

ОГБУ «РЕГИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР РАЗВИТИЯ ОБРАЗОВАНИЯ»

**Задания и решения муниципального этапа
ВсОШ по химии 2023-2024**

Методические рекомендации для жюри

Составители:

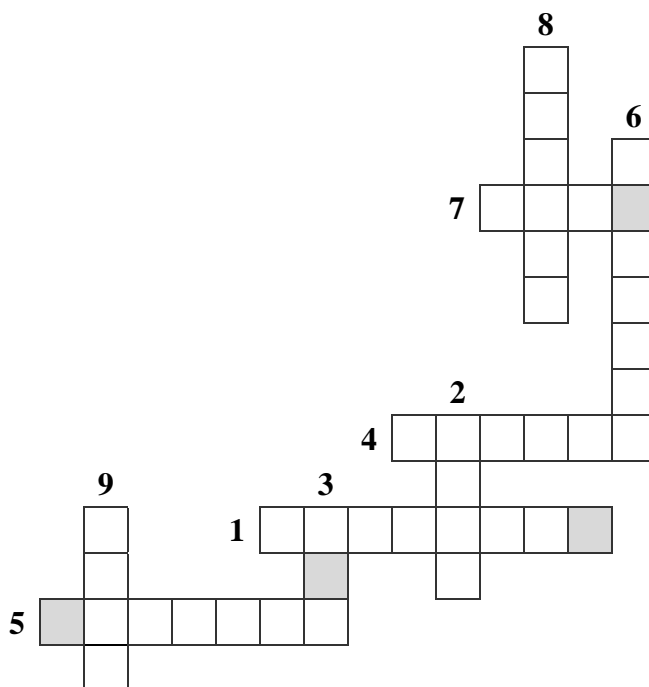
Прасолов Павел Владимирович – директор ООО «ЦВР «УСПЕХ»

Чумерин Денис Сергеевич – преподаватель химии ООО «ЦВР «УСПЕХ»

Томск 2023

8 класс

№1 Вовочка подготовил к уроку химии небольшой кроссворд на знание химических элементов. Ваша задача разгадать этот кроссворд.



1) Разгадайте кроссворд.

По вертикали:

2) Простое вещество, состоящее из этого химического элемента, является основным компонентом воздуха.

3) Недостаток этого химического элемента приводит к проблемам с щитовидной железой (его специально добавляют в поваренную соль).

6) Этот химический элемент присутствует в костях. При его недостатке может возникнуть остеопороз (непрочность костей).

8) Простое вещество, состоящее из этого химического элемента, известно человеку с древних времен и даже дал название условному «веку».

9) Этот химический элемент входит в состав соли, которую добавляют в зубную пасту для борьбы с кариесом.

По горизонтали:

1) Простое вещество, состоящее из этого химического элемента, – основа процессов дыхания и горения.

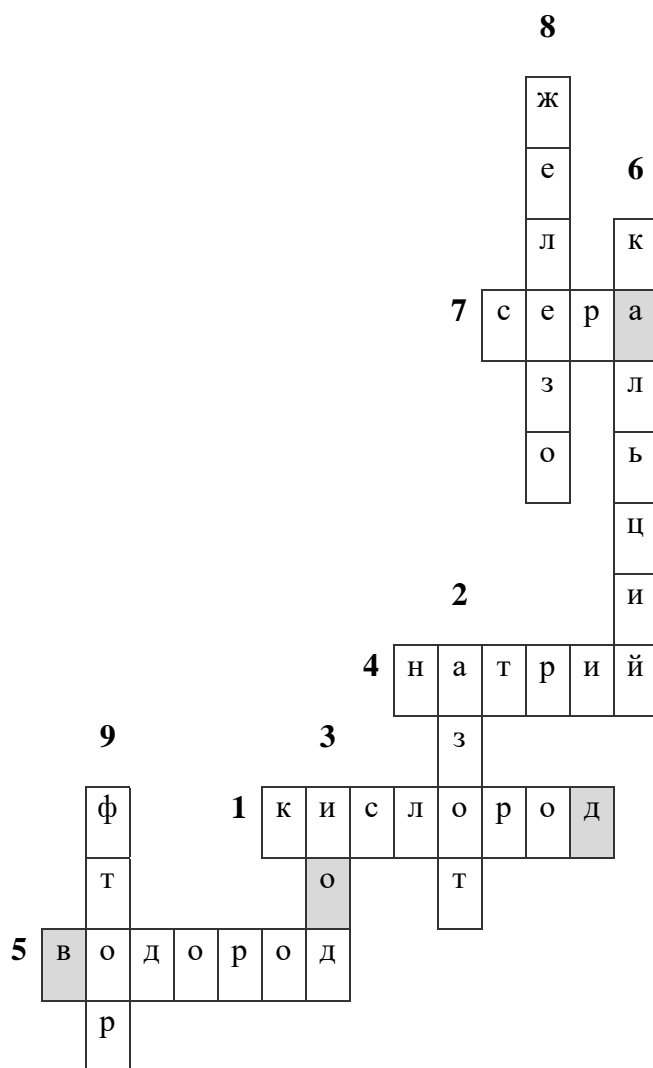
4) Этот химический элемент входит в состав поваренной соли.

5) Этот химический элемент самый легкий в периодической системе химических элементов.

7) Этот химический элемент входит в состав вещества, которое имеет специфический запах – запах тухлых яиц.

2) Из выделенных букв составьте кодовое слово.

Решение



Кодовое слово: вода.

Система оценивания.

1)	Верно угаданы слова (по 1 баллу).	9 б
2)	Верно отгадано кодовое слово.	1 б

Итого 10 баллов за задачу

№2 Британский химик Сэр Гемфри Дэви вместе с помощником проводил эксперимент – разложение нитрата аммония (NH_4NO_3). Ученый заметил, что его помощник слишком близко наклонился к установке, вдохнул выделяющийся газ с приятным сладковатым запахом и привкусом и начал смеяться.

1) Установите формулу «веселящего газа», если известно, что в его составе 63,636 % азота и 36,364 % кислорода. К какому классу неорганических соединений относится данное вещество?

2) Где применяется «веселящий газ»?

3) Напишите уравнение реакции разложения нитрата аммония (**реакция 1**), если известно, что в продуктах образуются только два вещества.

4) Напишите уравнение реакции разложения «веселящего газа» (**реакция 2**), если известно, что образуются два вещества – основных компонента воздуха.

Решение

1) Установим формулу «веселящего газа».

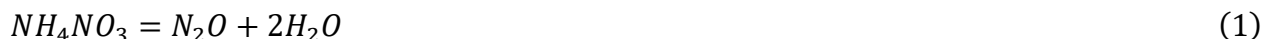
$$N_xO_y \quad x : y = \frac{63,636}{14} : \frac{36,364}{16} = 4,545 : 2,273 = 2 : 1 (N_2O)$$

«Веселящий газ» относится к классу оксидов.

2) Используется в основном как средство для ингаляционного наркоза, а также находит применение и в пищевой промышленности (например, для изготовления взбитых сливок) в качестве пропеллента.

3) Обратите внимание на то, что на второе вещество приходится «четыре водорода и два кислорода» (из нитрата аммония вычитаем оксид азота(I)). Такое вещество получиться не может. Следовательно, второе вещество – это вода с коэффициентом 2.

Напишем уравнение химической реакции.



4) Основные компоненты воздуха – азот и кислород.

Напишем уравнение химической реакции.



Система оценивания.

1)	Верно найдена формула «веселящего газа» Верно определен класс соединения.	3 б 1 б
2)	Верно указана область применения (достаточно указать одну).	1 б
3)	Верно написано уравнение реакции.	2 б
4)	Верно написано уравнение реакции.	2 б

Итого 9 баллов за задачу

№3 Хлорид кальция применяют как кровоостанавливающее и противоаллергическое средство. Был приготовлен раствор 22,2 %-ный раствор (плотность 1,2 г/мл) объемом 125 мл.

1) Вычислите молярную концентрацию и титр данного раствора.

Примечание:

1	Массовая доля (ω) – отношение растворенного вещества (m) к общей массе раствора (m_{p-p}).	$\omega = \frac{m}{m_{p-p}} \cdot 100\%$
2	Молярная концентрация (C_M) – отношение количества растворенного вещества (n) к объему раствора (V), выраженному в литрах.	$C_M = \frac{n}{V}$

3	Титр (T) – масса растворенного вещества (m) в 1 мл раствора.	$T = \frac{m}{V}$
4	Плотность (ρ) – отношение массы уплотненной растворной смеси (m) к объему (V).	$\rho = \frac{m}{V}$

Из раствора отобрали 20 мл и внесли их в 180 мл воды.

2) Во сколько раз изменились молярная концентрация и титр раствора?

Решение

1) Найдем $m(\text{CaCl}_2)$ и $n(\text{CaCl}_2)$.

$$m_{\text{р-р}}(\text{CaCl}_2) = V_{\text{р-р}}(\text{CaCl}_2) \cdot \rho(\text{CaCl}_2) = 125 \text{ мл} \cdot 1,2 \frac{\text{г}}{\text{мл}} = 150 \text{ г}$$

$$m(\text{CaCl}_2) = \frac{m_{\text{р-р}}(\text{CaCl}_2) \cdot \omega(\text{CaCl}_2)}{100 \%} = \frac{150 \text{ г} \cdot 22,2 \%}{100 \%} = 33,3 \text{ г}$$

$$n(\text{CaCl}_2) = \frac{m(\text{CaCl}_2)}{M(\text{CaCl}_2)} = \frac{33,3 \text{ г}}{111 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0,3 \text{ моль}$$

Найдем $C_M(\text{CaCl}_2)$ и $T(\text{CaCl}_2)$.

Примечание: не забудьте перевести миллилитры литры.

$$C_M(\text{CaCl}_2) = \frac{n(\text{CaCl}_2)}{V_{\text{р-р}}(\text{CaCl}_2)} = \frac{0,3 \text{ моль}}{0,125 \text{ л}} = 2,4 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

$$T(\text{CaCl}_2) = \frac{m(\text{CaCl}_2)}{V_{\text{р-р}}(\text{CaCl}_2)} = \frac{33,3 \text{ г}}{125 \text{ мл}} = 0,2664 \frac{\text{г}}{\text{мл}}$$

2) Найдем $m(\text{CaCl}_2)$ и $n(\text{CaCl}_2)$ в отобранной порции.

$$m_{\text{р-р}}(\text{CaCl}_2) = V_{\text{р-р}}(\text{CaCl}_2) \cdot \rho(\text{CaCl}_2) = 20 \text{ мл} \cdot 1,2 \frac{\text{г}}{\text{мл}} = 24 \text{ г}$$

$$m(\text{CaCl}_2) = \frac{m_{\text{р-р}}(\text{CaCl}_2) \cdot \omega(\text{CaCl}_2)}{100 \%} = \frac{24 \text{ г} \cdot 22,2 \%}{100 \%} = 5,328 \text{ г}$$

$$n(\text{CaCl}_2) = \frac{m(\text{CaCl}_2)}{M(\text{CaCl}_2)} = \frac{5,328 \text{ г}}{111 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0,048 \text{ моль}$$

После добавления воды объем нового раствора хлорида кальция составил 200 мл.

Найдем $C_M(\text{CaCl}_2)$ и $T(\text{CaCl}_2)$ в новом растворе.

$$C_M(\text{CaCl}_2) = \frac{n(\text{CaCl}_2)}{V_{\text{р-р}}(\text{CaCl}_2)} = \frac{0,048 \text{ моль}}{0,200 \text{ л}} = 0,24 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

$$T(\text{CaCl}_2) = \frac{m(\text{CaCl}_2)}{V_{\text{р-р}}(\text{CaCl}_2)} = \frac{5,328 \text{ г}}{200 \text{ мл}} = 0,02664 \frac{\text{г}}{\text{мл}}$$

Найдем отношения изменений $C_M(\text{CaCl}_2)$ и $T(\text{CaCl}_2)$.

$$\frac{C_{M,1}(\text{CaCl}_2)}{C_{M,2}(\text{CaCl}_2)} = \frac{2,4 \frac{\text{моль}}{\text{л}}}{0,24 \frac{\text{моль}}{\text{л}}} = 10 \text{ (уменьшилась в 10 раз)}$$

$$\frac{T_1(\text{CaCl}_2)}{T_2(\text{CaCl}_2)} = \frac{0,2664 \frac{\text{г}}{\text{мл}}}{0,02664 \frac{\text{г}}{\text{мл}}} = 10 \text{ (уменьшилась в 10 раз)}$$

Система оценивания.

1)	Верно найдена масса хлорида кальция	1 б
	Верно найдено количество вещества хлорида кальция	1 б
	Верно проведен расчет нужных концентраций (по 1,5 балла)	3 б
2)	Верно найдена масса хлорида кальция	1 б
	Верно найдено количество вещества хлорида кальция	1 б
	Верно проведен расчет нужных концентраций (по 1,5 балла)	3 б
	Верно найдено изменение нужных концентраций (по 0,5 балла)	1 б

Итого 11 баллов за задачу

Задача 8-4.

Соединение **А**, являющееся солью одноосновной кислоты **Б** и однозарядного катиона, имеет 68 протонов. Молекула кислоты **Б** имеет 50 протонов. Массовая доля кислорода в кислоте **Б** составляет 63,681%. Известно, что порядковый номер ни одного элемента не превышает 20.

- 1) Определите формулы кислоты **Б** и соли **А**.
- 2) Составьте структурную формулу кислоты **Б**.
- 3) Расставьте степени окисления элементов в кислоте **Б**.

Решение.

Разница в количестве протонов в кислоте и соли составляет 18, следовательно, катион соли имеет 19 протонов, что соответствует калию.

Формулу кислоты **Б** можно определить или по массовой доле или по количеству протонов. Рассмотрим оба варианта.

Если кислота одноосновная, то заряд аниона равен (-1). Водород имеет 1 протон, следовательно, на анион приходится 49 протонов. Если анион состоит из одного элемента, то это соответствует индию, что не соответствует формуле существующей кислоты (и не соответствует условию задачи). Тогда можно предположить, что кислота кислород содержащая, а анион имеет вид XO_n^- . Количество протонов в анионе можно тогда записать следующим образом:

$$49 = x + 8n$$

Где, x – порядковый номер центрального элемента, а n – количество атомов кислорода. Сделаем перебор количества атомов кислорода:

n	x
1	41 ($Nb - HNbO$)
2	33 ($As - HAsO_2$)

3	25 ($Mn - HMnO_3$)
4	17 ($Cl - HClO_4$)

По условию задачи единственный вариант это хлорная кислота.

Рассмотрим вариант расчета формулы по массовой доле кислорода.

Представим кислоту в виде HxO_n . Тогда массовую долю кислорода можно записать в виде:

$$\omega(O) = \frac{16n}{16n + x + 1} = 0,63681 \Leftrightarrow 0,63681(16n + x + 1) = 16n$$

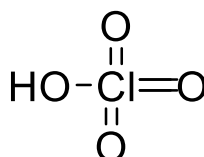
Выразим x .

$$\begin{aligned} 10,18896n + 0,63681x + 0,63681 &= 16n \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow 0,63681x &= 16n - 10,18896n - 0,63681 \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow 0,63681x &= 5,81104n - 0,63681 \Leftrightarrow x = 9,12523n - 1 \end{aligned}$$

Сделаем перебор целочисленных значений n .

n	x
1	8,12523
2	17,25
3	26,3757
4	35,5 ($Cl - HClO_4$)

Структурная формула хлорной кислоты:



Расставим степени окисления. $H^+ Cl^{+7} O_4^{-2}$

1	Вывод о том, что в состав соли входит калий – 1 балл. Формула кислоты – 3 балла. Формула соли – 1 балл.	5 баллов
2	Структурная формула кислоты – 3 балла.	3 балла
3	Степени окисления – 2 балла	2 балла
	ИТОГО	10 баллов

№5 Навеску натрия растворили в 100 г воды. При этом образовался раствор щелочи и выделился водород, объем которого 1,12 л (при н.у.). Через полученный раствор пропустили бинарный газ **A**, в который входят три атома химических элементов и общее их общее число электронов равно 22, а атомные массы химических элементов отличаются

в 1,333 раза. В результате образовалась средняя соль **B** (с массовой долей натрия 43,4 %) и вода.

1) Вычислите количество вещества и массу навески натрия, растворенную в воде (ответ подтвердите расчетами) и напишите уравнение реакции.

2) Определите вещества **A** и **B** и напишите уравнение реакции получения вещества **B**.

3) Вычислите массу вещества **A** и массу вещества **B** в итоговом растворе (ответ подтвердите расчетами).

Решение

1) Напишем уравнение реакции:



Найдем $n(Na)$ и $m(Na)$.

$$n(H_2) = \frac{V(H_2)}{V_m} = \frac{1,12 \text{ л}}{22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}} = 0,05 \text{ моль}$$

По уравнению реакции (1):

$$n(Na) = 2n(H_2) = 2 \cdot 0,05 \text{ моль} = 0,1 \text{ моль}$$

$$m(Na) = n(Na) \cdot M(Na) = 0,1 \text{ моль} \cdot 23 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 2,3 \text{ г}$$

2) Исходя из условия задачи, вещество **A** состоит из двух элементов (см. условие задачи).

Обозначим первый химический элемент за **X**, а второй – за **Y**. Так как вещество **A** состоит из трех атомов, получим **A** = **XY**₂.

$$\text{Составим уравнение: } \begin{cases} 1 \cdot Z(\text{X}) + 2 \cdot Z(\text{Y}) = 22 \\ \frac{A_r(\text{Y})}{A_r(\text{X})} = 1,333 \end{cases}, \text{ где } Z \text{ – порядковый номер.}$$

Так как суммарное количество электронов небольшое, то можно начать с элементов второго периода. Перебирая варианты, подходящими будет **CO**₂.

Следовательно, вещество **A** – оксид углерода(IV).

Напишем уравнение реакции:



Пусть соль **B** содержит один атом натрия.

Тогда,

$$M_r(\text{соли}) = \frac{A_r(Na) \cdot 1}{\omega(Na)} \cdot 100 \% = \frac{23 \cdot 1}{43,4 \%} \cdot 100 \% \approx 53$$

Данный вариант не подходит, так как на углерод и кислород приходится всего лишь 30.

Пусть соль **В** содержит два атома натрия.

Тогда,

$$M_r(\text{соли}) = \frac{A_r(\text{Na}) \cdot 2}{\omega(\text{Na})} \cdot 100\% = \frac{23 \cdot 2}{43,4\%} \cdot 100\% \approx 106$$

Данный вариант подходит, так как на углерод и кислород приходится 60 (если в состав входит один атом углерода, то останется 48 – три атома кислорода).

Следовательно, вещество **В** – карбонат натрия.

3) Найдем $m(\text{CO}_2)$.

По уравнению реакции (2):

$$n(\text{CO}_2) = \frac{1}{2} \cdot n(\text{NaOH}) = \frac{1}{2} \cdot 0,1 \text{ моль} = 0,05 \text{ моль}$$

$$m(\text{CO}_2) = n(\text{CO}_2) \cdot M(\text{CO}_2) = 0,05 \text{ моль} \cdot 44 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 2,2 \text{ г}$$

Найдем $m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$.

По уравнению реакции (2):

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{CO}_2) = 0,05 \text{ моль}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,05 \text{ моль} \cdot 106 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 5,3 \text{ г}$$

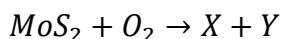
Система оценивания.

1)	Верно найдено количество вещества натрия.	16
	Верно найдена масса натрия.	16
	Верно написано уравнение реакции.	16
2)	Верно найдена брутто-формула вещества А .	26
	Верно найдена брутто-формула вещества В .	26
	Верно написано уравнение реакции.	16
	Верно найдена количество вещества А .	16
	Верно найдена количество вещества В .	16
	Верно найдена масса вещества А .	16
	Верно найдена масса вещества В .	16

Итого 14 баллов за задачу

Задача 8-6.

При сгорании дисульфида молибдена массой 16 г в кислороде образовалось вещество **Х** и газ **У** с молярной массой 64 г/моль. Массовая доля молибдена в соединении **Х** равна 66,667 %. Уравнение описанной реакции можно представить в виде схемы:



Учтите, что в реакциях горения обычно образуются оксиды элементов, из которых состоит сгораемое вещество.

- 1) Определите формулы веществ X и Y .
- 2) Расставьте коэффициенты в реакции горения дисульфида молибдена.
- 3) Вычислите объём газа Y и массу образовавшегося вещества X .

Решение.

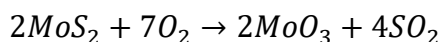
Предположим, что в веществе X содержится 1 атом молибдена. Вычислим тогда молекулярную массу X .

$$Mr(X) = \frac{Ar(Mo)}{\omega(Mo)} = \frac{96}{0,66667} = 144$$

Вычтем из полученного результата атомную массу молибдена. Останется 48, что соответствует трём атомам кислорода. Тогда формула $X - MoO_3$.

Если молярная масса Y 64 г/моль, и Y должен содержать серу, то логично, что на атомы кислорода приходится 32 г/моль, что соответствует двум атомам кислорода. Тогда формула $Y - SO_2$.

Запишем уравнение реакции.



Вычислим количество вещества MoS_2 .

$$n(MoS_2) = \frac{m}{M} = \frac{16}{96 + 64} = 0,1 \text{ моль} \Rightarrow \begin{matrix} n(MoO_3) = 0,1 \text{ моль} \\ n(SO_2) = 0,2 \text{ моль} \end{matrix}$$

$$m(MoO_3) = 14,4 \text{ г}; V(SO_2) = 4,48 \text{ л}$$

1	Формула X – 3 балла. Формула Y – 2 балла.	5 баллов
2	Коэффициенты – 1 балл.	1 балл
3	Масса X и объём Y – по 2 балла	4 балла
	ИТОГО	10 баллов

9 класс

Задача 9-1.

Углерод массой 3,75 г, содержащий 4% негорючих примесей, сожгли в избытке кислорода. Полученный газ пропустили через 370 мл раствора гидроксида калия с молярной концентрацией 2,1616 моль/л (плотность такого раствора гидроксида калия 1,1 г/мл).

Вычислите массовые доли веществ в полученном растворе (кроме массовой доли воды – её считать не надо).

Примечание.

1) Молярная концентрация показывает, сколько молей растворённого вещества содержится в 1 литре раствора, и рассчитывается как отношение числа моль растворённого вещества к объёму раствора, выраженному в литрах.

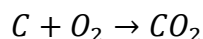
$$C_M = \frac{n}{V_{\text{раствора}}} \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ЛИТР}} \right]$$

2) Плотность раствора – отношение массы раствора к объёму раствора.

$$\rho = \frac{m_{\text{раствора}}}{V_{\text{раствора}}} \left[\frac{\text{Г}}{\text{МЛ}} \right]$$

Решение.

Запишем уравнение горения углерода. Так как реакция проходит в избытке кислорода, то образуется углекислый газ.



Вычислим массу чистого углерода. Если массовая доля примесей 4%, то значит, чистого углерода содержится 96%. Тогда масса чистого углерода может быть рассчитана как произведение общей массы на массовую долю чистого вещества, которую мы сразу выразим в долях единицы (96% = 0,96). Сразу же посчитаем количество вещества углерода и углекислого газа.

$$m(C) = m_{\text{общ}} \cdot \omega(C) = 3,75 \cdot 0,96 = 3,6 \text{ г}$$

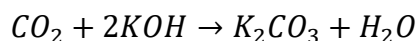
$$n(CO_2) = n(C) = \frac{m(C)}{M(C)} = \frac{3,6}{12} = 0,3 \text{ моль}$$

Вычислим количество вещества гидроксида калия. Объём раствора переведём в литры (370 мл = 0,37 л).

$$C_M(KOH) = \frac{n_0(KOH)}{V_{\text{раствора}}} \Rightarrow n_0(KOH) = C_M(KOH) \cdot V_{\text{раствора}} = 2,1616 \cdot 0,37 = 0,8 \text{ моль}$$

Обратим внимание, что количество гидроксида калия более чем в 2 раза превышает количество углекислого газа. Поэтому можно сделать вывод, что в результате

их взаимодействия будет образовываться только средняя соль, а щелочь останется в избытке.



По соотношению коэффициентов можно определить, что количество вещества прореагировавшего гидроксида калия в 2 раза больше, чем углекислого газа (так как коэффициент перед гидроксидом калия 2, а перед углекислым газом 1). Одновременно с этим карбоната калия образуется столько же, сколько расходуется углекислого газа (так как коэффициенты перед этими веществами равны).

$$n_{\text{прор}}(KOH) = 2n(CO_2) = 0,6 \text{ моль}$$

$$n(K_2CO_3) = n(CO_2) = 0,3 \text{ моль}$$

Заметим, что исходное количество гидроксида калия составляло 0,8 моль, а в реакции с оксидом углерода(IV) вступило только 0,6 моль. Следовательно, в растворе будет находиться остаток щелочи в количестве 0,2 моль.

$$n_{\text{ост}}(KOH) = n_0(KOH) - n_{\text{прор}}(KOH) = 0,8 - 0,6 = 0,2 \text{ моль}$$

Для расчёта массовых долей веществ, находящихся в конечном растворе, нам необходимо знать их массу и массу конечного раствора.

$$m(K_2CO_3) = n(K_2CO_3) \cdot M(K_2CO_3) = 0,3 \cdot 138 = 41,4 \text{ г}$$

$$m_{\text{ост}}(KOH) = n_{\text{ост}}(KOH) \cdot M(KOH) = 0,2 \cdot 56 = 11,2 \text{ г}$$

Масса конечного раствора будет складываться из массы исходного раствора щелочи и массы поглощенного углекислого газа. Массу исходного раствора щелочи можно посчитать через объём и плотность. Необходимо обратить внимание, что объём раствора щелочи в данном случае берётся не в литрах, а в миллилитрах (или необходимо сделать пересчёт плотности раствора в г/л).

$$m_{\text{к. р-ра}} = m_{\text{р-ра}}(KOH) + m(CO_2) = \rho_{\text{р-ра}}(KOH) \cdot V_{\text{р-ра}}(KOH) + n(CO_2) \cdot M(CO_2) = \\ = 1,1 \cdot 370 + 0,3 \cdot 44 = 420,2 \text{ г}$$

Теперь можно вычислить массовые доли карбоната калия и оставшегося гидроксида калия.

$$\omega(K_2CO_3) = \frac{m(K_2CO_3)}{m_{\text{к. р-ра}}} = 0,0985 = 9,85\%$$

$$\omega(KOH) = \frac{m_{\text{ост}}(KOH)}{m_{\text{к. р-ра}}} = \frac{11,2}{420,2} = 0,0267 = 2,67\%$$

Система оценивания:

Комментарий для проверяющих – участник может решать задачу разным способом, при проверке нужно это учитывать. Если участник приходит к нужному ответу своим способом (через пропорции или иными соображениями), его решение корректно, не

противоречит здравому смыслу, то он получает полный балл за соответствующий пункт (указанный в третьем столбце), даже если его решение частично или полностью не подходит под приведённую детализацию оценивания (указанную во втором столбце). Приведённая во втором столбце детализация оценивания является ориентировочной. В случаях, когда решение участника отличается от авторского, проверяющие имеют право её изменять, а именно ставить баллы за другие действия. При этом общее количество баллов должно оставаться равным указанному в третьем столбце. Допускается также ставить частичный балл за действия или пункты, если участник пошёл «верным путём», но не смог его полностью реализовать.

1	Запись уравнений реакций: Уравнение реакции горения углерода – 1 балл Уравнение реакции поглощения углекислого газа – 2 балла	3 балла
2	Расчеты по первому уравнению реакции: Масса чистого углерода – 1 балл Количество вещества или масса углекислого газа – 1 балл	2 балла
3	Расчеты по второму уравнению реакции: Исходное количество щелочи или её масса – 1 балл Масса исходного раствора щелочи – 1,5 балла Количество вещества или масса карбоната калия – 2 балла Количество вещества или масса оставшейся щелочи – 2 балла	6,5 балла
4	Последние действия: Масса конечного раствора – 1,5 балла Массовые доли веществ в конечном растворе – по 1 баллу	3,5 балла
	ИТОГО	15 баллов

Задача 9-2.

В данной задаче поговорим о достоинствах одного замечательно металла **X**. Он обладает малой плотностью (при той же прочности лучшие сплавы на его основе весят вчетверо меньше стали). Кроме того, металл **X** прекрасно обрабатывается. Поэтому его применяют главным образом в качестве легкого конструкционного металла (не только в авиации, но и для багажного и оптического оборудования). Данный металл **X** полезен не только в строительстве, но и для нашего организма. Ионы металла **X** способствуют исправной работе мышц и нервов, поддерживает устойчивый ритм сердца, поддерживает исправную работу иммунной системы.

1) Определите металл **X**.

Металл **X** сожгли на воздухе (**реакции 1-2**), при этом наблюдали яркое свечение. Твердый остаток внесли в воду при нагревании (**реакции 3**). Выпавший осадок выделили, высушили и внесли в раствор серной кислоты (**реакция 4**). В образовавшийся раствор прилили раствор, полученный при растворении металлического натрия в воде (**реакция 5**) и последующем пропускании углекислого газа (**реакция 6**). При этом наблюдали выпадение осадка и выделение газа (**реакция 7**). Выпавший осадок выделили, высушили и смешали с углеродом. Полученную смесь прокалили без доступа воздуха (**реакция 8**).

2) Напишите уравнения описанных реакций.

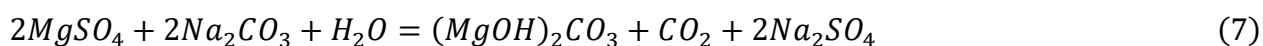
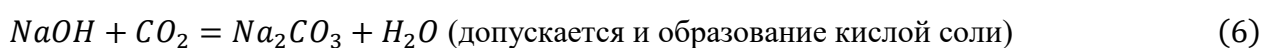
Магналии – сплавы алюминия с металлом **X** – используют по причине высокой коррозионной стойкости и пластичности. С увеличением содержания металла **X** увеличивается прочность, но при этом уменьшается пластичность. При обработке 23 г сплава раствором гидроксида натрия выделилось 20,16 л (при н.у.) водорода.

3) Вычислите массовую долю металла **X** в сплаве.

Решение.

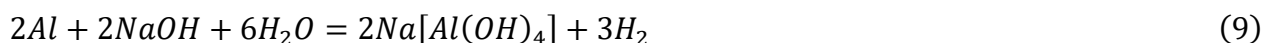
1) Из описания следует, что металл **X** – магний (**Примечание:** если у вас остались сомнения по поводу магния, то в первой реакции яркое свечение на него намекает).

2) Запишем уравнения химических реакций:



Допускается написание реакции 4 с оксидом магния.

3) Запишем уравнение химической реакции:



Найдем $n(H_2)$.

$$n(H_2) = \frac{V(H_2)}{V_m} = \frac{20,16 \text{ л}}{22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}} = 0,9 \text{ моль}$$

По уравнению химической реакции (9):

$$n(Al) = \frac{2}{3} n(H_2) = \frac{2}{3} \cdot 0,9 \text{ моль} = 0,6 \text{ моль}$$

Найдем $m(Mg)$.

$$m(Mg) = m_{\text{сплав}} - m(Al) = 23 \text{ г} - 0,6 \text{ моль} \cdot 27 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 6,8 \text{ г}$$

Найдем $\omega(Mg)$.

$$\omega(Mg) = \frac{m(Mg)}{m_{\text{сплав}}} \cdot 100 \% = \frac{6,8 \text{ г}}{23 \text{ г}} \cdot 100 \% = 29,57 \%$$

Система оценивания.

1)	Верно определен металл X .	1 б
2)	Уравнения реакций 1-6 (по 1 баллу за каждое). Уравнения реакций 7 и 8 (по 2 балла).	10 б
3)	Верно написано уравнение реакции.	1 б
	Верно рассчитано количество водорода.	1 б
	Верно рассчитана масса металла X .	1 б
	Верно рассчитана массовая доля металла X .	1 б

Итого 15 баллов за задачу

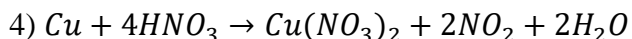
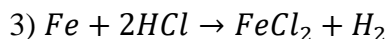
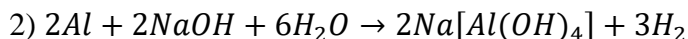
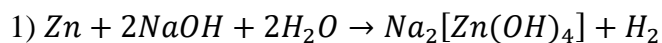
Задача 9-3.

Смесь цинка, алюминия, железа и меди массой 9,03 г опустили в избыток гидроксида натрия, при этом наблюдали выделение 3,136 л (при н.у.) газа. Нерастворившуюся часть смеси далее поместили в избыток 15%-ного раствора соляной кислоты, объём выделившегося газа составил 0,896 л (при н.у.). Оставшуюся часть растворили в избытке горячей концентрированной азотной кислоты, в результате чего выделилось 1,6 л газа (при давлении 100,079 кПа и температуре 48°C). Напишите уравнения описанных реакций. Определите массовые доли металлов в исходной смеси.

Примечание: сначала необходимо определить массовую долю железа, затем меди, а лишь в конце делать расчёт для цинка и алюминия.

Решение.

Запишем и уравнения протекающих реакций.



Определим количество вещества водорода, выделившегося в третьей реакции.

Исходя из найденного значения, найдём количество вещества железа, его массу и массовую долю.

$$n_3(\text{H}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{0,896}{22,4} = 0,04 \text{ моль} \Rightarrow n(\text{Fe}) = 0,04 \text{ моль} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow m(Fe) = 2,24 \text{ г} \Rightarrow \omega(Fe) = \frac{m(Fe)}{m_{\text{смеси}}} = \frac{2,24}{9,03} = 0,248 = 24,8\%$$

Аналогичным образом определим массовую долю меди. Для расчёта количества вещества бурого газа воспользуемся уравнением состояния идеального газа.

$$n(NO_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{100,079 \cdot 1,6}{8,314 \cdot 321} = 0,06 \text{ моль} \Rightarrow n(Cu) = 0,03 \text{ моль} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow m(Cu) = 1,92 \text{ г} \Rightarrow \omega(Cu) = \frac{m(Cu)}{m_{\text{смеси}}} = 0,213 = 21,3\%$$

Вычислим сумму масс цинка и алюминия.

$$m(Zn) + m(Al) = m_{\text{смеси}} - m(Cu) - m(Fe) = 9,03 - 1,92 - 2,24 = 4,87 \text{ г}$$

Вычислим количество вещества водорода, который выделился суммарно в 1 и 2 реакциях.

$$n_1(H_2) + n_2(H_2) = \frac{3,136}{22,4} = 0,14 \text{ моль}$$

Введём 2 переменные. Пусть $n(Zn) = x$ моль, а $n(Al) = y$ моль. По уравнениям реакций выразим количество вещества водорода через введённые переменные.

$$n_1(H_2) = n(Zn) = x \text{ моль}$$

$$n_2(H_2) = 1,5n(Al) = 1,5y \text{ моль}$$

Составим и решим систему уравнений.

$$\begin{cases} 4,87 = 65x + 27y \\ x + 1,5y = 0,14 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x = 0,05 \text{ моль} \\ y = 0,06 \text{ моль} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} m(Zn) = 3,25 \text{ г} \\ m(Al) = 1,62 \text{ г} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \omega(Zn) = 35,99\% \\ \omega(Al) = 17,91\% \end{cases}$$

Система оценивания:

1	Запись уравнений реакций. Реакции 1,2 и 4 – по 1,5 балла. Реакция 3 – 1 балл.	5,5 балла
2	Расчеты для железа. Количество вещества водорода – 0,5 балла. Масса железа – 1 балл. Массовая доля железа – 0,5 балла.	2 балла
3	Расчеты для меди. Количество вещества NO_2 – 1 балл. Масса меди – 1 балл. Массовая доля меди – 0,5 балла.	2,5 балла
4	Расчёты для цинка и алюминия. Количество вещества водорода – 1 балл Составление математической модели – 2 балла	5 баллов

	Масса цинка и алюминия (по отдельности) – по 0,5 балла. Массовые доли цинка и алюминия (по отдельности) – по 0,5 балла.	
	ИТОГО	15 баллов

Задача 9-4.

Химику Колбочкину дали задание – определить содержимое 5 пробирок с прозрачными растворами. Ему также сообщили, что в этих пробирках находятся нитраты цинка, алюминия, натрия, магния и бария (в каждой пробирке по одной соли). Для определения состава каждой пробирки Колбочкин получил необходимую посуду и растворы серной кислоты, гидроксида натрия, концентрированный водный аммиак. Колбочкин стал по очереди добавлять реагенты к неизвестным веществам, и свои наблюдения занёс в таблицу.

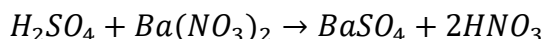
	№1	№2	№3	№4	№5
H_2SO_4	Изменений нет	Выпал белый осадок	Изменений нет	Изменений нет	Изменений нет
$NaOH$	Выпал белый осадок. Осадок растворился в избытке щелочи	Изменений нет	Изменений нет	Выпал белый осадок. Осадок растворился в избытке щелочи	Выпал белый осадок. При добавлении избытка щелочи растворения <u>НЕ</u> наблюдалось.
NH_3	Выпал белый осадок.	—	—	Выпал белый осадок. Осадок растворился в избытке аммиака.	—

Символ «—» означает, что в данные пробирки аммиак не добавлялся, так как Колбочкин не видел в этом смысла.

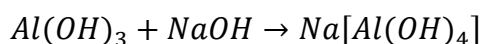
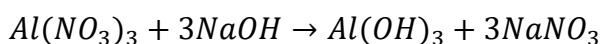
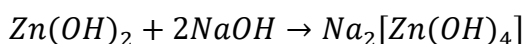
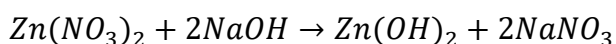
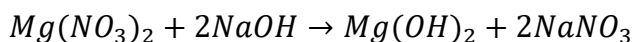
По результатам наблюдений Колбочкина, определите, в какой пробирке, нитрат какого катиона был налит. Напишите соответствующие уравнения реакций (визуальные эффекты которых указаны в таблице).

Решение.

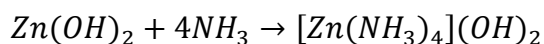
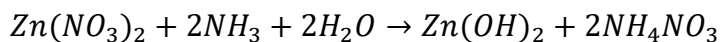
Серная кислота позволяет сразу определить, что во второй колбе находится нитрат бария.



Результаты экспериментов со щелочью позволяют однозначно определить, что в 5-ой пробирке нитрат магния, а в третьей – нитрат натрия. Также становится очевидно, что в 1 и 4 пробирках нитраты алюминия и цинка, определить которые можно с помощью аммиака.



Результаты опытов с аммиаком позволяют определить, что нитрат цинка в 4-ой пробирке.

**Система оценивания:**

1	Определение содержимого каждой пробирки по 1,4 балла	7 баллов
2	Запись уравнений реакций – по 1 баллу Необходимо учитывать, что в литературе могут встречаться несколько иные формы записи комплексных соединений, отличающиеся от приведённых в решении. Любое верное уравнение, с правильными продуктами (не противоречащими законам химии) должно оцениваться полным баллом.	8 баллов
	ИТОГО	15 баллов

Задача 9-5.

Вам представлены термохимические данные некоторых химических реакций, которые описаны в таблице ниже.

Процесс	Энтальпия процесса ($\Delta_r H$)
$Fe_2O_{3(тв.)} + 3CO_{(г.)} = 2Fe_{(тв.)} + 3CO_{2(г.)}$	-26,97 кДж
$C_{(графит)} + \frac{1}{2}O_{2(г.)} = CO_{(г.)}$	-110,4 кДж
$CO_{2(г.)} = C_{(графит)} + O_{2(г.)}$	393,3 кДж

1) Вычислите стандартную энтальпию образования оксида железа(III) (на 1 моль) из простых веществ, исходя из химических реакций, приведенных в таблице выше.

2) Вычислите **минимальную** массу 60 %-го раствора азотной кислоты, в которой растворится железо, полученное восстановлением оксида железа(III) массой 24 г угарным газом, и массовую долю соли в итоговом растворе. **Примечание:** при растворении железа в азотной кислоте выделяется газ **X**, плотность которого (при н.у.) 2,0536 г/л.

Решение.

1) Рассчитаем энтальпию реакции: $2Fe_{(тв.)} + \frac{3}{2}O_{2(г.)} = Fe_2O_{3(тв.)}$, используя закон Гесса – тепловой эффект химической реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути процесса, т.е. от числа и характера промежуточных стадий.

Скомбинируем предложенные уравнения так, чтобы получить представленное уравнение реакции образования оксида железа(III). Для этого второе и третье уравнения умножим на 3. Сложим полученные уравнения с первым и умножим полученное уравнение на (-1):

$$\Delta_r H = (3\Delta_{r,2}H + 3\Delta_{r,3}H + \Delta_{r,1}H) \cdot (-1)$$

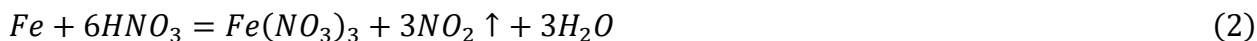
$$\Delta_r H = (3 \cdot (-110,4 \text{ кДж}) + 3 \cdot (393,3 \text{ кДж}) + (-26,97 \text{ кДж})) \cdot (-1) = -821,73 \text{ кДж}$$

2) Сначала определим, какой газ выделяется при взаимодействии раствора азотной кислоты с железом.

$$M(\mathbf{X}) = \rho(\mathbf{X}) \cdot V_m = 2,0536 \frac{\text{г}}{\text{л}} \cdot 22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}} = 46 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Данной молярной массе соответствует оксид азота(IV) – бурый газ. Следовательно, вещество **X** – бурый газ.

Запишем уравнения химических реакций:



Найдем $n(Fe_2O_3)$.

$$n(Fe_2O_3) = \frac{m(Fe_2O_3)}{M(Fe_2O_3)} = \frac{24 \text{ г}}{160 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0,15 \text{ моль}$$

По уравнению химической реакции (1):

$$n(Fe) = 2n(Fe_2O_3) = 2 \cdot 0,15 \text{ моль} = 0,3 \text{ моль}$$

По уравнению химической реакции (2):

$$n(HNO_3) = 6n(Fe) = 6 \cdot 0,3 \text{ моль} = 1,8 \text{ моль}$$

Найдем $m_{p-p}(HNO_3)$.

$$m_{p-p}(HNO_3) = \frac{n(HNO_3) \cdot M(HNO_3)}{\omega(HNO_3)} = \frac{0,18 \text{ моль} \cdot 63 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{0,6} = 189 \text{ г}$$

Найдем $\omega(Fe(NO_3)_3)$.

По уравнению химической реакции (2):

$$n(Fe(NO_3)_3) = n(Fe) = 0,3 \text{ моль}$$

$$n(NO_2) = 3n(Fe) = 0,3 \text{ моль} \cdot 3 = 0,9 \text{ моль}$$

$$m_{p-p} = m_{p-p}(HNO_3) + m(Fe) - m(NO_2) =$$

$$= 189 \text{ г} + 0,3 \text{ моль} \cdot 56 \frac{\text{г}}{\text{моль}} - 0,9 \text{ моль} \cdot 46 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 164,4 \text{ г}$$

$$\omega(Fe(NO_3)_3) = \frac{m(Fe(NO_3)_3)}{m_{p-p}} \cdot 100 \% = \frac{0,3 \text{ моль} \cdot 242 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{164,4 \text{ г}} \cdot 100 \% = 44,16 \%$$

Система оценивания:

1)	Верно рассчитана энтальпия реакции (9 баллов). Примечание: Если допущена вычислительная ошибка, а ход решения верный, то ставится 6 баллов.	9 б
2)	Верно определен газ Ж .	1 б
	Верно рассчитано количество оксида железа(III).	0,5 б
	Верно рассчитано количество азотной кислоты.	0,5 б
	Верно рассчитано количество нитрата железа(III).	0,5 б
	Верно найдена масса раствора азотной кислоты.	0,5 б
	Верно найдена масса итогового раствора.	1 б
	Верно найдена массовая доля нитрата железа(III) в итоговом растворе.	
	Верно написано уравнение реакции железа с азотной кислотой.	1 б
		1 б

Итого 15 баллов за задачу

10 класс

Задача 10-1.

Имеется сплав, состоящий из двух металлов **X** и **Y**, в котором их мольное соотношение равно 1 : 1. Также известно, что выделяется одинаковый объем водорода, равный 2,24 л (при н.у.), если растворить данный сплав массой 2,04 г в избытке раствора соляной кислоты (**реакции 1-2**) или обработать этот же сплав массой 3,4 г избытком раствора гидроксида натрия (**реакция 3**). После обработки раствором щелочи к образовавшемуся раствору прилили раствор серной кислоты до образования в растворе только средних солей (**реакции 4-5**). В полученный раствор прилили раствор карбоната калия (**реакция 6**). Выпавший осадок отфильтровали, высушили и прокалили (**реакция 7**). Твердый остаток измельчили, добавили к нему графит и полученную смесь сожгли в атмосфере хлора (**реакция 8**).

- 1) Определите металлы **X** и **Y**. Вычислите массовые доли (в %) металлов в сплаве.
- 2) Напишите уравнения описанных реакций.

Решение.

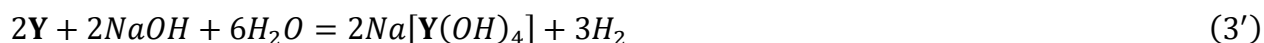
- 1) Найдем $n(H_2)$.

$$n(H_2) = \frac{V(H_2)}{V_m} = \frac{2,24 \text{ л}}{22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}} = 0,1 \text{ моль}$$

Из условия задачи можно сделать вывод о том, что в состав сплава входит металл, соединения которого обладают **амфотерными свойствами** (в условии речь идет о взаимодействии и с раствором соляной кислоты, и раствором гидроксида натрия). Также обратим внимание на то, что в сплав не входят щелочные и щелочно-земельные металлы, так как они бы взаимодействовали бы с водой, находящейся в растворе гидроксида натрия.

Предположим, что в результате реакции металла **Y** с раствором гидроксида натрия образуется соль состава $Na[Y(OH)_4]$. **Примечание:** Если расчеты не дадут результата, то проверим соль состава $Na_2[Y(OH)_4]$ и т.д. Также обратите внимание на то, что в $Na[Y(OH)_4]$ заряд металла **Y** равен +3.

Тогда,



По уравнению химической реакции (3'):

$$n(Y) = \frac{2}{3} n_{3'}(H_2) = \frac{2}{3} \cdot 0,1 \text{ моль} = 0,0667 \text{ моль}$$

Так как мольное соотношение 1 : 1, то можно сделать вывод о том, что количества металлов в сплаве равны. Следовательно,

$$0,0667M(\text{X}) + 0,0667M(\text{Y}) = 3,4 \text{ г}; \quad M(\text{X}) + M(\text{Y}) = \frac{3,4 \text{ г}}{0,0667 \text{ моль}} = 51 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Исходя из полученного выражения, найдем $n(\text{X})$ и $n(\text{Y})$, находящиеся в сплаве массой 2,04 г:

$$n(\text{X}) = n(\text{Y}) = \frac{2,04 \text{ г}}{51 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0,04 \text{ моль}$$

По уравнению химической реакции (1'):

$$n_{1'}(\text{H}_2) = \frac{k}{2} n_{1'}(\text{X}) = \frac{k}{2} \cdot 0,04 \text{ моль} = 0,02k \text{ моль}$$

По уравнению химической реакции (2'):

$$n_{2'}(\text{H}_2) = \frac{3}{2} n_{2'}(\text{Y}) = \frac{3}{2} \cdot 0,04 \text{ моль} = 0,06 \text{ моль}$$

Тогда,

$$n_{1'}(\text{H}_2) + n_{2'}(\text{H}_2) = 0,1; \quad 0,02k + 0,06 = 0,1; \quad k = \frac{0,04}{0,02} = 2$$

Исходя из расчетов, можно сделать вывод о том, что металлы **X** и **Y** проявляют степени окисления в соединениях, равные +2 и +3 соответственно, а сумма молярных масс равна 51. Нам подходят **X** = Mg и **Y** = Al.

Найдем $\omega(\text{Mg})$ и $\omega(\text{Al})$ (для расчета возьмем массу сплава 2,04 г).

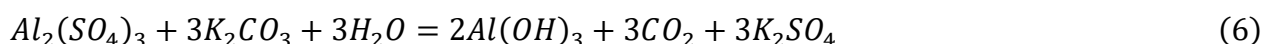
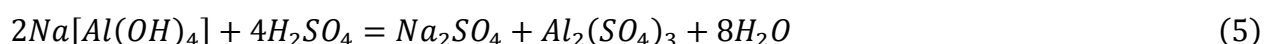
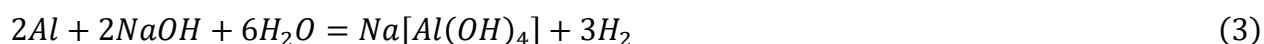
$$m(\text{Mg}) = n(\text{Mg}) \cdot M(\text{Mg}) = 0,04 \text{ моль} \cdot 24 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 0,96 \text{ г}$$

$$m(\text{Al}) = 2,04 \text{ г} - m(\text{Mg}) = 2,04 \text{ г} - 0,96 \text{ г} = 1,08 \text{ г}$$

$$\omega(\text{Mg}) = \frac{m(\text{Mg})}{2,04 \text{ г}} \cdot 100 \% = \frac{0,96 \text{ г}}{2,04 \text{ г}} \cdot 100 \% = 47,06 \%$$

$$\omega(\text{Al}) = 100 \% - \omega(\text{Mg}) = 100 \% - 47,06 \% = 52,94 \%$$

2) Запишем уравнения химических реакций:



Система оценивания:

1)	Формулы металлов X и Y (по 2 балла). Верно рассчитано количество водорода. Верно рассчитаны массы металлов. Верно рассчитана массовая доля металлов в смеси.	4 б 0,5 б 0,5 б 1 б
2)	Уравнения реакций 1-7 (по 1 баллу за каждое). Уравнение реакции 8 – 2 балла.	9 б

Итого 15 баллов за задачу

Задача 10-2.

Перед Вами находятся два газа **A** и **B** (**A** – простое вещество, сильно ядовитый газ желто-зеленого цвета, а газ **B** – бесцветный газ с резким запахом с плотностью по гелию 4,25). При их взаимодействии могут образовываться различные продукты:

- 1) в избытке газа **A** образуется смесь газов **C** и **D** (**реакция 1**);
- 2) в избытке газа **B** образуется твердое вещество **E** и газ **C** (**реакция 2**).

Если твердое вещество **E** нагреть свыше 330°C, то образуются газы **B** и **D** (**реакция 3**).

- 1) Определите вещества **A** – **E**.
- 2) Напишите уравнения химических реакций 1-3.
- 3) Напишите уравнения реакций газа **A** с раствором щелочи при температуре/на холоде. Наблюдается ли различие в продуктах? Ответ обоснуйте.
- 4) Какое тривиальное название имеет вещество **E**? Приведите пример области применения вещества **E**.

Решение.

1) Из описания следует, что газ **A** – хлор (Cl_2). Чтобы узнать газ **B**, воспользуемся формулой:

$$D_{He} = \frac{M(B)}{M(He)}; \quad M(B) = D_{He} \cdot M(He) = 4,25 \cdot 4 \frac{г}{моль} = 17$$

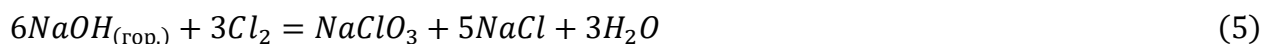
Газ **B** – аммиак (NH_3).

2) Запишем уравнения химических реакций:



Вещества **C** – азот (N_2), **D** – хлороводород (HCl) и **E** – хлорид аммония (NH_4Cl).

3) Запишем уравнения химических реакций:



При пониженной температуре в результате реакции диспропорционирования образуются **гипохлориты**. Однако при взаимодействии же хлора с неохлаждаемым раствором щелочи происходит разогревание раствора, и образуются **хлораты** (связано это с тем, что анион ClO^- неустойчив при нагревании).

4) Тривиальное название хлорида аммония – нашатырь. Приведем примеры областей применения:

а) зарегистрирован в качестве пищевой добавки E510, в скандинавских странах и Финляндии применяется как пищевая приправа, в том числе в составе лакричных конфет «Tyrkisk Peber» «Salmiakki» и т. д.;

б) используют при пайке как флюс (для удаления оксидной пленки с поверхностей металлов);

в) в гальванических элементах как компонент электролита;

г) в медицине при отеках вызванных сердечной недостаточностью.

Система оценивания:

1)	Верно определена молярная масса вещества В . Формулы веществ А – Е (по 1 баллу).	1 б 5 б
2)	Уравнения реакций 1-3 (по 1 баллу).	3 б
3)	За каждое верно написанное уравнение реакции по 1 баллу. Верно дан ответ на вопрос.	2 б 2 б
4)	Верно дано тривиальное название. Приведен пример области применения.	1 б 1 б

Итого 15 баллов за задачу

Задача 10-3.

Юный химик Петя нашёл в лаборатории на полке с солями неподписанную баночку с солью **А**. Ему стало очень интересно, что же там находится. Для анализа он отобрал небольшое количество соли **А** и растворил её в воде. Растворение прошло легко, получился практически прозрачный раствор с небольшим черноватым оттенком, который он разделил на 3 части. К первой порции раствора он прилил немного гидроксида калия, при этом выпал коричнево-черный осадок **Б**. После добавления ко второй части раствора сульфида натрия выпал черный осадок **В**. Учитывая цвета выпавших осадков, у Пети уже возникли предположения о составе соли **А**. Однако, для полной уверенности он решил провести ещё несколько экспериментов.

К третьей части раствора он прилил йодид калия. Выпавший желтый осадок Г подтвердил догадки Пети. Но уже чисто из любопытства, Петя захотел ещё похимичить. Он взял небольшую часть осадка Б и стал его прокаливать при температуре порядка 300°C. В результате реакции он получил металл Д. Если прокаливать твёрдую соль А при высокой температуре, то тоже образуется металл Д и выделяется смесь двух газов.

1) Определите состав соли А и веществ Б-Д. Напишите уравнения упомянутых реакций.

К соли А, Петя добавил некоторое количество соли Е. Соль Е является солью двухвалентной меди и той же кислоты, что и соль А. При прокаливании до постоянной массы смеси солей А и Е образовался твёрдый остаток, масса которого составила 50% от массы исходных солей.

2) Вычислите массовые доли солей А и Е в смеси до прокаливании.

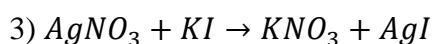
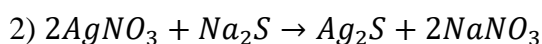
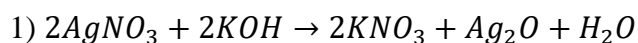
Решение.

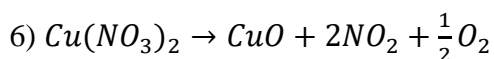
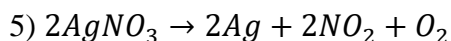
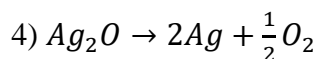
Желтый осадок, выпавший при добавлении йодида калия даёт основание полагать, что в состав соли А входят либо катионы серебра либо свинца. Цвета выпавших сульфидов также не позволяют сделать однозначный выбор в пользу одного из вариантов. Точно определиться можно по результатам опыта со щелочью. Если в состав исходной соли входили бы катионы свинца, то цвет осадка был бы белым. Если предположить, что в состав А входит серебро, то осадок будет тёмно-коричневым (чернеющим), и будет представлять собой не гидроксид, а оксид серебра(I), который разлагается при температуре выше 280°C на металл и кислород, что в точности совпадает с условием задачи. Таким образом можно сделать однозначный вывод, что в составе соли А содержатся катионы серебра(I).

Хорошо растворимых солей серебра не так много. Абсолютно точно можно отбросить фторид, так как он не подходит под условие задачи. По данным прокаливании соли А (выделению двух газов) можно заключить, что это нитрат. Тогда солью Е является нитрат меди(II).

А	Б	В	Г	Д
$AgNO_3$	Ag_2O	Ag_2S	AgI	Ag

Запишем уравнения протекающих реакций.





(Оцениваются уравнения как с дробными коэффициентами, так и с целыми).

Перейдём к расчётам пункта 2.

Пусть в исходной смеси находилось x моль нитрата серебра и y моль нитрата меди(II).

По условию задачи сказано, что масса продуктов прокаливания в 2 раза меньше, чем масса исходных солей. Переведём эту запись на математический язык.

$$m(AgNO_3) + m(Cu(NO_3)_2) = 2(m(Ag) + m(CuO))$$

$$170x + 188y = 2(108x + 80y) \Leftrightarrow 170x + 188y = 216x + 160y \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow 28y = 46x \Leftrightarrow y = 1,64x$$

$$\omega(AgNO_3) = \frac{m(AgNO_3)}{m(AgNO_3) + m(Cu(NO_3)_2)} = \frac{170x}{170x + 188y} = \frac{170x}{170x + 308,32x} = 35,5\%$$

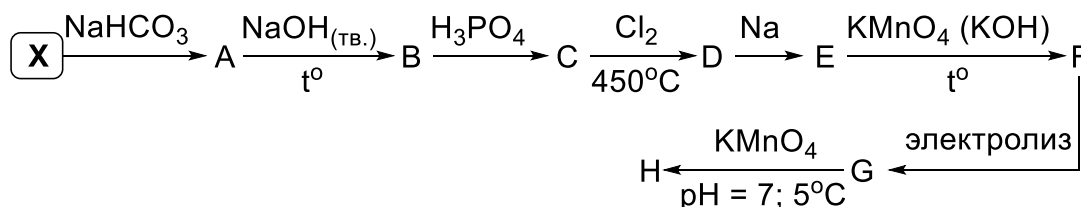
$$\omega(Cu(NO_3)_2) = 100\% - \omega(AgNO_3) = 64,5\%$$

Система оценивания:

1	Вывод, что в составе соли А находится серебро – 1 балл Вывод о нитрат-ионе – 1 балл Формулы веществ Б-Д – по 0,5 балла Уравнения реакций 1-5 – по 1 баллу	9 баллов
2	Уравнение реакции 6 – 1 балл Составление математической модели задачи – 3 балла Получение конечного ответа – 2 балла	6 баллов
	ИТОГО	15 баллов

Задача 10-4.

Загаданное в цепочке превращений вещество **Х** может применяться как анестетик и седативное средство. Однако стоит отметить, что во многих странах оно строго контролируется из-за злоупотребления (применяется как психоактивное вещество). Что же это за вещество **Х**? Подсказку на его структурную формулу дадим в виде стандартной задачки «на горение». При сгорании вещества **Х** массой 10,4 г выделилось 8,96 л (при н.у.) углекислого газа и образовалось 7,2 г воды. Известно, что вещество содержит две функциональные группы, которые находятся на максимальном расстоянии друг от друга, а одна из них дает реакцию с гидрокарбонатом натрия с выделением газа.



1) Определите вещество **X**. Ответ подтвердите расчетом. **Подсказка:** какой класс неорганических соединений выделяет газ с гидрокарбонатом натрия?

2) Осуществите следующую цепочку превращений. В решении запишите структурные формулы веществ **A – H**.

3) Составьте уравнение химической реакции получения **G** из **H**. Укажите окислитель и восстановитель. Изменится ли состав углеродсодержащего продукта, если данную реакцию проводить при нагревании?

Решение

1) Составим схему реакции горения: $\text{A} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = \frac{V(\text{CO}_2)}{V_m} = \frac{8,96 \text{ л}}{22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}} = 0,4 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = 2 \cdot \frac{7,2 \text{ г}}{18 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0,8 \text{ моль}$$

Проверим наличие кислорода в органическом веществе.

$$m(\text{O}) = m(\text{X}) - m(\text{C}) - m(\text{H}) = 10,4 \text{ г} - 0,4 \text{ моль} \cdot 12 \frac{\text{г}}{\text{моль}} - 0,8 \text{ моль} \cdot 1 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 4,8 \text{ г}$$

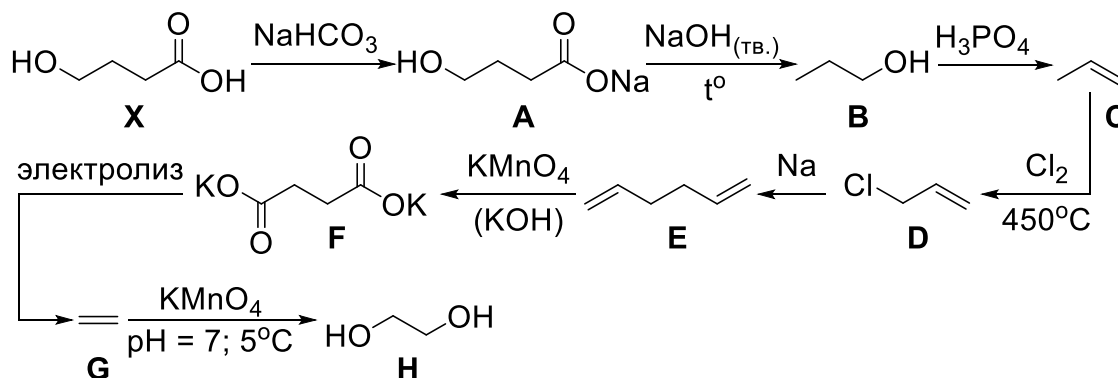
Кислород присутствует.

Тогда,

$$n(\text{O}) = \frac{m(\text{O})}{M(\text{O})} = \frac{4,8 \text{ г}}{16 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0,3 \text{ моль}$$

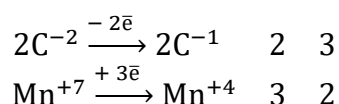
$$\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z \quad x : y : z = n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = 0,4 : 0,8 : 0,3 = 4 : 8 : 3 (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3)$$

2) Составим цепочку превращений:

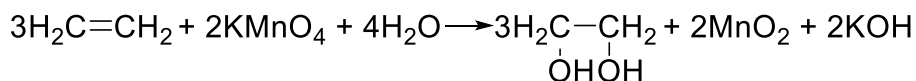


4) Составим уравнение химической реакции получения **G** из **H**.

Составим электронный баланс. **Примечание:** Если ребенок уравнил правильно, но как-то иначе, то ставится максимальный балл за этот пункт.



Напишем уравнение реакции с учетом коэффициентов.



Перманганат калия (KMnO_4) – окислитель, этилен – восстановитель.

При нагревании этиленгликоль окисляется с образованием оксалата калия (или в дальнейшем до карбоната калия).

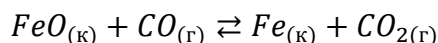
Система оценивания.

1)	Верно определено вещество X .	2 б
2)	Структурные формулы веществ A, B, C, D, E, F, G, H (по 1 баллу).	8 б
3)	Составлен электронный баланс.	1 б
	Верно указаны окислитель и восстановитель.	1 б
	Верно расставлены коэффициенты в уравнении реакции.	1 б
	Примечание: если ребенок использовал иные методы уравнивания (например, метод полуреакций) и уравнил реакцию верно, при этом верно указаны окислитель и восстановитель, то ставится максимальный балл. Верно дан ответ на вопрос.	2 б

Итого 15 баллов за задачу

Задачи 10-5.

Константа равновесия реакции, выраженная через равновесные концентрации



при некоторой температуре равна 0,5.

1) Определите равновесные концентрации CO и CO_2 , если исходная концентрация угарного газа была равна 0,05 моль/л, а углекислого газа - 0,01 моль/л.

2) Вычислите мольные доли газов в равновесной смеси.

3) Вычислите константу равновесия реакции, выраженную через равновесные мольные доли компонентов.

4) Вычислите энтальпии реакции по табличным данным.

	FeO	CO	CO_2
--	--------------	-------------	---------------

$\Delta_f H, \text{кДж/моль}$	-264,8	-110,5	-393,5
-------------------------------	--------	--------	--------

Примечание. Для реакции общего вида $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ константы равновесия, выраженные через концентрации и мольные доли, записываются следующим образом:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \text{ и } K_x = \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b}$$

Твёрдые вещества при записи выражений для констант равновесия не учитываются.

Решение.

1) Запишем выражение для константы равновесия:

$$K_c = \frac{[CO_{2(r)}]}{[CO_{(r)}]} = 0,5$$

По данным задачи составим таблицу концентраций:

	$CO_{(r)}$	$CO_{2(r)}$
Исходные конц	0,05	0,01
Изменение конц	-x	x
Равновесные конц	0,05 - x	0,01 + x
	(0,04)	(0,02)

Подставим выражения для равновесных концентраций в константу равновесия и решим полученное уравнение:

$$0,5 = \frac{0,01 + x}{0,05 - x}$$

$$0,025 - 0,5x = 0,01 + x$$

$$0,015 = 1,5x$$

$$x = 0,01$$

Подставим $x = 0,01$ в равновесные концентрации и найдём их численное значение (уже записано в таблице сверху).

2) Для расчета мольных долей предположим, что объём системы составляет 1 литр (можно выбрать любой другой объём или считать в общем виде). Тогда количество вещества угарного газа в равновесной смеси составит 0,04 моль, а углекислого 0,02 моль.

Сумма молей составит 0,06 моль. Вычислим равновесные мольные доли:

$$x(CO) = \frac{n(CO)}{n(CO) + n(CO_2)} = \frac{0,04}{0,06} = \frac{2}{3} \Rightarrow x(CO_2) = \frac{1}{3}$$

3) Запишем выражение для расчета константы равновесия, выраженной через мольные доли.

$$K_x = \frac{x(\text{CO}_2)}{x(\text{CO})} = 0,5$$

Значение константы равновесия, выраженной через мольные доли, можно также было определить без расчетов, так как $K_x = K_c$ при отсутствии изменения количества газообразных веществ.

4) Тепловой эффект реакции по энтальпиям образования участников можно вычислить, используя первое следствие закона Гесса.

$$\begin{aligned} \Delta_r H &= \Delta_f H(\text{CO}_2) - \Delta_f H(\text{FeO}) - \Delta_f H(\text{CO}) = -393,5 - (-264,8) - (-110,5) \\ &= -18,2 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Система оценивания:

1	Определение каждой равновесной концентрации – по 2 балла	4 балла
2	Расчет каждой мольной доли – по 2 балла	4 балла
3	Вычисление значения константы равновесия или её приравнение к K_c – 4 балла	4 балла
4	Расчет теплового эффекта реакции – 3 балла	3 балла
	ИТОГО	15 баллов

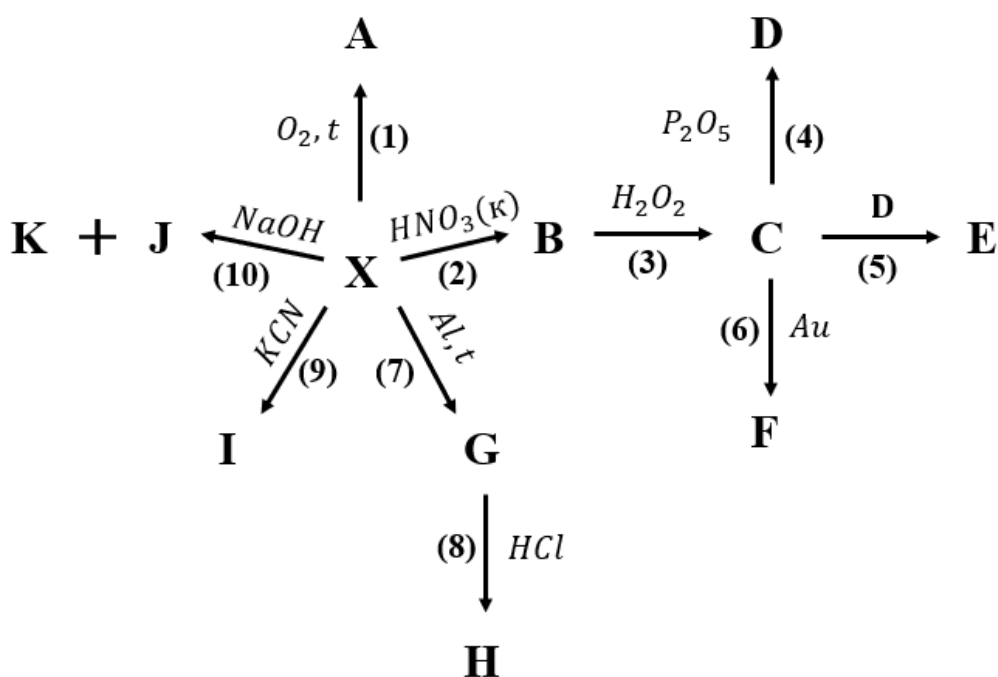
11 класс

Задача 11-1.

Элемент **X** был открыт Й. Берцелиусом и является важным микроэлементом, несмотря на токсичность большинства соединений (например, **B**, **C**, **H**). На основе **X** изготавливают фотоэлементы и фоторезисторы, полупроводники и выпрямители, а также его соединения используют как противораковые средства. Цвет простого вещества **X** зависит от аллотропной модификации, среди которых наиболее известны серый, красный и чёрный **X**.

Химические свойства неметалла **X** очень похожи на свойства **Y** – более лёгкого аналога по группе. Более того, в известной канонической аминокислоте **L**, ($\omega(Y)=26,45\%$) атом **Y** может быть замещён атомом **X**, что даёт новую неканоническую аминокислоту, входящую в состав некоторых белков.

Ниже представлена схема превращений соединений **X**. Дополнительно известно, что оксид фосфора (V) является хорошим водоотнимающим агентом, в соединении **F** $\omega(Au)=47,87\%$, а в соединениях **K** и **J** $\omega(X)=63,19\%$ и $\omega(X)=45,66\%$ соответственно.



Задания:

1. Определите элементы **X** и **Y**.
2. Определите соединения **A-K**. Состав соединений **F**, **K** и **J** подтвердите расчётом.
3. Напишите уравнения реакций **1-10**.
4. Какого цвета пламя можно наблюдать в ходе реакции **1**?

5. Приведите структурную формулу канонической аминокислоты **L**, описанной в условии задачи. Ответ подтвердите расчётом.

6. Как называется эта аминокислота **L**?

Решение (авторы: Куликова О., Куприянец Л.)

Исходя из описания, в частности указания цвета аллотропных модификаций, и внимательного изучения цепочки, в которой есть реакция **C** и золота, можно сразу сделать вывод, что **X** – **Se**. Тогда **Y** – **S**. Данную гипотезу можно проверить, опираясь на числовые данные в условии задачи.

Рассмотрим реакцию **10**. Во втором абзаце задачи сказано, что **X** – неметалл. Значит, для него вполне возможно диспропорционирование, продуктом чего будет являться бинарное вещество. Тогда, зная массовую долю **X**, можно найти массовую долю натрия: $\omega(\text{Na})=1-\omega(\text{X})/100$. Получим $\omega(\text{Na})=0,3681$ в предположении, что **K** – бинарное соединение, и $\omega(\text{Na})=0,5434$ в предположении, что **J**. Рассчитаем молярную массу **K** и **J** в расчёте на *n*-ое количество моль натрия: $M(\text{K})=M(\text{Na})\cdot n/0,3681=62,4830\cdot n$ г/моль, $M(\text{J})=M(\text{Na})\cdot n/0,5434=42,3261\cdot n$ г/моль. Необходимо вычесть $M(\text{Na})\cdot n$, чтобы узнать молярную массу второго элемента. Удобно представить полученные результаты в виде таблицы, где *n* меняет своё значение от 1 до 7:

n	1	2	3	4	5	6	7
M(X) - K	39,483	78,966(Se)	118,449	157,932	197,415	236,898	276,381
M(X) - J	19,3261	38,6522	57,9783	77,3044	96,6305	115,9566	135,2827

Единственным решением является **K** – Na_2Se , значит **X** – **Se**, **Y** – **S**.

1. Состав **K** подтвердили в пункте 1. Логично предположить, что **J** – селенит натрия Na_2SeO_3 , что подтверждает расчёт по массовой доли селена: $M(\text{Se})/0,4566=173$ г/моль = $2\cdot M(\text{Na})+M(\text{Se})+3\cdot M(\text{O})$.

Аналогично рассчитаем молярную массу **F**, приняв, что в нём содержится *m*-ое количество моль золота: $M(\text{F})=M(\text{Au})\cdot m/0,4787=411,5312\cdot m$ г/моль. Десятичный остаток подсказывает, что *m* кратно двум. Узнаем массу аниона **F**, предположив, что *m*=2: $411,5312\cdot 2-2\cdot M(\text{Au})=429,0624$ г/моль ≈ 429 г/моль. Зная, что для золота характерна степень окисления +3, стоит предположить, что имеется соль вида A_2B_3 . Тогда масса одного аниона равна $429/3=143$ г/моль, что соответствует SeO_4^{2-} . Значит, **F** – $\text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3$. Представим все загаданные соединения в таблице:

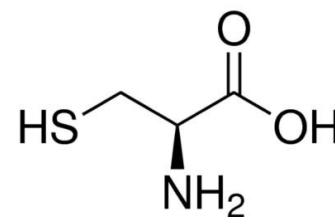
A	B	C	D	E	F
SeO_2	H_2SeO_3	H_2SeO_4	SeO_3	$\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_7$	$\text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3$

G	H	I	J	K
Al_2Se_3	H_2Se	$KSeCN$	Na_2SeO_3	Na_2Se

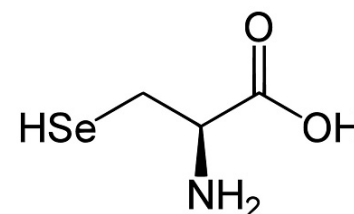
2. 1. $Se + O_2 = SeO_2$
2. $Se + 4HNO_3(к) = H_2SeO_3 + 4NO_2 \uparrow + H_2O$
3. $H_2SeO_3 + H_2O_2 = H_2SeO_4 + H_2O$
4. $H_2SeO_4 + P_2O_5 = SeO_3 + 2HPO_3$
5. $H_2SeO_4 + SeO_3 = H_2Se_2O_7$
6. $2Au + 6H_2SeO_4 = Au_2(SeO_4)_3 + 3H_2SeO_3 + 3H_2O$
7. $2Al + 3Se = Al_2Se_3$
8. $Al_2Se_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2Se$
9. $Se + KCN = KSeCN$
10. $3Se + 6NaOH = Na_2SeO_3 + 2Na_2Se + 3H_2O$

4. Селен медленно сгорает **синим** пламенем в токе кислорода.

5. Существует несколько канонических серосодержащих аминокислот, поэтому стоит воспользоваться массовой долей, данной в условии. Рассчитаем молярную массу аминокислоты: $M(S)/0,2645 \approx 121$ г/моль – в расчёте на один моль серы. Вычитая молярную массу серы, карбоксильной группы $-COOH$ и фрагмента $-CH(NH_2)-$, получаем остаток равный $121 - 32 - 45 - 29 = 15$ г/моль = $M(C) + 3M(H)$. Значит, брутто-формула аминокислоты - $C_3H_7NO_2S$. Структурная формула представлена справа.



6. Эта аминокислота называется **цистеин**. Аминокислота же с селенольной группой вместо тиольной называется селеноцистеин.



Система оценивания:

1	Определение элемента X и Y – по 1 баллу.	2 балла
2	Расчёт молекулярной массы F, K, J – 0,5 балла за каждое, определение соединений A-K – 0,5 балла за каждое.	7 баллов
3	Каждое верное написанное уравнение реакций – 0,5 балла, каждая неверно уравненная реакция оценивается 0,25 балла.	5 баллов
4	Указание цвета пламени – 1 балл.	1 балл
5	Расчёт массы аминокислоты – 1 балл, вывод брутто-формулы – 1 балл, структурная формула – 2 балла.	4 балла
6	Название канонической аминокислоты – 1 балл.	1 балл

Задача 11-2.

Неизвестное вещество массой 9 г сожгли в кислороде. Среди продуктов сгорания, которые заняли объём 7,39 л при 47°C и 108 кПа, было найдено 2 вещества – углекислый и сернистый газы. Газы пропустили через 2М раствор гидроксида натрия объёмом 400 мл и плотностью 1,0803 г/мл. При этом массовая доля катионов натрия в полученном растворе составила 4,1042%. Запишите уравнения протекающих реакций. Определите исходное неизвестное вещество. Вычислите массовые доли веществ в конечном растворе (кроме воды).

Примечание: в вычислениях используйте значение универсальной газовой постоянной $R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$.

Решение.

Так как при сгорании неизвестного вещества получились оксиды углерода и серы(IV), значит, в состав исходного вещества входили углерод и сера, так же возможно наличие кислорода. Точную формулу вещества можно определить по соотношению серы и углерода в продуктах сгорания.

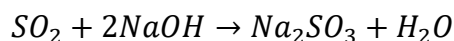
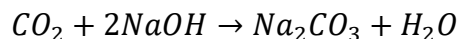
Определим суммарное количество газов в продуктах сгорания.

$$n(\text{CO}_2) + n(\text{SO}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{108 \cdot 7,39}{8,314 \cdot (47 + 273)} = 0,29999 \approx 0,3 \text{ моль}$$

Вычислим исходное количество вещества щелочи.

$$n(\text{NaOH}) = C(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{ра}}(\text{NaOH}) = 2 \cdot 0,4 = 0,8 \text{ моль}$$

По соотношению щелочи и кислотных оксидов, можно сделать вывод, что образуются только средние соли, а также, что щелочь останется в избытке. Запишем уравнения реакций этих газов с щелочью.



Через обычные расчеты по уравнению реакций здесь не получится выйти на точное соотношение углекислого газа и сернистого газа, поэтому необходимо использовать введение переменных.

Пусть $n(\text{CO}_2) = x$ моль, а $n(\text{SO}_2) = y$ моль. Используя введённые переменные, можно составить уравнение для суммы молей газообразных веществ в продуктах сгорания.

$$x + y = 0,3$$

Так как переменных две, и на них нет практически никаких ограничений (кроме того, что они положительные), требуется второе уравнение, чтобы составить систему. Величиной, которую можно выразить через введённые переменные, является массовая доля катионов натрия. Подойдём к этому вопросу максимально «лобовым способом». Массовая доля это отношение массы вещества к массе раствора.

$$\omega(Na^+) = \frac{m(Na^+)}{m_{p-ра}}$$

Массу катионов натрия можно выразить как произведение молей на молярную массу, а количество вещества катионов натрия будет равно исходному количеству щелочи (так как количество Na^+ в ходе реакций в растворе не менялось). К описанию массы раствора также подойдём формальным путём. По закону сохранения массы, массу раствора всегда можно описать как сумму масс смешиваемых веществ за вычетом масс веществ, ушедших из раствора (осадков, газов).

$$\omega(Na^+) = \frac{m(Na^+)}{m_{p-ра}} = \frac{n(NaOH) \cdot M(Na^+)}{m(CO_2) + m(SO_2) + \frac{m_{p-ра}(NaOH)}{V_{p-ра}(NaOH) \cdot \rho_{p-ра}}}$$

$$0,041042 = \frac{0,8 \cdot 23}{44x + 64y + 400 \cdot 1,0803}$$

Составим и решим систему из двух уравнений.

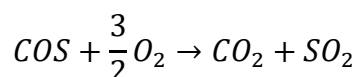
$$\begin{cases} x + y = 0,3 \\ 0,041042 = \frac{0,8 \cdot 23}{44x + 64y + 400 \cdot 1,0803} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x = 0,15 \\ y = 0,15 \end{cases}$$

Обратим внимание, что количество диоксида серы оказалось равным количеству диоксида углерода, следовательно, в исходном веществе соотношение серы и углерода 1 к 1. Необходимо проверить, есть ли в исходном веществе кислород.

$$m(O) = m_{исх} - m(C) - m(S) = 9 - 12 \cdot 0,15 - 32 \cdot 0,15 = 2,4 \text{ г}$$

$$n(O) = \frac{m(O)}{M(O)} = 0,15 \text{ моль}$$

Теперь можно заметить, что соотношение углерода, кислорода и серы 1 к 1 к 1. Значит, исходным веществом являлся «химический косинус» COS . Запишем уравнение его горения.



В конечном растворе будут находиться карбонат натрия в количестве 0,15 моль, сульфит натрия в количестве 0,15 моль и избыток гидроксида натрия в количестве 0,2 моль. Для расчёта их массовых долей потребуется узнать массу конечного раствора.

$$m_{\text{к.р-ра}} = m(\text{CO}_2) + m(\text{SO}_2) + m_{\text{р-ра}}(\text{NaOH}) = 448,32 \text{ г}$$

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m_{\text{к.р-ра}}} = \frac{0,15 \cdot 106}{448,32} = 0,035 = 3,5\%$$

$$\omega(\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_3)}{m_{\text{к.р-ра}}} = \frac{0,15 \cdot 126}{448,32} = 0,042 = 4,2\%$$

$$\omega(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{m_{\text{к.р-ра}}} = \frac{0,2 \cdot 40}{448,32} = 0,018 = 1,8\%$$

Система оценивания:

1	Запись уравнений реакций – по 1 баллу за каждое Уравнение горение химического косинуса принимать как с целыми коэффициентами, так и с дробными.	3 балла
2	Определение количества вещества углекислого газа и сернистого газа – по 2 балла Вывод, о наличии в исходном веществе кислорода – 1 балл Формула исходного вещества – 1 балл	6 баллов
3	Масса конечного раствора – 1,5 балла Вывод, что щелочь в избытке по отношению к кислотным оксидам – 1 балл Количество вещества гидроксида натрия в конечном растворе – 0,5 балла. Массовые доли веществ – по 1 баллу	6 баллов
	ИТОГО	15 баллов

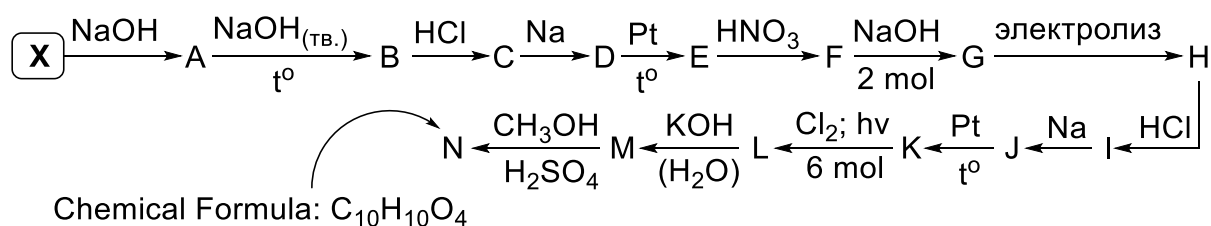
Задача 11-3.

Под конец четверти у Вовочки по химии выходит «двойка». И чтобы ее исправить Валентина Викторовна – учительница по химии – дала Вовочке «задачку». Да не простую задачку. Ту, которая ну никак не хотела «гуглиться». А Вовочка с химией вообще не дружит и решил обратился к Вам за помощью. Надеюсь, что Вы справитесь с ней.

А вот и условие.

В процессе приготовления каштанов образуется большое количество летучих органических веществ в результате температурной обработки. Но все же главным компонентом запаха жаренных каштанов служит загаданное в этой задаче вещество **A**, запах которого воспринимается как сладковато-карамельный. Вещество содержит 55,81 % углерода и 6,98 % водорода. Остальное приходится на кислород. Также известно, что

данное вещество **A** вступает в реакцию омыления (щелочной гидролиз) и не обесцвечивает раствор бромной воды.



Примечание: $M_r(\text{X}) = 84$.

- 1) Определите вещество **X**. Ответ подтвердите расчетом.
- 2) Осуществите следующую цепочку превращений. В решении запишите структурные формулы веществ **A – N**.

Решение

1) Определим структурную формулу вещества **X**.

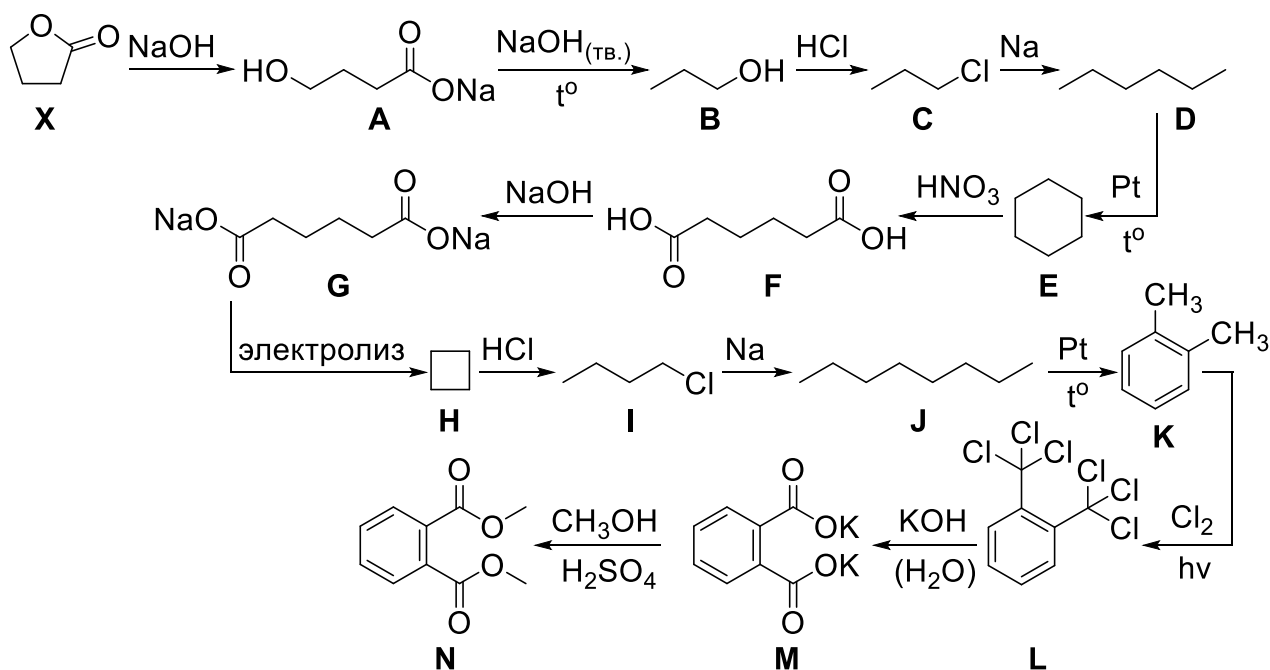
$$\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z \quad x : y : z = n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) =$$

$$= \frac{55,81}{12} : \frac{6,98}{1} : \frac{37,21}{16} = 4,651 : 6,98 : 2,326 = 4 : 6 : 2 (\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2)$$

Из условия задания следует, что это -бутиролактон

Комментарий: Так как вещество не взаимодействует с бромной водой, то в нем нет кратных углерод-углеродных связей, а реакция щелочного гидролиза говорит о том, что в веществе присутствует сложноэфирная группа.

2) Составим цепочку превращений:



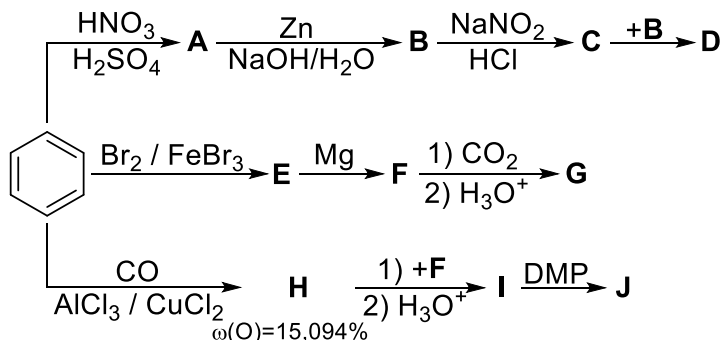
Система оценивания:

1)	Верно определено вещество X .	16
2)	Структурные формулы веществ A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L, M, N (по 1 баллу).	146

Итого 15 баллов за задачу

Задача 11-4

Бензол – продукт крупнотоннажного производства. Его используют для получения красителей, консервантов и даже парфюмерных составляющих. Ниже на схеме приведены синтезы по одному представителю из указанных категорий.



Дополнительно известно:

- Массовая доля кислорода в соединении **H** – 15,094%.
- Массовая доля брома в соединении **E** – 50,955%.
- Массовая доля азота в соединении **A** – 11,382%.
- Для расчёта формулы соединения **H** и проверки **A** и **E** используйте целочисленные значения атомных масс элементов.
- **DMP – мягкий окислитель.**

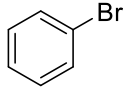
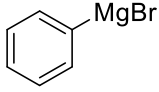
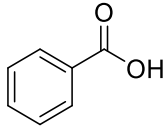
Определите структурные формулы веществ **A – J**.

Решение.

Нитрование бензола приводит к получению нитробензола (**A**), который затем восстанавливается водородом «в момент выделения» до анилина (**B**). Первичные ароматические амины под действием азотистой кислоты (в схеме – нитрит натрия и соляная кислота) подвергаются реакции диазотирования, с образованием соответствующей соли (**C**). Соли диазония вступают в реакцию азосочетания с активированными аренами (в данном случае – анилином) с образованием красителя (**D**).

A	B	C	D

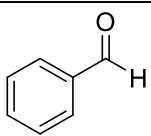
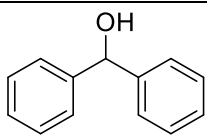
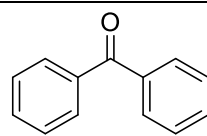
В результате бромирования бензола образуется бромбензол (Е), из которого далее получается реактив Гриньяра – фенилмагнийбромид (F). Реактивы Гриньяра легко присоединяют углекислый газ, что позволяет получать карбоновые кислоты, в данном случае образуется бензойная кислота (G).

Е	F	G
		

Нижняя ветка цепочки начинается с малоизвестной для школьников реакции – формилирования по Гаттерману-Коху, для определения структуры соединения Н можно использовать массовую долю кислорода, по которой легко определяется молекулярная масса и формула. Предположим, что в структуре Н находится 1 атом кислорода.

$$M(H) = \frac{16}{0,15094} = 106 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \Rightarrow H - C_7H_6O$$

Учитывая, что дополнительный атом углерода появляется из угарного газа, легко предположить, что соединение Н – бензальдегид. Нуклеофильное присоединение реактива Гриньяра к бензальдегиду, с последующим гидролизом, приводит к образованию спирта – дифенилметанола (I), который мягко окисляется до дифенилкетона (J).

Н	I	J
		

Система оценивания:

1	Структурные формулы каждого из соединений – по 1,5 балла	15 баллов
	ИТОГО	15 баллов

Задача 11–5

При добавлении к 54,75 г 10%-ного раствора соляной кислоты 250 мл 0,8М раствора гидроксида калия выделяется 8,385 кДж теплоты.

1) Определите изменение энтальпии реакции диссоциации воды на катион водорода и гидроксид анион.

При 25°C ионное произведение воды равно 10^{-14} , при котором рН=7 соответствует нейтральной среде раствора.

2) Вычислите ионное произведение воды при 60°C.

3) Какой среде раствора будет соответствовать значение рН=7 при 60°C? Ответ подтвердите.

При изменении температуры будет изменяться не только ионное произведение воды, но и константы диссоциации электролитов.

В таблице приведены энтальпии образования жидкой фосфорной кислоты, соответствующих ей ионов, жидкой воды и гидроксид аниона.

Вещество/ион	H_3PO_4	OH^-	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	H_2O
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	-1271,94	-229,94	-1302,5	-1298,7	-1284,1	-285,84

При 20°C константа диссоциации фосфорной кислоты по первой ступени при 20°C равна $7,1 \cdot 10^{-3}$, по второй ступени $-6,2 \cdot 10^{-8}$, а по третьей $-5 \cdot 10^{-13}$.

4) Определите, с поглощением или выделением теплоты протекает диссоциация фосфорной кислоты по 1 ступени, если известно, что с ростом температуры её константа диссоциации уменьшается. Ответ подтвердите качественными рассуждениями.

5) Вычислите константу гидролиза фосфата натрия по первой ступени при 20°C и при 60°C.

Дополнительная информация.

Связь константы равновесия, выраженной через равновесные концентрации, и температуры выражается уравнением.

$$\ln K_c = \ln B - \frac{\Delta H}{RT}$$

K_c – константа равновесия

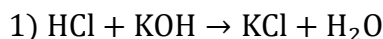
B – некоторая константа, индивидуальная для каждой реакции

ΔH – среднее изменение энтальпии реакции

Ионное произведение воды: $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$

Решение.

1) Запишем уравнение протекающей реакции в молекулярной и ионном видах.



Вычислим количество вещества участников реакции.

$$n(\text{HCl}) = \frac{m_{\text{p-ра}}(\text{HCl}) \cdot \omega(\text{HCl})}{M(\text{HCl})} = \frac{54,75 \cdot 0,1}{36,5} = 0,15 \text{ моль}$$

$$n(\text{KOH}) = V_{\text{p-ра}}(\text{KOH}) \cdot C_{\text{M}}(\text{KOH}) = 0,25 \cdot 0,8 = 0,2 \text{ моль}$$

Соляная кислота находится в недостатке, тогда расчёт будем вести по ней.

По условию задачи 0,15 моль по реакции со щелочью выделяют 8,385 кДж теплоты. Тогда можно составить пропорцию для определения количества теплоты, которое выделится с 1 молем соляной кислоты (как по расписанию).

$$\frac{0,15 \rightarrow 8,385}{1 \rightarrow x} \Rightarrow x = \frac{8,385}{0,15} = 55,9 \text{ кДж}$$

Учтём, что выделению теплоты соответствует отрицательное значение изменения энтальпии, тогда $\Delta H_1 = \Delta H_{1.1} = -55,9 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.

Обратим внимание, что реакция автопротолиза воды (тепловой эффект которой и надо найти) полностью обратна реакции 1.1, тогда её тепловой эффект равен по модулю тепловому эффекту реакции 1.1, но противоположен по знаку.



2) Запишем уравнение изохоры химической реакции для двух температур.

$$\ln K_{c2} = \ln B - \frac{\Delta H}{RT_2}$$

$$\ln K_{c1} = \ln B - \frac{\Delta H}{RT_1}$$

Вычтем из первого уравнения второе и выполним небольшие математические преобразования.

$$\begin{aligned} \ln K_{c2} - \ln K_{c1} &= \ln B - \frac{\Delta H}{RT_2} - \left(\ln B - \frac{\Delta H}{RT_1} \right) \Leftrightarrow \ln \frac{K_{c2}}{K_{c1}} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \Leftrightarrow \\ &\Leftrightarrow \ln K_{c2} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) + \ln K_{c1} \Leftrightarrow K_{c2} = e^{\left(\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) + \ln K_{c1} \right)} \end{aligned}$$

Выполним подстановку чисел и определим ионное произведение воды при 60°C.

$$K_{w2} = e^{\left(\frac{55900}{8,314} \cdot \left(\frac{60-25}{333 \cdot 298} \right) + \ln 10^{-14} \right)} = 1,07 \cdot 10^{-13}$$

3) Нейтральная среда раствора соответствует равенству концентраций катионов водорода и гидроксид-анионов. Определим концентрацию катионов водорода при 60°C в нейтральной среде.

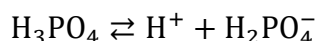
$$K_{w2} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = [\text{H}^+]^2 \Rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{K_{w2}} = \sqrt{1,07 \cdot 10^{-13}} = 3,27 \cdot 10^{-7} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$$

Откуда, пользуясь базовым определением рН, легко вычислить его значение.

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(3,27 \cdot 10^{-7}) = 6,485$$

Значение рН равное 7 больше, чем значение рН для нейтральной среды, следовательно, соответствует щелочной среде.

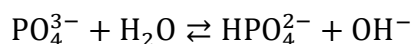
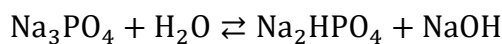
4) Запишем уравнение диссоциации фосфорной кислоты по 1 ступени.



С одной стороны, кажется, что раз диссоциация фосфорной кислоты по 1 ступени выглядит как реакция разложения, то вероятнее всего это должен быть эндотермический процесс. В таком случае, по принципу Ле-Шателье, при повышении температуры

константа диссоциации должна увеличиваться, что противоречит условию задачи. Следовательно, диссоциация фосфорной кислоты по 1 ступени экзотермический процесс.

5) Запишем уравнение гидролиза фосфата натрия в молекулярном и ионном видах по первой ступени.

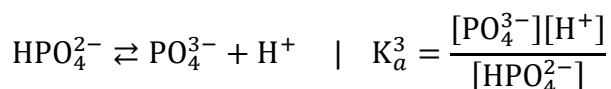


Запишем выражение для константы гидролиза фосфат иона.

$$K_r^1 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]}$$

Концентрация воды в этом выражении не учитывается, так как её концентрация практически не изменяется в ходе процесса.

Свяжем константу гидролиза фосфат иона с константой диссоциации фосфорной кислоты по 3 ступени. Для этого домножим числитель и знаменатель на концентрацию катионов водорода и перегруппируем множители.



$$K_r^1 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]} \cdot [\text{OH}^-][\text{H}^+] = (K_a^3)^{-1} \cdot K_w = \frac{K_w}{K_a^3}$$

Вычислим константу гидролиза фосфат иона по 1 ступени при 20°C.

$$K_r^1 = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-13}} = 0,02$$

Для расчёта константы гидролиза фосфат иона по 1 ступени при 60°C предварительно вычислим тепловой эффект этого процесса по 1 следствию закона Гесса.

$$\Delta H_r = \Delta_f H(\text{HPO}_4^{2-}) + \Delta_f H(\text{OH}^-) - \Delta_f H(\text{PO}_4^{3-}) - \Delta_f H(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta H_r = (-1298,7) + (-229,94) - (-1284,1) - (-285,84) = 41,3 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Константу гидролиза при 60°C можем вычислить через уравнение изохоры.

$$K_r(60) = e^{\left(\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}\right) + \ln K_r(20)\right)} = e^{\frac{41300}{8,314} \cdot \left(\frac{60-20}{333 \cdot 293}\right) + \ln 0,02} = 0,153$$

б) Для расчёта pH сначала рассчитаем молярную концентрацию фосфата натрия.

По определению, молярная концентрация — это количество моль растворённого вещества, содержащееся в 1 литре раствора. Тогда примем объём раствора за 1000 мл (1 литр) и вычислим количество моль фосфата натрия.

$$n(\text{Na}_3\text{PO}_4) = \frac{V(p - p_a \text{ в мл}) \cdot T}{M} = \frac{1000 \cdot 0,0574}{164} = 0,35 \text{ моль}$$

$$c(\text{Na}_3\text{PO}_4) = \frac{n(\text{Na}_3\text{PO}_4)}{V(p - p_a \text{ в л})} = \frac{0,35}{1} = 0,35 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Рассмотрим, как изменялись концентрации ионов с начального момента времени до наступления химического равновесия. Для этого удобно составить табличку. Пусть в начальный момент времени концентрация фосфат ионов равна 0,35 моль/л. К моменту наступления равновесия пусть концентрация изменится на величину x моль/л, тогда соответственно столько же образуется гидрофосфат ионов и гидроксид анионов. Поступлением гидроксид анионов за счёт автопротолиза воды можно пренебречь.

	PO_4^{3-}	HPO_4^{2-}	OH^-
$c_{\text{нач}}, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$	0,35	0	0
$\Delta c, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$	$-x$	$+x$	$+x$
$c_{\text{равн}}, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$	$0,35 - x$	$+x$	$+x$

По данным таблички составим выражение для константы гидролиза и решим полученное уравнение.

$$K_{\Gamma}^1 = \frac{x \cdot x}{0,35 - x} = 0,02 \Rightarrow x = 0,0742$$

Второй корень квадратного уравнения отрицателен и не имеет смысла.

Зная, что концентрация гидроксид ионов равна 0,0742 моль/л можно вычислить гидроксильный показатель и определить рН.

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 0,0742 = 1,13 \Rightarrow \text{pH} = 12,87$$

Несмотря на то, что среда щелочная, катионы водорода будут содержаться в растворе, просто в очень низкой концентрации. Если катионов водорода не будет, то фактически их концентрация будет равна 0, а значит и ионное произведение воды должно быть равно 0, что не так. Следовательно, концентрация катионов водорода даже в сильнощелочных средах отлична от нуля.

Система оценивания:

1	Уравнение реакции в любом виде – 1 балл Количество вещества HCl – 0,5 балла Количество вещества KOH – 0,5 балла Значение теплового эффекта – 0,5 балла Верное определение знака энтальпии – 0,5 балла	3 балла
2	Верное значение – 1 балл	1 балл
3	Определение концентрации $[\text{H}^+]$ в нейтральной среде – 1 балл Расчёт значения рН для нейтральной среды – 1 балл Вывод о щелочной среде – 0,5 балла	2,5 балла

4	Верный ответ с пояснением – 1,5 балла	1,5 балла
5	Уравнение гидролиза – 1 балл Вывод связи констант – 2 балла Значение константы гидролиза при 20°C – 1 балл Тепловой эффект реакции гидролиза – 2 балла Значение константы гидролиза при 60°C – 1 балл	7 баллов
	ИТОГО	15 баллов