

## 9 КЛАСС

**Задание:** Вам выданы 7 пробирок, в которых находятся растворы индивидуальных веществ: HCl, NaOH, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, MgSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, BaCl<sub>2</sub>.

Используя эти растворы и универсальную индикаторную бумагу, определите, в какой пробирке находится каждое из веществ. Решение представьте в виде таблицы. Напишите уравнения реакций, подтверждающие открытие веществ.

*Ответьте на теоретические вопросы:*

*1. Из предложенного набора солей выберите те соли, катионы которых обладают амфотерными свойствами.*

*2. Для гидроксидов этих металлов напишите уравнения реакций, подтверждающие их амфотерность.*

**Оборудование:** штатив с 7-ю пронумерованными пробирками, содержащими растворы веществ, пустые пробирки для проведения реакций (6 шт), пипетка, водяная баня (1 шт. на 2-3 чел.), предметное стекло (1 шт.).

## 10 КЛАСС

**Задание:** Вам выдан раствор, в котором содержится четыре из шести ниже перечисленных катионов:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . Используя имеющиеся на столе реактивы и оборудование, определите, какие катионы Вам выданы. Проведите реакции, подтверждающие присутствие каждого из выданных Вам катионов. Опишите ход эксперимента и наблюдаемые Вами явления. Составьте уравнения протекающих реакций в молекулярно-ионной или сокращенной молекулярно-ионной форме. Приведите по два названия выданных Вам реагентов, используемых для обнаружения ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ .

**Реактивы:** 2M  $\text{NaOH}$ , 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1M  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (конц.), 1M  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{NH}_4\text{SCN}$  кристаллический, 1M  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , фенолфталеиновая бумага.

**Оборудование:** штатив с пробиркой, содержащей анализируемый раствор, и 7-ю чистыми пробирками, пипетка, стакан с дистиллированной водой, водяная баня (1 шт. на 2 – 3 чел.), предметное стекло (1 шт.).

## **11 КЛАСС**

**Глубокоуважаемый Юный химик!**

Вам предстоит работа с небезопасными веществами – будьте осторожны и внимательны! Склейку с аммиаком держите закрытой, если Вы его не используете. Если Вам что-либо будет непонятно, обращайтесь к преподавателю. После окончания эксперимента не забудьте помыть всю использованную Вами посуду и помыть руки с мылом! Соблюдайте правила техники безопасности!

Важнейшим разделом современной неорганической химии является химия комплексных (или координационных) соединений. Сегодня комплексные соединения широко распространены в живой и неживой природе, применяются в промышленности, сельском хозяйстве, науке, медицине.<http://ru.wikipedia.org/wiki/E239> - cite\_note-1#cite\_note-1 Одними из первых комплексов, полученных в лаборатории, были аминокомплексы. Сегодня Вам предлагается получить один из представителей этого класса комплексных соединений – моногидрат сульфата тетраамминмеди(II), а также исследовать некоторые свойства этого вещества.

### ***Методика получения моногидрата сульфата тетраамминмеди(II)***

Взвесьте 1 г мелкорастертого пентагидрата сульфата меди(II) и поместите навеску в стакан объемом 50 мл. Отмерьте с помощью мерного цилиндра 3 мл дистиллированной воды, перенесите отмеренный объем в стакан с навеской и растворите навеску в воде при перемешивании стеклянной палочкой. К полученному раствору, не прекращая перемешивание, добавьте 3 мл 25 %-ного водного раствора аммиака. Если вначале образовавшийся осадок растворился не полностью, добавьте еще немного (0,5-1 мл) раствора аммиака (важно, чтобы осадок полностью растворился и со стенок, и со дна стакана). После добавления аммиака продолжайте перемешивание реакционного раствора еще в течение 1-2 мин.

Отмерьте с помощью мерного цилиндра 5 мл этилового спирта и прилейте его небольшими порциями при перемешивании стеклянной палочкой к полученному сине-фиолетовому раствору. Поместите подписанный стакан с полученным веществом в баню со льдом и оставьте его охлаждаться в течение 5-10 мин., периодически (через каждые 2-3 мин.) перемешивая содержимое стакана стеклянной палочкой. Пока реакционная смесь охлаждается, подготовьте воронку Бюхнера и установку для фильтрования.

Образовавшийся кристаллический осадок отфильтруйте на воронке Бюхнера, стараясь при этом максимально перенести осадок из стакана на фильтр (поскольку от этой процедуры существенно зависит значение выхода Вашего продукта). Для этого вставьте подготовленную воронку Бюхнера в колбу Бунзена, аккуратно по палочке перенесите взмученный осадок и маточный раствор из стакана на воронку Бюхнера, включите водоструйный насос и присоедините его к колбе Бунзена (колба Бунзена при этом должна быть чистой). Если весь маточный раствор с осадком перенести на фильтр полностью за один раз не удалось, содержимое стакана постепенно доливают по палочке на фильтр по мере уменьшения содержимого в воронке Бюхнера. После того, как весь маточный раствор отделен от осадка и в колбу Бунзена перестали поступать капли фильтрата, отсоедините насос от колбы Бунзена (ни в коем случае не закрывая кран водоструйного насоса!).

Отмерьте с помощью мерного цилиндра 5 мл этилового спирта, налейте отмеренное количество спирта в рабочий стакан и смойте остатки осадка со стенок стакана и палочки и затем налейте спирт на фильтр с осадком и вновь подключите насос к колбе Бунзена. После того, как перестанут поступать капли спирта в колбу Бунзена, осадок на фильтре оставьте посушиться в токе воздуха в течение 1-2 мин. (не отключая при этом насос от колбы Бунзена). Затем отсоедините насос от колбы Бунзена и выключите кран водоструйного насоса. Отсоедините воронку Бюхнера. Подготовьте колбу Бунзена для других участников олимпиады. Для этого вылейте фильтрат в слив, находящийся в вытяжном шкафу, и ополосните колбу водопроводной водой.

Аккуратно извлеките бумажный фильтр из воронки Бюхнера и поместите его в чашку Петри (при этом обязательно подпишите чашку Петри). Оставьте сушиться полученный продукт в течение 25-30 мин. в сушильном шкафу (при температуре не выше 90 °C).

Пока полученный продукт сушится, вымойте посуду, которой Вы пользовались, и ответьте на предложенные теоретические вопросы.

#### Теоретические вопросы

1. Приведите формулу моногидрата сульфата тетраамминмеди(II), выделив в квадратных скобках внутреннюю сферу в этом комплексном соединении.

2. Какие типы химических связей (ковалентные неполярные, ионные и т.д.) присутствуют в кристаллическом моногидрате сульфата тетраамминмеди(II)? По

каким механизмом образованы ковалентные связи в этом соединении (приведите их названия)?

3. Напишите уравнения реакций, которые протекали при добавлении а) недостатка и б) избытка аммиака к раствору сульфата меди(II).

4. Приведите все формулы для нахождения выхода полученного Вами вещества в расчете на взятую Вами навеску пентагидрата сульфата меди(II).

Высушенный продукт аккуратно перенесите (с помощью выданного Вам шпателя) на предварительно взвешенную кальку и определите массу (запишите ее) полученного комплексного соединения.

Воспользовавшись приведенными Вами ранее формулами (в ответе на теоретический вопрос 4), рассчитайте выход продукта реакции.

### **Изучение некоторых свойств моногидрата сульфата тетраамминмеди(II)**

#### **Опыт 1.**

В сухую пробирку поместите немного (на кончике шпателя) полученного соединения и нагрейте его. После того, как началось разложение, не прекращая нагревание, поднесите к отверстию пробирки влажную индикаторную бумажку.

Отметьте все происходящие изменения.

Что сконденсировалось на холодных стенках пробирки?

Почему влажная индикаторная бумажка изменила цвет?

Напишите уравнение реакции термического разложения моногидрата сульфата тетраамминмеди(II).

#### **Опыт 2.**

Небольшое количество (на кончике шпателя) полученного комплексного соединения поместите в пробирку, добавьте ~1 мл дистиллированной воды.

Напишите уравнение реакции диссоциации полученного комплексного соединения в водном растворе.

Прокипятите полученный раствор комплекса в течение ~1 мин.

Отметьте все происходящие изменения.

Что представляет собой черный налет на стенках пробирки?

Напишите уравнения всех происходящих реакций.

Проверьте, растворяется ли в кислотах оставшийся на стенках пробирки черный налет. Для этого после охлаждения пробирки к ее содержимому добавьте 2-3 капли раствора серной кислоты.

Напишите уравнение реакции, происходящей при растворении черного налета в растворе серной кислоты.

### **Опыт 3.**

С помощью какой качественной реакции можно доказать, что в состав полученного комплексного соединения входят сульфат-ионы (напишите уравнение реакции)?

Небольшое количество (на кончике шпателя) полученного комплексного соединения поместите в пробирку и растворите в ~1 мл дистиллированной воды.

Экспериментально докажите присутствие сульфат-ионов в полученном растворе и отметьте наблюдаемые эффекты.

### **Опыт 4.**

Приготовьте водный раствор полученного комплексного соединения, как было описано в опыте 3. К полученному раствору добавьте 2-3 капли раствора гидроксида натрия.

Что наблюдаете?

Напишите уравнение соответствующей реакции.

### **Опыт 5.**

Приготовьте водный раствор полученного комплексного соединения (как было описано в опыте 3) и добавьте 2-3 капли раствора серной кислоты.

Что наблюдаете?

Напишите уравнение соответствующей реакции.

К получившемуся в пробирке раствору добавьте 2-3 капли иодида калия.

Что происходит?

Напишите уравнение соответствующей реакции.

## ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

### Задача 9-1 (автор Ю. С. Головко)

Бинарными соединениями металла с кислородом могут быть оксиды, пероксиды, надпероксиды и озониды.

Масса полученного раствора равна  $998 \cdot 1,049 = 1046,9$  г. Это меньше суммы реагирующих веществ ( $998 + 55 = 1055$  г). Разница в массе – выделяющийся газ ( $1055 - 1046,9 = 8,1$  г). Следовательно оксид исключается, т. к. при реакции оксида с водой газ не выделяется:

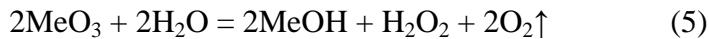
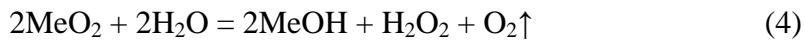
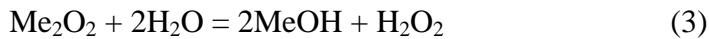


или



Пероксиды образуют металлы I и II A групп, надпероксиды и озониды – металлы I A группы.

Рассмотрим щелочные металлы:



Образующийся пероксид водорода при кипячении разлагается:  $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$  (6).

В общем виде:



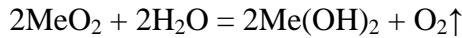
Составим пропорцию:  $2(\text{M}_{\text{Me}} + 16n) : (2n - 1)32/2$  г кислорода  
55 : 8,1

Решая пропорцию, получаем:  $\text{M}_{\text{Me}} = 94n - 55$

При  $n = 1$  получаем  $\text{M}_{\text{Me}} = 39$ . Это KO или  $\text{K}_2\text{O}_2$  – пероксид калия

При  $n = 2$  получаем  $\text{M}_{\text{Me}} = 132$ . Это  $\text{CsO}_2$  – надпероксид цезия.

Рассмотрим пероксиды щелочноземельных металлов:



Составим пропорцию:  $2(\text{M}_{\text{Me}} + 32) : 32$  г кислорода  
55 : 8,1

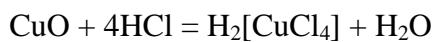
Решая пропорцию получаем:  $\text{M}_{\text{Me}} = 76,6$  – щелочноземельного металла с такой массой нет.

**Система оценивания:**

Перечень 4-х возможных соединений металла с кислородом	$0,5 \cdot 4 = 2$
балла	
Вывод на основании расчетов, что выделяется газ + кол-во газа	2,5
балла	
Вывод об исключении оксида, подтвержденный уравнениями реакции (1 и 2)	
	$0,5 + 1 \cdot 2 =$
2,5 балла	
Уравнения 3, 4, 5 и 6 или одно суммарное уравнение 7	4
балла	
Определение $K_2O_2$ + название	$2,5 + 0,5 = 3$ балла
Определение $CsO_2$ + название	$2,5 + 0,5 = 3$ балла
Исключение пероксидов щелочноземельных металлов	3
балла	
ИТОГО:	20
баллов	

**Задача 9-2 (автор А.А. Дроздов)**

Окраска разбавленного водного раствора обусловлена гидратированными ионами металлов. Голубой цвет раствору придают акватированные ионы меди ( $\text{II}$ ), а розовый – акватированные ионы кобальта ( $\text{II}$ ). В концентрированной соляной кислоте катионы многих металлов образуют устойчивые хлоридные комплексы, имеющие иную окраску, чем акваионы. Так, хлоридные комплексы меди (например,  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ ) имеют желто-зеленую окраску, а аналогичные комплексы кобальта (например,  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ) – синюю. При разбавлении водой комплексы разрушаются. В банках могли находиться какие-либо бинарные соединения меди ( $\text{II}$ ) и кобальта, растворимые в кислотах. Например, оксид меди ( $\text{II}$ )  $\text{CuO}$ , нитрид меди ( $\text{II}$ )  $\text{Cu}_3\text{N}_2$ , оксиды кобальта  $\text{CoO}$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ <sup>1</sup>. Все они имеют черную окраску, а при действии концентрированной соляной кислоты разлагаются:



Черный            желто-зеленый

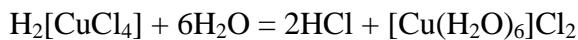


---

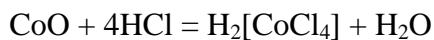
<sup>1</sup> Можно засчитывать  $\text{Co}_2\text{O}_3$ .

Черный                    желто-зеленый

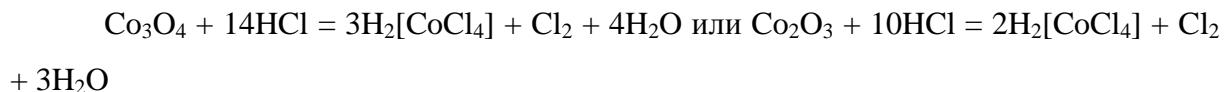
При разбавлении:



желто-зеленый                    голубой

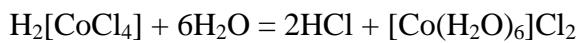


черный                    синий



черный                    синий

При разбавлении:



синий                    розовый

*Система оценивания:*

*Оценивается как правильный любой из четырех вариантов:*

*CuO и CoO,*

*CuO и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (или Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),*

*Cu<sub>3</sub>N<sub>2</sub> и CoO,*

*Cu<sub>3</sub>N<sub>2</sub> и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (или Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).*

*Система оценивания:*

*За правильное определение каждого*

*из катионов металлов (меди, кобальта)*

*2x2 б = 4 б,*

*За правильную формулу каждого*

*из двух соединений в банках*

*2x4 б = 8 б*

*За каждое из двух уравнений растворения*

*исходных веществ в кислоте*

*2x2 б = 4 б*

*За верное объяснение причины*

*изменения окраски при разбавлении водой*

*2x2б = 4 б*

*ИТОГО:*

*20 б*

### **Задача 9-3 (автор А.А. Дроздов)**

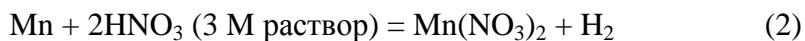
В реакцию вводят либо чистый марганец, либо металл, содержащий примесь меди и железа. Концентрация ионов водорода в растворе соляной кислоты ( $\text{C}(\text{H}^+) =$

3 М) больше, чем в растворе серной кислоты ( $C(H^+) = 2$  М). Более энергично металл будет растворяться в соляной кислоте из-за большей концентрации ионов водорода и частичного образования в растворе хлоридных комплексов. Бесцветный горючий газ, взрывающийся при поднесении спички с хлопком – это водород. Он выделяется у Буратино, Мальвины и Кота Базилио. Бурное выделение водорода у Буратино и Кота говорит об использовании ими соляной кислоты, в то время как Мальвина работала с серной кислотой. Итак, обратимся к журналам персонажей.

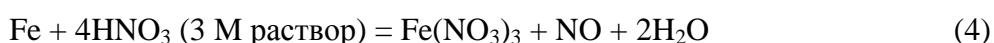
Буратино. Реакция с соляной кислотой, растворение без остатка свидетельствует об отсутствии меди (нерасторимой в соляной кислоте), то есть о чистом марганце.



Пьеро. Выпадение черного осадка при добавлении сульфида натрия говорит о наличии в растворе соли меди, сульфид которой окрашен в черный цвет и нерастворим в кислотах. Значит, металл содержал примеси. Из предложенных кислот медь растворяет только азотная. В то же время выделение горючего газа, содержащего лишь примесь окрашенного диоксида азота, свидетельствует об использовании разбавленной азотной кислоты. Известно, что 15–20 %-ная азотная кислота реагирует с марганцем преимущественно с выделением водорода.



(См. Учебник Химия-10, профильный уровень, автор Еремин В.В. и др., Дрофа 2008 г, с. 166; Неорганическая химия, т. 2. под ред. акад. Ю.Д.Третьякова, М., Академия, 2008г, с. 199–200). За правильный ответ можно принимать уравнения реакций, в которых продуктами восстановления азотной кислоты являются  $NO$ ,  $N_2$ ,  $N_2O$ .

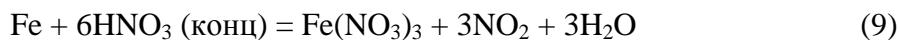
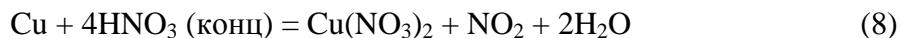


Мальвина. Работает с серной кислотой, металл содержит примеси (Cu), нерастворимые в разбавленном растворе серной кислоты.

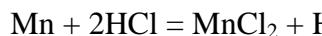


Лиса Алиса. Покрытие образца металла белесым налетом соли и энергичное протекание реакции при разбавлении говорят в пользу дымящей 100 %-ной азотной кислоты. Об этом же свидетельствует и выделение окрашенного газа – диоксида азота.

Зеленовато-желтая окраска раствора, не исчезающая при кипячении (когда весь диоксид азота улетучивается), говорит о наличии примесей железа и меди.



Кот Базилио. Энергичное протекание реакции говорит об использовании соляной кислоты. Твердый остаток в пробирке свидетельствует о наличии примеси меди, нерастворимой в соляной кислоте.



Ответы представим в виде таблицы:

Персонаж	Образец марганца (чистый или с примесями)	Формула и концентрация кислоты
Буратино	чистый	3 М HCl
Пьеро	С примесями	3 М HNO <sub>3</sub>
Мальвина	С примесями	1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Лиса Алиса	С примесями	Дымящая HNO <sub>3</sub> (100%)
Кот Базилио	С примесями	3 М HCl

#### Система оценивания:

За каждую строку таблицы при правильном ее заполнении – 2 б (по одному баллу за каждый из двух столбцов)  $5 \times 2 =$

10 баллов

За каждое уравнение реакций – по 1 б (каждое уравнение оценивается только один раз, даже если оно повторяется у разных кукол)  $10 \times 1$

= 10 баллов

За правильный ответ можно принимать уравнения реакций, в которых продуктами восстановления 3М азотной кислоты марганцем являются NO, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O.

ИТОГО:

20

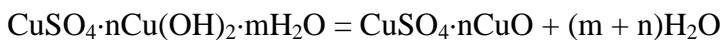
баллов

**Задача 9-4 (автор А.А. Дроздов)**

При действии аммиака на раствор сульфата меди (II) образуются основные соли общего состава  $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , которые в избытке реагента растворяются с образованием аммиачных комплексов.



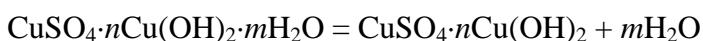
При прокаливании основной соли протекает реакция:



Увеличение массы колонки связано с поглощением воды, так как разложение сульфата меди (II) происходит при более высокой температуре.

$m(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г}$ ,  $n(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ моль}$ , следовательно, на 1 моль основной соли по уравнению приходится 5 моль воды, т. е.  $m + n = 5$ .

При высушивании в эксикаторе основная соль теряет кристаллизационную воду:

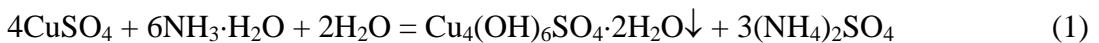


$m(\text{H}_2\text{O}) = 7,2 \text{ г}$ ,  $n(\text{H}_2\text{O}) = 0,4 \text{ моль}$ , следовательно, на 1 моль основной соли приходится 2 воды, т. е.  $m = 2$ .

Таким образом,  $n = 3$ .



Уравнение реакции образования соли:



При прокаливании получена оксосоль – сульфат триоксомеди(II):



$$n(\text{CuSO}_4) = 0,2 \text{ моль}$$

$$n(\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = n(\text{Cu}_4\text{O}_3\text{SO}_4) = 0,05 \text{ моль}$$

$$m(\text{Cu}_4\text{O}_3\text{SO}_4) = 20 \text{ г}$$

Уравнение реакции обезвоживания в эксикаторе:



### **Система оценивания:**

За расчет $n$ ( $\text{CuSO}_4$ )	1,5 б
За расчет $n$ ( $\text{H}_2\text{O}$ ), выделившейся при прокаливании	1,5 б
За расчет $n$ ( $\text{H}_2\text{O}$ ), поглощенной серной кислотой	1,5 б
За указание на факт образования основной соли	2 б
За нахождение правильной формулы соли	3,5 б

<i>За уравнения реакций (1 –3) – по 2 б, всего</i>	<i>6 б</i>
<i>За название соли</i>	<i>2 б</i>
<i>За расчет массы соли</i>	<i>2 б</i>
<i>ИТОГО:</i>	<i>20 б</i>

**Задача 9-5 (автор С.И. Каргов)**

**1.**  $Q = Q_{f,H_2SO_4(ai)} - Q_{f,H_2SO_4(l)} = 909.27 - 813.99 = 95.28 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

**2.** Выделяющаяся теплота расходуется на нагревание  $n$  моль воды с теплоёмкостью  $C_p$  от температуры  $T_1$  до температуры  $T_2$ , т. е.

$$Q = nC_p(T_2 - T_1), \text{ откуда } n = \frac{Q}{C_p(T_2 - T_1)} = \frac{95280}{75.3 \cdot 75} = 16.9 \text{ моль.}$$

Тогда  $m(H_2O) = 16.9 \cdot 18 = 304 \text{ г.}$

**3.** Выделяющаяся теплота расходуется на нагревание  $n$  моль воды с теплоёмкостью  $C_p$  от  $T_1$  до температуры  $T_2$  и испарение  $n$  моль воды с теплотой испарения  $Q_{исп}$ , т. е.

$$Q = nC_p(T_2 - T_1) + nQ_{исп}, \text{ откуда } n = \frac{Q}{C_p(T_2 - T_1) + Q_{исп}} = \frac{95280}{75.3 \cdot 75 + 40660} =$$

2.06 моль.

Тогда  $m(H_2O) = 2.06 \cdot 18 = 37 \text{ г.}$

**4.** При добавлении небольших порций концентрированной серной кислоты к большому количеству воды кислота, имеющая большую плотность, тонет в воде, а выделяющаяся теплота поглощается большим количеством окружающей воды. Если добавлять воду к кислоте, то вода, имеющая меньшую плотность, останется на поверхности и может закипеть, что может привести к выбросу кислоты.

**Система оценивания:**

<i>1. За правильный расчёт</i>	<i>2 балла</i>
<i>2. За правильный расчёт</i>	<i>6 баллов</i>
<i>3. За правильный расчёт</i>	<i>8 баллов</i>
<i>4. За правильное объяснение</i>	<i>4 балла</i>
<i>ИТОГО:</i>	<i>20 баллов</i>

## ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

### Задача 10-1 (автор А.И. Жиров)

Масса образующегося раствора в обоих случаях меньше массы раствора кислот и добавляемого вещества ( $\Delta m(1) = 2,2$  г в случае соляной кислоты и  $\Delta m(2) = 1,8$  г – в случае серной кислоты). Следовательно, в процессе растворения либо выделяется газ, либо выпадает осадок малорастворимого вещества (мало растворимые хлориды и сульфаты могут быть, например, у свинца (II) или серебра (I)). Но в случае таких осадков масса получившегося раствора была бы заметно меньше и изменение массы раствора было бы больше в случае серной кислоты, а не соляной. Таким образом, более вероятным является случай с выделением одинакового газа. Можно рассчитать количество протонов, содержащихся в 40 г растворов кислот. Для раствора соляной кислоты

$$\nu(H^+) = \nu(HCl) = \frac{m(HCl)}{M(HCl)} = \frac{m_{\text{раствора}} \cdot \omega}{M(HCl)} = \frac{40 \cdot 0,05}{36,45} = 5,49 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

а для раствора серной кислоты

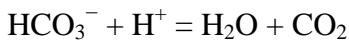
$$\nu(H^+) = 2\nu(H_2SO_4) = 2 \frac{m_{\text{раствора}} \cdot \omega}{M(H_2SO_4)} = \frac{2 \cdot 40 \cdot 0,05}{98} = 4,08 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

Тогда серная кислота в недостатке по отношению к веществу  $X$ , а соляная в избытке. Молярную массу газообразного продукта определяем по недостатку (т.е. все имеющиеся в растворе протоны вступили в реакцию), т.е. по серной кислоте

$$M(\text{газа}) = \frac{\Delta m(2)}{\nu(H^+)} n = \frac{1,8}{4,08 \cdot 10^{-2}} n = 44,1n$$

где  $n$  – число протонов, участвующих в образовании 1 моль газа.

Для  $n = 1$  молярная масса  $M(\text{газа}) = 44$  г/моль. Это соответствует сразу трем газам:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ . Протон (к тому же только один) может участвовать в процессе образования  $\text{CO}_2$  из гидрокарбонат иона:



В случае с соляной кислотой, вещество  $X$  прореагирует полностью. По данным для соляной кислоты можно определить молярную массу неизвестного вещества  $X$ :

$$M(X) = M(\text{Me}(\text{HCO}_3)n)$$

$$\nu(X) = \nu(\text{CO}_2)$$

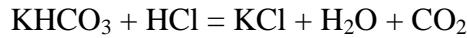
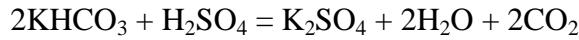
$$\nu(\text{CO}_2) = \frac{\Delta m(1)}{M(\text{CO}_2)} = \frac{2,2}{44} = 0,05 \text{ моль}$$

$$M(X) = \frac{m(X)}{\nu(X)} = \frac{5}{0,05} = 100 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{HCO}_3^-) = 61 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{Me}) = M(X) - M(\text{HCO}_3^-) = 100 - 61 = 39 \text{ г/моль}$$

Следовательно неизвестное вещество **X** – гидрокарбонат калия –  $\text{KHCO}_3$ .



По отношению к серной кислоте гидрокарбонат в избытке. В конечном растворе будут находиться сульфат и гидрокарбонат калия. В случае соляной кислоты – хлорид калия и избыток соляной кислоты.

При нагревании гидрокарбонат калия разлагается (в водном растворе выше  $60^\circ\text{C}$ , сухой – выше  $150^\circ\text{C}$ ), образуя карбонат калия:



При взаимодействии раствора гидрокарбоната с хлоридом бария выпадает осадок карбоната бария и выделяется углекислый газ:



#### **Система оценивания:**

**1. Установление гидрокарбонат-иона**

3 балла

*Установление катиона калия*

3 балла

*Формула*

2 балла

*Название*

2 балла

**2. Два уравнения по 2 балла**

$2 \times 2 = 4$

*балла*

**3. Указание веществ, находящихся в растворе после реакции. За раствор соляной кислоты и раствор серной кислоты по 1 баллу**

*1x2 = 2 балла*

**4. Два уравнения по 2 балла**

$2 \times 2 = 4$

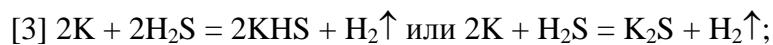
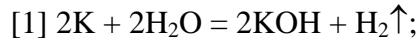
*балла*

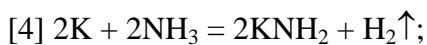
*ИТОГО:*

20 баллов

#### **Задача 10-2 (автор В.А. Емельянов)**

1. Уравнения реакций:





**2.** Шесть элементов, массовое содержание которых в земной коре больше, чем у калия.

O, Si, Al, Fe, Ca, Na.

**3.** Примеры минералов, в состав которых входит калий:

KCl – сильвин (хлорид калия);

KCl·NaCl – сильвинит (хлорид натрия-калия);

KCl·MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – карналлит (гексагидрат хлорида магния-калия);

KNO<sub>3</sub> – индийская селитра (нитрат калия);

KCl·MgSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O – каинит (гексагидрат сульфата магния - хлорида калия);

K<sub>2</sub>[Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>] – ортоклаз (диалюмогексасиликат калия) и т. д.

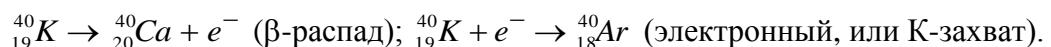
**4.** Общая масса калия в земной коре  $0,024 \cdot 2,8 \cdot 10^{19} = 6,72 \cdot 10^{17}$  тонн, его количество  $6,72 \cdot 10^{17} \cdot 10^6 / 39 = 1,72 \cdot 10^{22}$  молей или  $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,72 \cdot 10^{22} = 10^{46}$  штук атомов.

В 1 л морской воды  $0,000371 \cdot 1,025 \cdot 1000 = 0,38$  г или  $9,7 \cdot 10^{-3}$  моля калия. Молярная концентрация калия в морской воде составляет  $9,7 \cdot 10^{-3}$  или около  $10^{-2}$  моль/л.

**5.** В организме человека весом 70 кг ежесекундно происходит около 4000 радиоактивных распадов, следовательно, он содержит  $4000 / 32 = 125$  г калия. Массовая доля калия в организме составляет  $0,125 / 70 = 0,0018$  или 0,18 %.

В состав изотопа <sup>40</sup>K входят 19 протонов, 21 нейtron и 19 электронов.

**6.** Уравнения реакций ядерного распада изотопа <sup>40</sup>K:



Оценка атомной массы элемента может быть проведена из суммы произведений массовых чисел изотопов на их относительное содержание в природе. Обозначив долю изотопа <sup>41</sup>K за  $x$ , составим уравнение  $39 \cdot (1 - x - 0,000117) + 40 \cdot 0,000117 + 41x = 39,0983$ , решая которое, получим  $2x = 0,0983 - 0,000117$ , или  $x = 0,0491$ , т. е. около 5 %. Нетрудно заметить, что содержание <sup>40</sup>K настолько мало, что его при оценке можно было и не учитывать.

Отношение  $N_0/N = 2^n$ , где  $n = t/t_{1/2}$ . Отсюда  $2^n = 0,0936 / 0,0117 = 8$ , т. е.  $n = 3$ . Следовательно,  $t = 3t_{1/2} = 3 \cdot 1,248 \cdot 10^9 = 3,744 \cdot 10^9$  лет.

**Система оценивания:**

- |   |                              |
|---|------------------------------|
| <b>1.</b> Уравнения реакций [1-6] по 0,5 б  | $0,5 \times 6 = 3$ балла     |
| <b>2.</b> Каждый правильный элемент 0,5 б (оцениваются первые 6)                      | $0,5 \times 6 = 3$ балла     |
| <b>3.</b> Формулы, минералог. и хим. названия 2-х минералов по 0,5 б<br>балла         | $0,5 \times 3 \times 2 = 3$  |
| <b>4.</b> Количество атомов 1,5 б, молярная концентрация 1,5 б<br>балла               | $1,5 + 1,5 = 3$              |
| <b>5.</b> Массовая доля 1,5 б, состав изотопа 1,5 б<br>балла                          | $1,5 + 1,5 = 3$              |
| <b>6.</b> Ядерные реакции по 1 б, содержание $^{41}K$ 1,5 б,<br>время 1,5 б<br>баллов | $1 \times 2 + 1,5 + 1,5 = 5$ |

**ИТОГО:** 20  
**баллов**

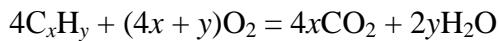
**Задача 10-3 (автор А.А. Дроздов)**

См. решение задачи 9-3

**Задача 10-4 (автор И.В. Трушков)**

**1.** Определим количество вещества в автоклаве до реакции, используя уравнение Менделеева–Клапейрона,  $pV = nRT$ .  $569,48 \cdot 10 = n \cdot 8,31 \cdot 623$ . Отсюда  $n = 1,1$  моль, в том числе 1 моль  $O_2$  и 0,1 моля смеси углеводородов. После реакции в автоклаве находилось 1,25 моля смеси газов (при  $350^\circ C$ ).

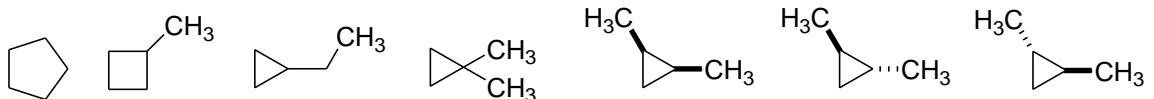
Уравнение горения углеводородов в общем виде:



То есть после реакции в смеси будет  $0,1x$  моля  $CO_2$ ,  $0,05y$  моля  $H_2O$  и  $\{1 - (0,1x + 0,025y)\}$  моля  $O_2$ , т. е.  $1 + 0,25y = 1,25$ . Следовательно,  $y = 10$ .

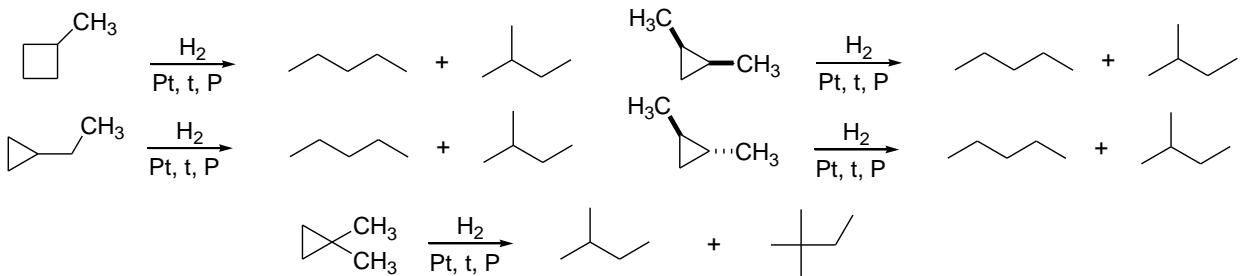
При пропускании смеси образовавшихся газов через известковую воду выпадает осадок  $CaCO_3$ .  $M_{CaCO_3} = 100$ . Следовательно, количество осадка (а значит, и количество  $CO_2$ ) равно 0,5 моля. Тогда  $x = 5$ . Молекулярная формула изомерных углеводородов **A** и **B** –  $C_5H_{10}$ .

**2.** Соединения, имеющие формулу  $C_5H_{10}$  и не обесцвечивающие раствор перманганата калия – циклоалканы. Существует 7 изомерных углеводородов, содержащих 5 атомов углерода и один цикл:



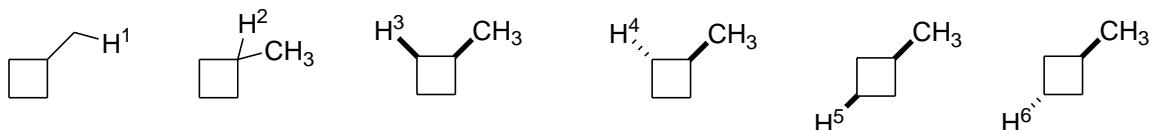
Последние две структуры являются зеркальными изомерами (энантиомерами).

**3.** Рассмотрим продукты гидрирования каждого изомера. Очевидно, при гидрировании циклопентана может образоваться только один продукт – *n*-пентан. Во всех остальных случаях возможно образование двух продуктов:

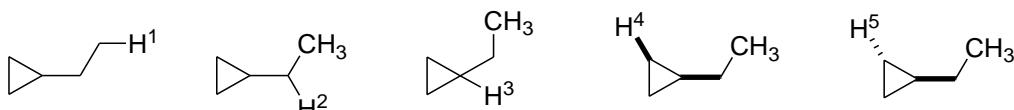


Таким образом: а) 1,1-диметилциклогептан не удовлетворяет условию задачи, т. к. продукты его гидрирования отличаются от продуктов гидрирования остальных соединений; б) продукты **C** и **D** – *n*-пентан и изопентан (метилбутан).

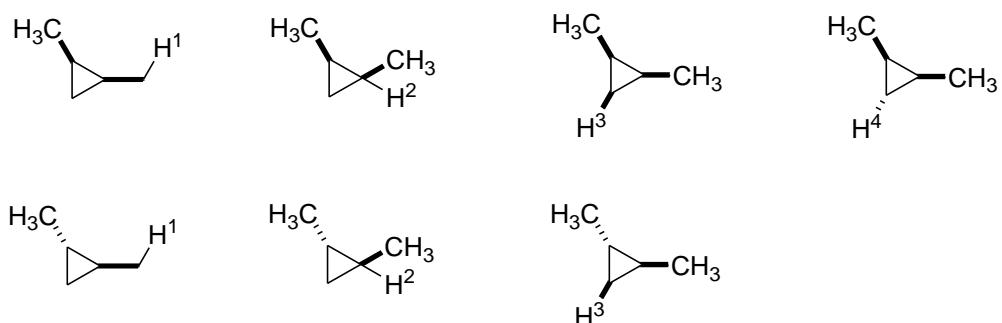
В молекуле метилцикlobутана имеется 6 типов атомов водорода (выделены на рисунке):



В молекуле этилциклогепрана – 5:



В молекуле *cis*-1,2-диметициклогепрана – 4, а в молекулах *транс*-изомера – 3:



Таким образом, **A** - *cis*-1,2-диметициклогептан, а **B** – метилциклогептан.

**4.** Протонирование может идти либо по атому С(1), либо по атому С(3) (атом С(2) эквивалентен атому С(1)). В обоих случаях присоединение HBr идет в соответствии с правилом Марковникова.



**Система оценивания:**

1. Определение молекулярной формулы (по 1 баллу за расчеты количества молей до и после реакции, по 2 балла за определение  $x$  и  $y$ ).

6 баллов

2.

балла.

3. Структуры  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$  по 2 балла.

баллов.

4. Два продукта по 2 балла.

балла.

ИТОГО: 20

баллов.

**Задача 10-5 (авторы И.А. Седов, В.В. Ерёмин)**

1. Энталпии образования рассматриваемых соединений являются энталпиями следующих реакций:



В каждой из этих реакций изменения количества молей газов не происходит. Поэтому энталпия реакции с хорошей точностью должна быть равна разности энергий разрывающихся и образующихся связей:

$$\Delta H_1 = \frac{1}{2} E(\text{Cl}-\text{Cl}) + \frac{1}{2} E(\text{F}-\text{F}) - E(\text{Cl}-\text{F})$$

$$\Delta H_2 = \frac{1}{2} E(\text{Br}-\text{Br}) + \frac{1}{2} E(\text{F}-\text{F}) - E(\text{Br}-\text{F})$$

$$\Delta H_3 = \frac{1}{2} E(\text{Cl}-\text{Cl}) + \frac{1}{2} E(\text{Br}-\text{Br}) - E(\text{Cl}-\text{Br})$$

Решим эту систему уравнений, в которой нам известны значения энталпий реакций и энергии связи в интергалогенидах. Сложив все три уравнения, можно получить сумму энергий связей в молекулах трёх галогенов:

$$\begin{aligned}
 \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + E(\text{Cl}-\text{Br}) + E(\text{Br}-\text{F}) + E(\text{Cl}-\text{F}) &= \\
 = E(\text{Cl}-\text{Cl}) + E(\text{F}-\text{F}) + E(\text{Br}-\text{Br}) &= \Sigma = 620 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.
 \end{aligned}$$

Теперь можно рассчитать энергии связей в молекулах галогенов:

$$E(\text{Br}-\text{Br}) = \Sigma - 2\Delta H_1 - 2E(\text{Cl}-\text{F}) = 222.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1},$$

$$E(\text{Cl}-\text{Cl}) = \Sigma - 2\Delta H_2 - 2E(\text{Br}-\text{F}) = 238.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1},$$

$$E(\text{F}-\text{F}) = \Sigma - 2\Delta H_3 - 2E(\text{Br}-\text{Cl}) = 159.0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Второй, традиционный путь решения системы трех уравнений с тремя неизвестными.

Обозначим  $E(\text{Cl}-\text{Cl}) = x$ ;  $E(\text{F}-\text{F}) = y$ ;  $E(\text{Br}-\text{Br}) = z$ .

$$\frac{1}{2}x = \Delta H_1 - \frac{1}{2}y + E(\text{Cl}-\text{F}) \quad (1)$$

$$\frac{1}{2}z = \Delta H_2 - \frac{1}{2}y + E(\text{Br}-\text{F}) \quad (2)$$

$$\frac{1}{2}x = \Delta H_3 - \frac{1}{2}z + E(\text{Cl}-\text{Br}) \quad (3)$$

Комбинируя эти уравнения (1 + 2 – 3), получим:

$$y = E(\text{F}-\text{F}) = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 + E(\text{Cl}-\text{F}) + E(\text{Br}-\text{F}) - E(\text{Cl}-\text{Br}) =$$

$$= 248.9 + 249.4 - 215.9 - 50.3 - 58.5 - 14.6 = 159 \text{ кДж/моль}$$

Подставляя полученное значение в уравнения (1, 3), находим

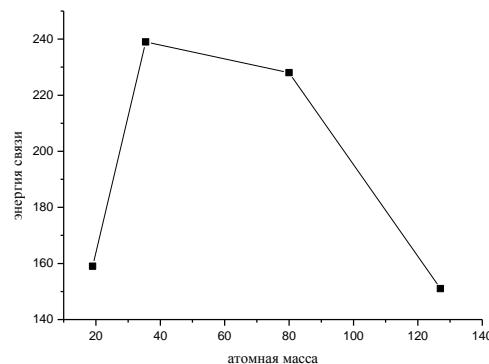
$$E(\text{Cl}-\text{Cl}) = 238.2 \text{ кДж/моль}$$

$$E(\text{Br}-\text{Br}) = 222.8 \text{ кДж/моль}$$

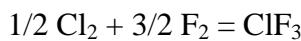
В задании требуется построить зависимость  $E_{\text{связи}} - A(\mathcal{O})$  в условном масштабе.

График можно строить на листе тетради и без указания значений величин, но оси должны быть обозначены.

Значения энергий связи в молекулах фтора, хлора и брома были рассчитаны. По поводу энергии связи в молекуле *иода* можно сделать только общее заключение, что она должна быть меньше, чем в молекуле брома.



2.



$$\Delta H = \frac{1}{2} E(\text{Cl}-\text{Cl}) + \frac{3}{2} E(\text{F}-\text{F}) - 3 E(\text{Cl}-\text{F})$$

$$E(\text{Cl}-\text{F}) = (\frac{1}{2} \cdot 238.2 + \frac{3}{2} \cdot 159.0 - (-158.9)) / 3 = 172.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Энергия связи уменьшается из-за того, что электронная плотность в  $\text{ClF}_3$  распределена между тремя связями Cl–F.

**3.** Длина ковалентной связи равна сумме ковалентных радиусов атомов:

$$0.162 = r(\text{Cl}) + r(\text{F})$$

$$0.176 = r(\text{Br}) + r(\text{F})$$

$$0.214 = r(\text{Br}) + r(\text{Cl})$$

$$r(\text{F}) = 0.062 \text{ нм}, r(\text{Cl}) = 0.100 \text{ нм}, r(\text{Br}) = 0.114 \text{ нм}$$

$$\text{Длина связи в молекуле } \text{Cl}_2: r(\text{Cl–Cl}) = 2r(\text{Cl}) = 0.200 \text{ нм}$$

### **Система оценивания**

<b>1.</b> За запись энталпии образования как разности энергий связей	3 балла
За правильно составленную систему уравнений	3 балла
За правильные расчёты трёх энергий связей	3 балла
За график (относительное расположение $\text{F}_2$ , $\text{Cl}_2$ , $\text{Br}_2$ )	1 балл
Расположение $\text{I}_2$ ниже $\text{Br}_2$	1 балл
<b>2.</b> За правильный расчёт энергии связи	3 балла
За правильное объяснение	2 балла
<b>3.</b> За правильный расчёт трёх радиусов и длины связи	4 балла
<b>ИТОГО:</b>	20 баллов

## ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

**Задача 11-1 (автор А.И. Жиров)**

См. решение задачи 10-1

**Задача 11-2 (автор А.А. Дроздов)**

Анализ операций с первой порцией раствора позволяет предположить наличие в исходном веществе меди (под действием щелочи выпал синий осадок, который стал черным в результате нагревания) и хрома (желтый цвет раствора в щелочной среде соответствует только хромату). В случае, если это предположение верно, белый осадок – это иодид меди (I), а зеленый остаток от прокаливания – оксид хрома (III). Данное предположение подтверждается результатами анализа.

$$\text{CuI} \quad \omega(\text{Cu}) = 64/191 = 0,3351, \quad n(\text{CuI}) = n(\text{Cu}) = 2,865/191 = 0,015 \text{ моль}$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 \quad \omega(\text{Cr}) = 104/152 = 0,6842, \quad n(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 2,28/152 = 0,015 \text{ моль}; \quad n(\text{Cr}) = 0,03 \text{ моль}$$

$$n(\text{Cr}) = 2n(\text{Cu}).$$

Так как раствор был разделен на три равные части, всего в навеске

$$n(\text{Cu}) = 0,015 \cdot 3 = 0,045 \text{ моль}$$

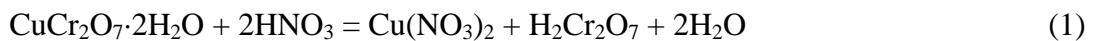
$$n(\text{Cr}) = 0,03 \cdot 3 = 0,09 \text{ моль}$$

Предполагая в формуле **X** один атом меди, получаем  $n(\text{вещества}) = 0,045 \text{ моль}$ ,

$$M(\text{вещества}) = 14,22/0,045 = 316 \text{ г/моль}. \quad M(\text{CuCr}_2\text{O}_7) = 280 \text{ г/моль}.$$

$$316 - 280 = 36 = 2 \cdot 18$$

Очевидно, формула X – **CuCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O**



Коричневый раствор – смесь Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Операции с первой порцией раствора:



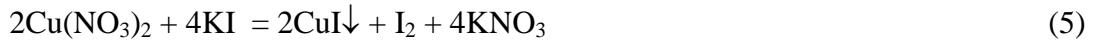
Синий осадок



Желтый раствор



Операции со второй порцией раствора:



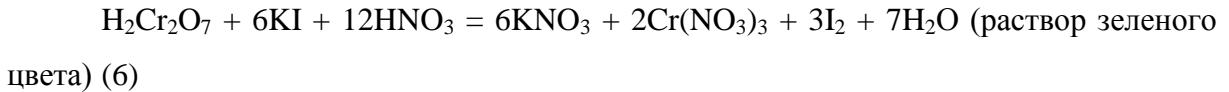
Коричневый осадок – смесь CuI и I<sub>2</sub>

При кипячении часть иода переходит в газовую фазу (фиолетовые пары).

После промывки коричневого осадка тиосульфатом натрия иод удаляется и остается CuI белого цвета.



Дихромат-ионы восстанавливаются иодидом до ионов хрома (III):

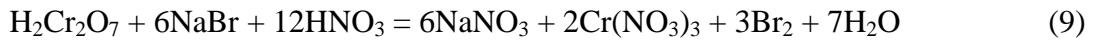


Оставшийся белый осадок (CuI) полностью растворяется в избытке тиосульфата натрия с образованием бесцветного раствора.



Операции с третьей порцией раствора:

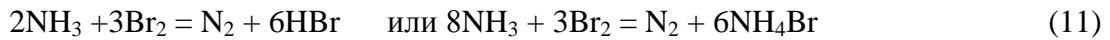
Бромид натрия восстанавливает дихромат-ионы, но не восстанавливает (в отличие от иодида) ионы меди (II).



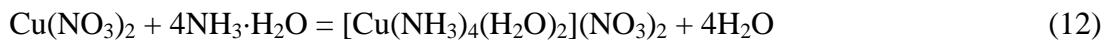
Аммиак осаждает хром(III) в виде гидроксида серо-зеленого цвета:



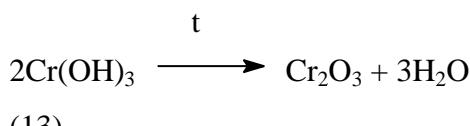
И восстанавливает остатки брома:



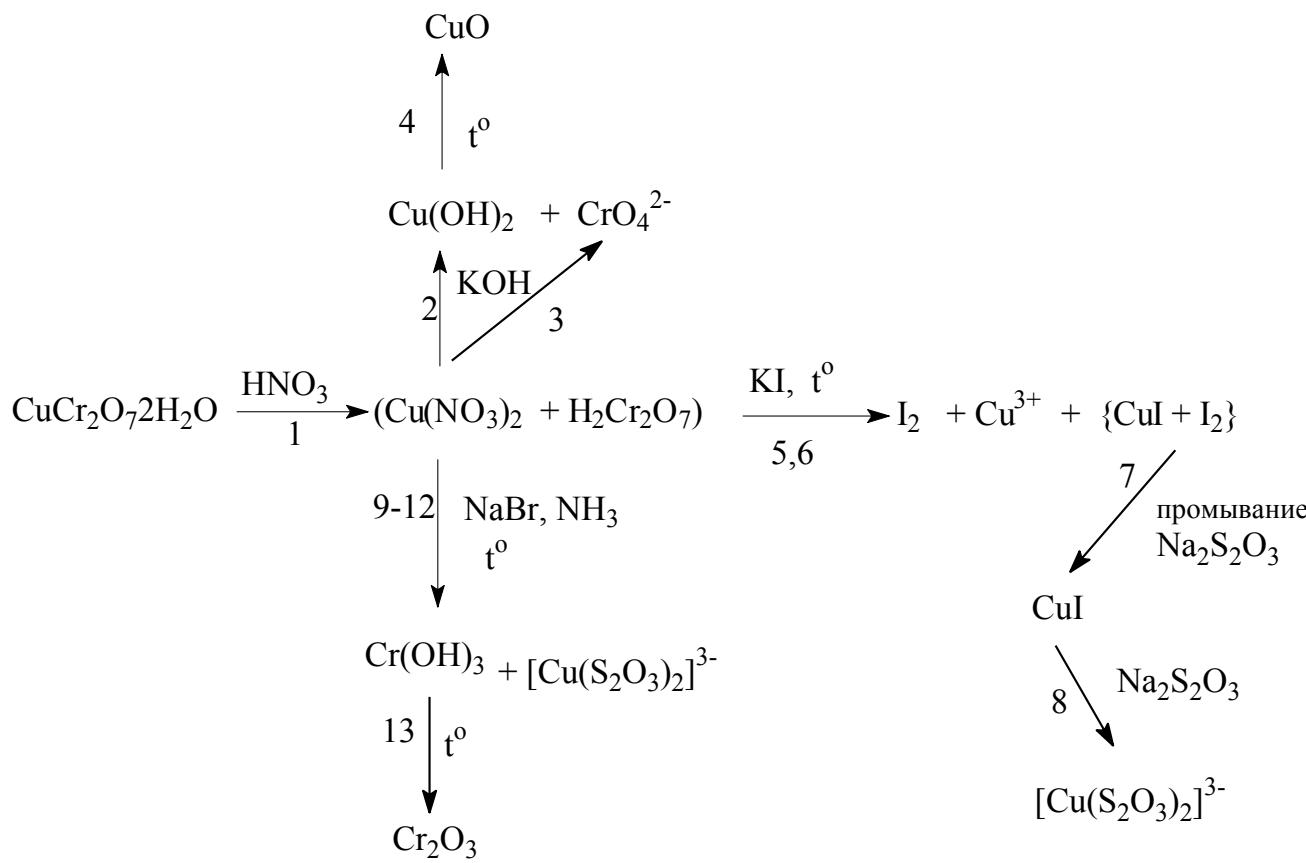
Ионы меди связываются аммиаком в комплекс синего цвета:



При прокаливании гидроксида хрома образуется оксид зеленого цвета:



Зеленый порошок



**Система оценивания:**

За правильное определение каждого элемента (хрома и меди) – по 2 балла

$$2 \text{ элемента} \times 2 \text{ б} = 4$$

**б**

За расчет количества вещества меди **0,5 б**

За расчет количества вещества хрома **0,5 б**

За определение формулы вещества X **3 б**

За каждое уравнение реакции (кроме дегидратации гидроксидов) – по 1 б

$$11 \text{ уравнений} \times 1 \text{ б} =$$

**11 б**

За каждое уравнение реакции дегидратации гидроксидов (ур-я 4 и 13) – по 0,5 б

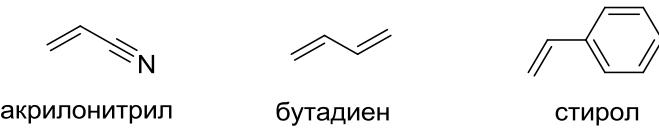
$$2 \text{ уравнения} \times 0,5 \text{ б} = 1 \text{ б}$$

**ИТОГО:**

**20 баллов**

**Задача 11-3 (авторы А.К. Беркович, Е.А. Карпушкин)**

1.



**2.** Расчет можно вести разными способами, рассмотрим самый прямолинейный (но не самый оптимальный).

В образце массой 100 г содержится  $(100 - 87,67 - 7,99) = 4,34$  г азота (0,31 моля). Так как в каждой молекуле акрилонитрила 1 атом азота, а в других мономерах его нет вовсе, то в образце содержится 0,31 моля звеньев акрилонитрила. Это 16,43 г, в том числе 11,16 г углерода и 0,93 г водорода. Тогда на звенья бутадиена и стирола приходится 76,51 г С и 7,06 г Н. Пусть  $x$  – число моль звеньев бутадиена,  $y$  – число моль звеньев стирола. Тогда

$$76,51 = 48x + 96y$$

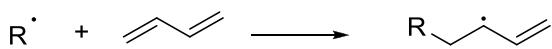
$$7,06 = 6x + 8y.$$

Решая эту систему, получим  $x = 0,34$  моль,  $y = 0,627$  моль. Соответствующие массы равны: 18,36 г (бутадиен), 65,21 г (стирол).

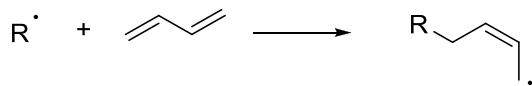
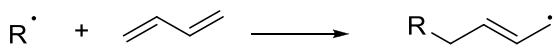
Окончательно:

Мономер	акрилонитрил	бутадиен	стирол
Массовая доля	16,43%	18,36%	65,21%
Мольная доля	24,3%	26,6%	49,1%

**3. 1,2-присоединение:**



1,4-присоединение (*цис*- и *транс*-):



**4.** Обозначив соответствующие мономеры А, Б, С, получим следующий набор диад, различных по мономерному составу: АА, АБ, АС, БА, ББ, БС, СА, СБ, СС. Таким образом, если реакции роста цепи являются регио- и стереоселективными, возможны 9 пар последовательных звеньев. Включение звена бутадиена может протекать как 1,2-присоединение, как *цис*-1,4-присоединение и как *транс*-1,4-присоединение. Таким образом, возможны следующие варианты: АА, АБ1, АБ2, АБ3, АС, Б1А, Б2А, Б3А,

Б1Б1, Б1Б2, Б1Б3, Б2Б1, Б2Б2, Б2Б3, Б3Б1, Б3Б2, Б3Б3, Б1С, Б2С, Б3С, СА, СБ1, СБ2, СБ3, СС. Всего 25 возможных пар последовательных звеньев.

Этот ответ является абсолютно верным, если мы знаем ответ на «классический вопрос»: где у предмета начало, а где – конец. С другой стороны в уже образованной молекуле полимера «начало» и «конец» могут быть одинаковыми. Тогда, например, диада АС неотличима от диады СА. Если рассматривать вопрос с этой точки зрения, то правильным будет другой ответ: АА, АБ, АС, ББ, БС, СС при полной регио- и стереоселективности, т.е. 6 возможных диад, и АА, АБ1, АБ2, АБ3, АС, Б1Б1, Б1Б2, Б1Б3, Б2Б2, Б2Б3, Б3Б3, Б1С, Б2С, Б3С, СС, т. е. 15 возможных пар при разных типах включения бутадиена.

Школьник имеет право отвечать на этот вопрос как исходя из предположения, что «начало» и «конец» молекулы полимера известны, так и исходя из того, что они равны (или неизвестно, какой из концов молекулы полимера является началом). Поэтому в качестве правильного ответа рекомендуется принимать как «9 и 25», так и «6 и 15».

**5.** Для того, чтобы сополимер, состоящий из мономеров, свойства гомополимеров которых сильно различаются, мог проявлять свойства, характерные для каждого из гомополимеров, в сополимерном материале должны существовать отдельные микрофазы, содержащие мономерные звенья одного типа. Это возможно только при блочном распределении звеньев.

#### ***Система оценивания:***

- |  |                  |
|--|------------------|
| <b>1.</b> 3 мономера по 1 баллу.   | <b>3 балла.</b>  |
| <b>2.</b> 3 массовых доли по 1 баллу, 3 мольных доли по 1 баллу.   | <b>6 баллов.</b> |
| <b>3.</b> 3 уравнения по 2 балла.  | <b>6 баллов.</b> |
| <b>4.</b> 2 балла за число диад при полной селективности процесса полимеризации (9 диад либо 6 диад) и 2 балла за число диад при отсутствии селективности. | <b>4 балла.</b>  |
| <b>5.</b>  | <b>1 балл.</b>   |
- ИТОГО:** **20 баллов**

***Задача 11-4 (автор С.Г. Бахтин)***

1. Для **I**  $n_C : n_H = 4/12 : 1/1 = 0.33 : 1 = 1 : 3$ . Это этан  $\text{CH}_3-\text{CH}_3$ . Тогда  $M_{\text{II}} = 30/1.154 = 26$ , что соответствует ацетилену  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ . В  $\text{C}_2\text{H}_6$  углерод имеет  $sp^3$ -гибридизацию, а в  $\text{C}_2\text{H}_2$  –  $sp$ .

2. Прологарифмируем зависимость:

$$\ln L = \ln a - bK$$

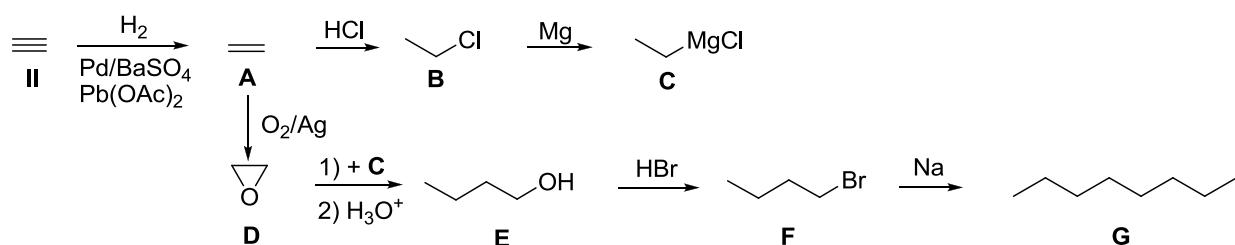
Подставим в формулу значения переменных для  $\text{C}_2\text{H}_6$  ( $K = 1$ ) и  $\text{C}_2\text{H}_2$  ( $K = 3$ ) и решим систему:

$$\ln a - b = \ln 1.54$$

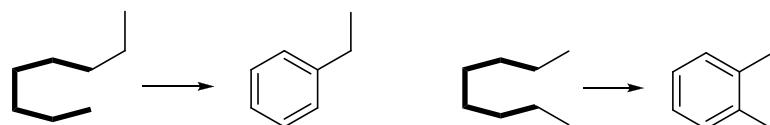
$$\ln a - 3b = \ln 1.20$$

Отсюда  $a = 1.745$ ;  $b = 0.125$ . Используя эти данные, находим, что для бензола  $K \sim 1.76$ , т.е. кратность соответствует промежуточному значению между одинарной и двойной связями, но ближе к двойной.

3.

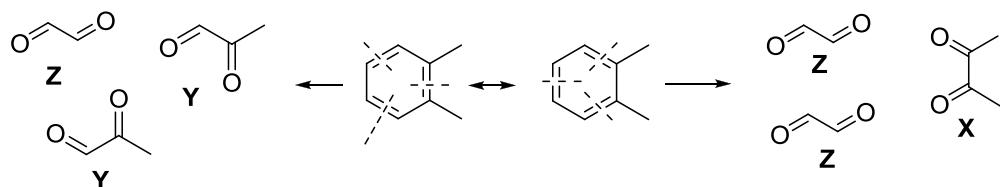


Образование бензольного цикла из **G** может протекать двумя способами:



Отметим, что эта реакция используется и в промышленности (риформинг), причем из *n*-октана действительно образуется смесь этилбензола и *o*-ксилола.

Углеводородом **III** может быть только *o*-ксилол, поскольку при восстановительном озонировании этилбензола образуется смесь двух продуктов в соотношении 2:1, а для *o*-ксилола благодаря «осцилляции связей» имеем следующее:



Если две предельные структуры реализуются в равной степени (т. е. вклад двух мезомерных форм в структуру молекулы одинаков), то из двух молекул **III** мы получим 1 молекулу бутандиона-2,3 (**X**), две молекулы 2-оксонпропанала (**Y**) и три молекулы этандаля (щавелевого альдегида, **Z**). Соответственно, **IV** – этилбензол.

4. Соотношение  $n_{\text{Al}} : n_{\text{O}} = 29.51/27 : 34.97/16 = 1.1 : 2.2$ . В соединениях кислород обычно проявляет степень окисления  $-2$ , а алюминий  $+3$ . Используем принцип электронейтральности для «молекулы» катализатора:

$$1.1 \cdot (+3) + 2.2 \cdot (-2) + (35.52/A_{\text{X}}) \cdot m = 0$$

где  $A_{\text{X}}$  – атомная масса  $\text{X}$ , а  $m$  = заряд  $\text{X}$ .  $A_{\text{X}} = 32.5m$ . При  $m = 2$   $A_{\text{X}} = 65$ ,  $\text{X} = \text{Zn}$ .

По мольному соотношению находим, что формула катализатора  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  ( $\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

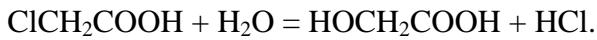
#### **Система оценивания:**

- |  |            |
|--|------------|
| 1. 2 формулы по 1 баллу. Два ответа про гибридизацию по 1 баллу. | 4 балла.   |
| 2. Коэффициенты $a$ и $b$ . По 1 баллу. Значение $K$ – 1 балл.   | 3 балла.   |
| 3. 12 структур по 1 баллу.                                       | 12 баллов. |
| 4.   | 1 балл.    |

**ИТОГО:** 20 баллов.

#### **Задача 11-5 (автор С.И. Каргов)**

1. Пусть в начальный момент времени на титрование хлоруксусной кислоты требуется  $n_0$  мл щёлочи, а в момент времени  $t$  требуется  $(n_0 - x)$  мл:



$$n_0 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad \qquad x$$

Тогда общее количество щёлочи, требуемое на титрование всех трёх кислот, будет равно  $n = n_0 - x + 2x = (n_0 + x)$  мл. Отсюда  $x = n - n_0$ , и  $n_0 - x = 2n_0 - n$ .

Концентрация кислоты пропорциональна количеству щёлочи, пошедшему на титрование. Поэтому в формулу вместо концентраций можно подставлять соответствующие объёмы щёлочи.

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{t} \ln \frac{n_0}{n_0 - x} = \frac{1}{t} \ln \frac{n_0}{2n_0 - n}.$$

Подставляя данные из таблицы, рассчитываем значения константы скорости при разных значениях  $t$ :

$$k_{600} = \frac{1}{600} \ln \left( \frac{12.9}{2 \cdot 12.9 - 15.8} \right) = 4.24 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1},$$

$$k_{900} = \frac{1}{900} \ln \left( \frac{12.9}{2 \cdot 12.9 - 17.0} \right) = 4.25 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1},$$

$$k_{1800} = \frac{1}{1800} \ln \left( \frac{12.9}{2 \cdot 12.9 - 19.8} \right) = 4.25 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1},$$

$$k_{2100} = \frac{1}{2100} \ln \left( \frac{12.9}{2 \cdot 12.9 - 20.5} \right) = 4.24 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}.$$

Среднее значение константы скорости равно  $k = 4.25 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$ .

**2.** Если кислоты находятся в смеси в равных количествах, то  $n_0 - x = x$ , или  $x = n_0 / 2$ . Подставляя это значение в формулу, получаем

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{n_0}{n_0 - x} = \frac{1}{k} \ln \frac{n_0}{n_0 - \frac{n_0}{2}} = \frac{1}{k} \ln 2 = 1630 \text{ мин.}$$

**3.** Период полураспада по определению равен времени, за которое пропреагирует половина исходного количества хлоруксусной кислоты, т. е.  $x = n_0 / 2$ , как и в пункте 2. Следовательно, период полураспада хлоруксусной кислоты равен 1630 мин.

Результат можно также получить прямым расчётом по формуле  $k \cdot t = \ln \frac{C_0}{C}$  при  $C = C_0 / 2$ .

**4.** Если в смеси останется 25 % начального количества хлоруксусной кислоты, то  $n_0 - x = n_0 / 4$ . Следовательно,

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{n_0}{n_0 - x} = \frac{1}{k} \ln \frac{n_0}{n_0 / 4} = 2 \frac{1}{k} \ln 2 = 3260 \text{ мин.}$$

#### **Система оценивания:**

**1.** За правильный расчёт 12 баллов

**2.** За правильный расчёт 3 балла

**3.** За правильный результат 2 балла

**4.** За правильный расчёт 3 балла

**ИТОГО:** 20 баллов