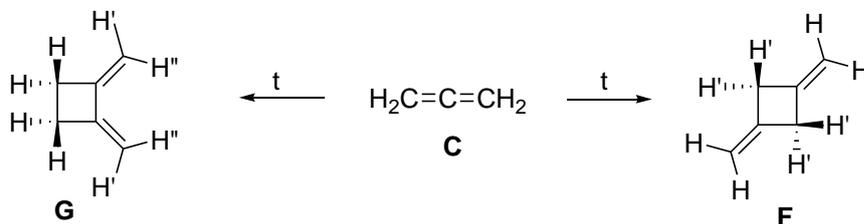
Пропин – стабильное соединение, которое не может давать циклодимеры, т.к. производные циклобутадиена являются антиароматическими и крайне нестабильными, но, как известно, превращается в смесь 1,3,5-триметил- и 1,2,4-триметилбензола в результате циклотримеризации. 1,3,5-Триметилбензол содержит два типа атомов водорода. Это – соединение **D**. Значит, 1,2,4-триметилбензол – соединение **E**.



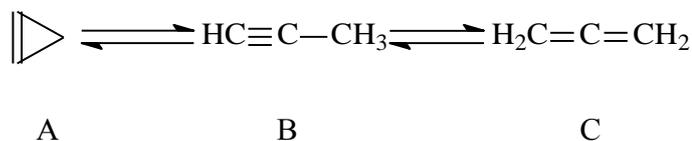
Из двух оставшихся изомеров оба теоретически возможных циклодимеров циклопропена имеют по три типа атомов водорода:



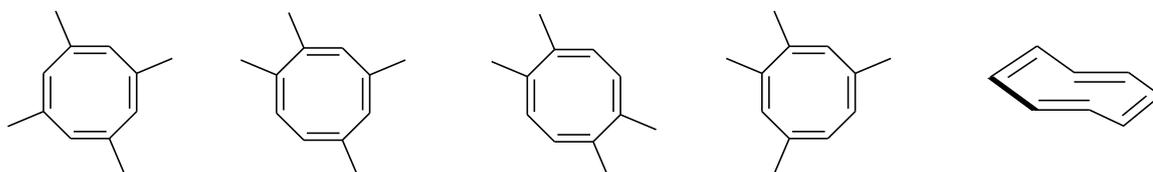
Напротив, один из циклодимеров аллена (пропа-1,2-диена) имеет именно два типа атомов водорода. Следовательно, **C** – аллен, **F** – 1,3-, а **G** – 1,2-бис(метилен)циклобутан.



Следовательно, **A** – циклопропен.



- 3) Продукты тетрамеризации алкинов – производные циклооктатетраена. Как и в случае тримеризации, возможно образование нескольких изомеров: 1,3,5,7-, 1,2,4,6-, 1,2,5,6- и 1,2,4,7-тетраметилциклооктатетраены. В отличие от циклобутадиена, они не являются антиароматическими, поскольку могут принять неплоскую конформацию.



Система оценивания.

- | | |
|--|------|
| 1. Расчет молекулярной формулы | 2 б |
| 2. Структурные формулы семи веществ (по 2 б) | 14 б |

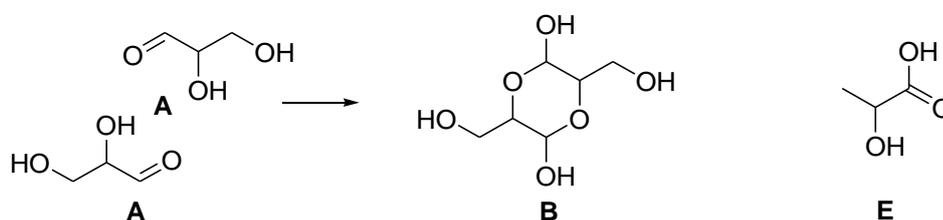
Примечание: если правильно указаны структурные формулы трех соединений C₃H₄, но неправильно сделаны отнесения, то за правильно отнесенную формулу – 2 балла, за неправильно отнесенную – 1 балл.

- | | |
|--|------|
| 3. Четыре структурные формулы (по 1 б) | 4 б |
| Итого | 20 б |

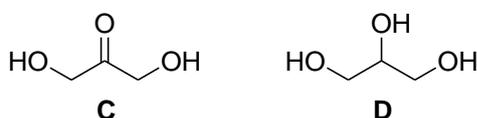
Задача 11-4. (автор И.В. Трушков)

- 1) В реакции серебряного зеркала образуется 3,24 г осадка, что соответствует 0,03 моль Ag. Поскольку в этой реакции на 1 моль альдегида выделяется 2 моль Ag, можно сделать вывод, что в реакцию вступает 0,015 моль альдегидной группы, что соответствует $M_A = 90$ (при наличии одной альдегидной группы). Молекулярная масса RCHO равна $M_R + 29$. Тогда $M_R = 61$.

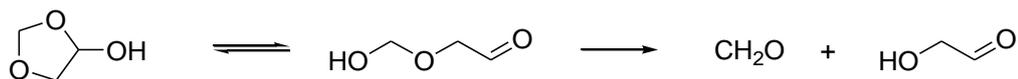
На титрование 1,35 г **Е** требуется $5,7 \times 1,053 = 6$ г раствора NaOH, т.е. 0,6 г или 0,015 моль NaOH. Поскольку **Е**, очевидно, кислота, и $M_{R'COOH} = 90$, получаем $M_{R'} = 45$. Этой массе соответствует фрагмент C₂H₅O (а R в альдегиде – C₂H₅O₂). Учитывая, что **А** существует в виде двух энантиомеров, т.е. содержит асимметрический атом углерода, единственным вариантом является HOCH₂CH(OH)CHO для **А** и CH₃CH(OH)CO₂H для **Е**. Таким образом, **А** – глицириновый альдегид, а **Е** – молочная кислота. Циклический димер **В** – полуацеталь



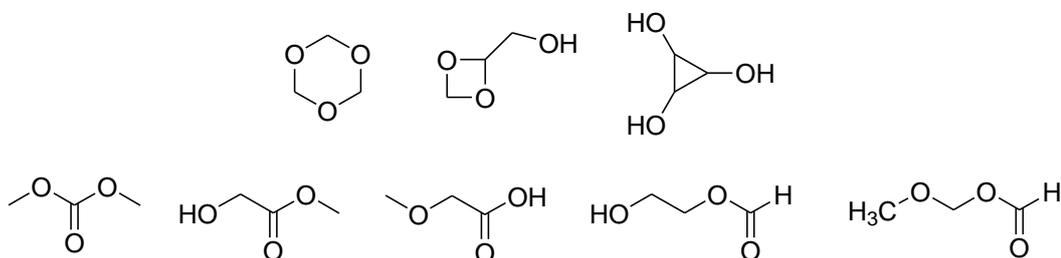
Восстановление **А** дает глицерин (HOCH₂CH(OH)CH₂OH, **Д**). Поскольку изомерное вещество **С** при восстановлении NaBH₄ или H₂/Pd также образует глицерин, единственным возможным вариантом является дигидроксиацетон – HOCH₂-C(O)-CH₂OH.



- 2) Итак, молекулярная формула А – $C_3H_6O_3$. Соединения с этой формулой имеют одну степень ненасыщенности, т.е. содержат одну двойную связь или один цикл. Поскольку в молекуле имеется 6 неводородных атомов, максимальный размер цикла – 6. Единственный 6-членный цикл без связей O–O – 1,3,5-триоксан (тример формальдегида, один цикл, три ацетальных фрагмента). Пятичленные циклы должны либо содержать связь O–O, либо группу –OH и группу –OR у одного атома углерода. Поскольку в открытой форме полуацетала снова будет иметься фрагмент HO–C–OR, такая молекула будет разлагаться.



Среди других циклических структур условию задачи удовлетворяют еще две – 2-(гидроксиметил)-1,3-диоксетан (один цикл, два ацетальных фрагмента, спирт) – и циклопропан-1,2,3-триол (цикл и три спиртовых функции). Из ациклических соединений условиям задачи удовлетворяют метиловый эфир 2-гидроксиуксусной (гликолевой) кислоты (сложный эфир и спирт), 2-метоксиуксусная кислота (кислота + простой эфир), 2-гидроксиэтилформиат (спиртовая, сложноэфирная и альдегидная функции), метоксиметилформиат (простой эфир, сложный эфир, альдегид) и диметилкарбонат (эфир угольной кислоты).



3-Гидроксипропионовая кислота имеет те же функциональные группы, что и молочная кислота. Аналогично, не могут быть использованы остальные изомеры.

Система оценивания.

1. Расчеты масс остатков R и R' в альдегиде и кислоте (по 1 б). Структурные формулы соединений А-Е (по 2 б)	12 б
2. Структурные формулы 8 изомеров (по 1 б)	8 б
Итого	20 б

Задача 11-5. (автор Ерёмин В. В.)

- 1) Реакция орто-ксилол \rightleftharpoons пара-ксилол:

$$K_1 = \frac{[пара]}{[орто]} = \frac{N(пара)}{N(орто)} = \frac{6}{5} = 1.20$$

Реакция *мета*-ксилол \rightleftharpoons *пара*-ксилол:

$$K_2 = \frac{[пара]}{[мета]} = \frac{N(пара)}{N(мета)} = \frac{6}{19} = 0.32$$

2) Больше всего в смеси – самого устойчивого изомера, обладающего наименьшей энергией Гиббса (*мета*-ксилола), а меньше всего – изомера с наибольшей энергией Гиббса (*орто*-ксилола).

3) а) Количества изомеров связаны между собой через константы равновесия:

$$N(орто) = \frac{N(пара)}{K_1}$$

$$N(мета) = \frac{N(пара)}{K_2}$$

Тогда мольные доли изомеров равны:

$$x(пара) = \frac{N(пара)}{N(орто) + N(мета) + N(пара)} = \frac{1}{\frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_2} + 1} = \frac{K_1 K_2}{K_1 + K_2 + K_1 K_2}$$

$$x(мета) = x(пара) \frac{N(мета)}{N(пара)} = \frac{K_1}{K_1 + K_2 + K_1 K_2}$$

$$x(орто) = x(пара) \frac{N(орто)}{N(пара)} = \frac{K_2}{K_1 + K_2 + K_1 K_2}$$

б) Найдём константы равновесия K_1 и K_2 при 700 К.

Запишем уравнение $\ln K(T) = \text{const} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$ для двух значений температуры – T_1 и T_2 :

$$\ln K(T_1) = \text{const} - \frac{\Delta H^\circ}{RT_1},$$

$$\ln K(T_2) = \text{const} - \frac{\Delta H^\circ}{RT_2}.$$

Вычитая из второго уравнения первое, получим

$$\ln K(T_2) = \ln K(T_1) + \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Для реакции *орто*-ксилол \rightleftharpoons *пара*-ксилол $\Delta H_1 = 11.3 - 11.8 = -0.5$ кДж/моль.

$$\ln K_1(700) = \ln 1.2 + \frac{(-500)}{8.314} \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{700} \right) = 0.148$$

$$K_1(700) = 1.16$$

Аналогично, для реакции *мета*-ксилол \rightleftharpoons *пара*-ксилол $\Delta H_2 = 11.3 - 10.3 = +1.0$ кДж/моль.

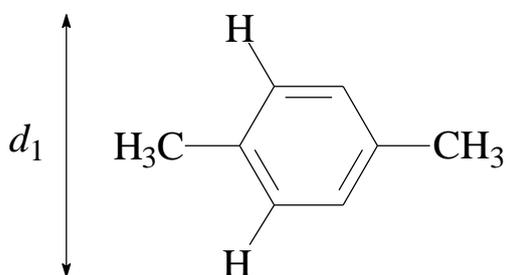
$$\ln K_2(700) = \ln 0.32 + \frac{1000}{8.314} \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{700} \right) = -1.07$$

$$K_2(700) = 0.34$$

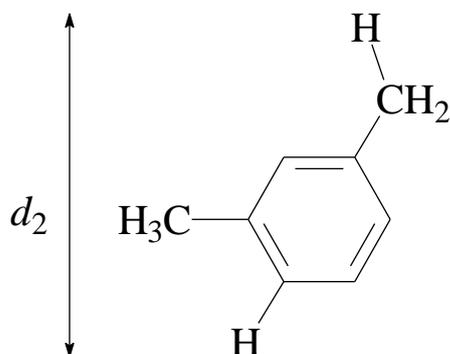
Подставляя эти константы в формулы п. 3а), находим, что в равновесной смеси при 700 К содержалось 18 % *орто*-ксилола, 61 % *мета*-ксилола и 21 % *пара*-ксилола.

Качественные соображения основаны на принципе Ле Шателье. Превращение *орто*-изомера в *пара*-изомер – реакция экзотермическая, а *мета*- в *пара*- – эндотермическая, поэтому при нагревании равновесие *орто-пара* смещается влево, а *мета-пара* – вправо, следовательно доля *орто*-изомера вырастет сильнее всего, доля *пара*-изомера также вырастет, но в меньшей степени, а доля *мета* – уменьшится.

4) Сравним «ширину» молекул *пара*- и *мета*-ксилола:



$$d_1 = 2l_{\text{аром}}(\text{C}-\text{C}) \cdot \sin 60^\circ + 2l(\text{C}-\text{H}) \cdot \sin 60^\circ = (2 \cdot 140 + 2 \cdot 109) \cdot 0.867 = 431 \text{ пм} = 0.431 \text{ нм}.$$



$$d_2 = 2l_{\text{аром}}(\text{C-C}) \cdot \sin 60^\circ + l(\text{C-H}) \cdot \sin 60^\circ + l_{\text{пред}}(\text{C-C}) \cdot \sin 60^\circ + l(\text{C-H}) \cdot \sin(109.5^\circ/2) = \\ = (2 \cdot 140 + 109 + 154) \cdot 0.867 + 109 \cdot 0.817 = 559 \text{ пм} = 0.559 \text{ нм}.$$

Таким образом, диаметр пор должен удовлетворять неравенству:

$$431 \text{ пм} < d < 559 \text{ пм}.$$

Принимается также любая разумная оценка без тригонометрических функций – даже просто с длинами связей.

Система оценивания.

1. По 2 балла за каждую константу	4 б
2. За правильный ответ 1 б, за объяснение 2 б	3 б
3. а) За определение мольной доли (по 1 б)	3 б
б) За правильный расчёт	5 б
<i>Примечание: за качественные соображения без расчёта 3 б</i>	
4. За разумную оценку (по 2,5)	5 б
Итого	20 б