

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

(основной комплект)

ДЛЯ ЖЮРИ

2016–2017

Оглавление

Пояснительная записка	3
Решения задач теоретического тура	4
Девятый класс.....	4
<i>Задача 9-1 (Седов И.А.)</i>	<i>4</i>
<i>Задача 9-2 (Родкина Н.А.)</i>	<i>5</i>
<i>Задача 9-3 (Седов И.А.)</i>	<i>8</i>
<i>Задача 9-4 (Апяри В.В.).....</i>	<i>10</i>
<i>Задача 9-5 (Сапарбаев Э.С.).....</i>	<i>14</i>
Десятый класс.....	17
<i>Задача 10-1 (Дроздов А.А.)</i>	<i>17</i>
<i>Задача 10-2 (Апяри В.В., Архангельская О.В.).....</i>	<i>19</i>
<i>Задача 10-3 (Кириленко Н.Ю.)</i>	<i>22</i>
<i>Задача 10-4 (Ильин М.А.).....</i>	<i>24</i>
<i>Задача 10-5 (Еремин В.В.)</i>	<i>28</i>
Одиннадцатый класс.....	31
<i>Задача 11-1 (Долженко В.Д.).....</i>	<i>31</i>
<i>Задача 11-2 (Бушков Н.С.).....</i>	<i>35</i>
<i>Задача 11-3 (Зима А.М.).....</i>	<i>39</i>
<i>Задача 11-4 (Трушков И.В.)</i>	<i>42</i>
<i>Задача 11-5 (Курамышин Б.К.)</i>	<i>43</i>
Решения задач экспериментального тура.....	47
Девятый класс (Саморукова О.Л.).....	47
Десятый класс (Апяри В.В.).....	51
Одиннадцатый класс (Саморукова О.Л.).....	54

Пояснительная записка

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

Решения задач теоретического тура

Девятый класс

Задача 9-1 (Седов И. А.)

1. C, N, O ($\text{CO} + \text{NO}_2 = \text{CO}_2 + \text{NO}$)

2. Найдем возможные значения атомной массы Y , представив формулу оксида как Y_2O_n : $2M_Y + 16n = 16n / 0,4$; $M_Y = 12n$. Это может соответствовать MgO , Cl_2O_3 , TiO_2 . Mg и Cl (Y-элементы) не подходят, т. к. соответствующие им Z-элементы (Al и Ar) не имеют окрашенных оксидов. Следовательно $Y - \text{Ti}$.

Тройка элементов: Sc, Ti, V.

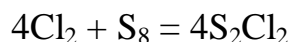
Формулы оксидов:

A	B	C	D
Sc_2O_3 белый	Ti_2O_3 фиолетовый	TiO_2 белый	V_2O_5 оранжевый

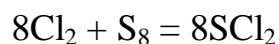
3. Огромная разница в массах 1 моля простых веществ, образованных стоящими рядом в периодической системе элементами, говорит о том, что простые вещества состоят из разного числа атомов. Соотношение количеств атомов можно оценить как 2 : 4 : 1 или 4 : 8 : 2. Из последнего варианта следует ответ: P, S, Cl, образующие простые вещества P_4 (белый фосфор), S_8 и Cl_2 .

Действительно : $M(\text{P}_4) : M(\text{S}_8) : M(\text{Cl}_2) = 1 : 2,07 : 0,57$.

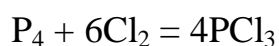
Хлор активно реагирует с фосфором и серой:



или



или



4. Элементы с максимальной степенью окисления +4 следует искать в 4 или в 14 группах. Ни один из элементов 14 группы не подходит т. к.

*ВсОШ по химии, Региональный этап
2016–2017 учебный год
Решения задач теоретического тура*

соответствующие им X-элементы не проявляют степень окисления «+3». Ti и Zr, находящиеся в 4-ой группе, не подходят из тех же соображений, в то время как Hf и стоящие перед ним Yb и Lu отвечают условию задачи.

Система оценивания:

	Элементы решения	Оценка
1.	Тройка элементов – 3 балла уравнение реакции – 1 балл	4 балла
2.	Тройка элементов – 2 балла Формулы оксидов A–D (4 шт) по 1 баллу – 4 балла Расчет M по доле кислорода в оксиде – 2 балла	8 баллов
3.	Тройка – 2 балла 2 уравнения реакции по 2 балла – 4 балла <i>оценивается только по одному уравнению реакции хлора с серой и хлора с фосфором</i>	6 баллов
4.	Тройка элементов	2 балла
	ИТОГО:	20 баллов

Задача 9-2 (Родкина Н. А.)

1. При сгорании минерала образуется смесь газов, о чем свидетельствует ряд превращений. Во-первых, при охлаждении образуется жидкость, что сопровождается уменьшением плотности газа. Во-вторых, при пропускании газа через раствор гашеной извести (гидроксид кальция) выпадает белый осадок, однако газ поглощается не полностью. И так, в исходной газовой смеси присутствует три компонента: конденсирующийся при охлаждении **Y**, газ, поглощённый раствором гидроксида кальция (назовём его для определённости **газ A**), и непоглотившийся газ (**газ B**).

Можно предположить, что **газ B** – это кислород, в атмосфере которого сжигали минерал.

Средняя молярная масса газа до конденсации темной жидкости равна $M_{\text{ср1}} = 28 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 4.009 = 112.252 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$, а после конденсации $M_{\text{ср2}} = 112.252 \frac{\text{г}}{\text{моль}} (1 - 0.5248) = 53.34 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$.

Объемная доля кислорода в смеси составляет $\frac{1}{3}$, что позволяет вычислить молярную массу газа **A**.

$$M_{\text{ср2}} = \frac{1}{3} M_{\text{O}_2} + \frac{2}{3} M_{\text{A}} = 53.34$$

$$M_{\text{A}} = \frac{3}{2} (53.34 - \frac{1}{3} M_{\text{O}_2}) \approx 64 \frac{\text{г}}{\text{моль}},$$

что соответствует оксиду серы (IV).

Пусть x – доля O_2 в исходной газовой смеси, а y – доля **Y** тогда доля $\text{SO}_2 = 2x$.

$$M_{\text{ср2}} = x \cdot M_{\text{O}_2} + 2x \cdot M_{\text{SO}_2} + y \cdot M_{\text{Y}} = x \cdot 32 + 2x \cdot 64 + y \cdot M_{\text{Y}} = 112.252 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

$$M_{\text{Y}} = \frac{112.252 - 160x}{y}$$

Сумма долей всех компонентов смеси = 1:

$$(x + 2x + y) = 3x + y = 1.$$

Так как сера и **Y** входят в состав минерала, можно предположить, что **Y** и SO_2 находятся в мольном отношении $2 : n$, тогда

$$\frac{y}{2x} = \frac{n}{2} \Rightarrow y = nx, 3x + nx = 1 \Rightarrow x = \frac{1}{3+n}, y = \frac{n}{3+n}$$

$$M_{\text{Y}} = \frac{112.252 - \frac{160}{3+n}}{\frac{n}{3+n}} = \frac{(3+n)112.252 - 160}{n} = \frac{176.756}{n} + 112.252$$

n	$M_{\text{Y}}, \frac{\text{г}}{\text{моль}}$
1	289.0
2	200.6
3	171.2
4	156.4
5	147.6

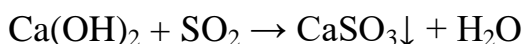
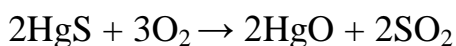
При $n = 2$, M_Y соответствует ртути, которая является темной жидкостью с металлическим блеском. Соотношение $SO_2 : Hg = 1 : 1$, что соответствует минералу **киноварь**, имеющему состав HgS .

Если на основании описания жидкости предположить, что это ртуть, то количество вычислений сильно сократится, т. к. потребуется установить y при известном значении M_Y .

Состав **исходной газовой смеси**: $SO_2 + Hg_{(газ)} + O_2$ в мольном отношении $2 : 2 : 1$.

Состав **газовой смеси после конденсации Hg**: $SO_2 + O_2$ в мольном отношении $2 : 1$.

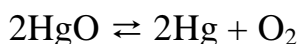
2. Уравнения реакций:



3. HgS – минерал киноварь

4. $Hg + 2FeCl_3 \rightarrow HgCl_2 + 2FeCl_2$ – эта реакция используется для очистки помещений и предметов от металлической ртути и источников ртутных паров

5. Жёлто-оранжевый налёт – оксид ртути (II), первоначально образующийся и почти сразу разрушающийся (неустойчив выше $332^\circ C$).



В условиях реакции минерал сгорает с выделением тепла и равновесие смещается вправо.

Система оценивания:

	Элементы решения	Оценка
1.	Объяснение образования жидкости при охлаждении – 1 балл Определение состава двух газов – по 2 балла Определение состава минерала (с обоснованием) – 3 балла	8 баллов
2.	Уравнения реакций по 2 балла	4 балла
3.	Название минерала	1 балл

*ВсОШ по химии, Региональный этап
2016–2017 учебный год
Решения задач теоретического тура*

4.	Уравнение реакции – 2 балла Пример использования – 2 балла	4 балла
5.	Состав желто-оранжевого налета – 1 балла Объяснение трудности получения – 2 балла	3 баллов
	ИТОГО:	20 баллов

Задача 9-3 (Седов И. А.)

1. Порошок апельсинового цвета, который разлагается при нагревании с искрами и с образованием зеленого порошка, – $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (вещество **1**). Порошок **X** – Cr_2O_3 (реакция 1). Так как раствор желтеет при добавлении вещества **2**, последнее имеет щелочную реакцию (реакция 2).

2. Синие кристаллы (вещество **3**), белеющие при нагревании, – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Безводный сульфат меди (CuSO_4) – кристаллы белого цвета, при растворении образующие голубой раствор. При добавлении в этот голубой раствор небольшого количества щелочи получается синий осадок **Y** – $\text{Cu}(\text{OH})_2$, который при дальнейшем прибавлении вещества **2** растворяется. То есть реактив **2** – твёрдая щёлочь (реакции 3, 4, 5)

3. В банке **4** находится вязкий сироп – кислота с концентрацией 85 %, густеющая при выпаривании. Это концентрированный раствор H_3PO_4 .

4. Очевидно, что вещество **5**, выделяющее газ без запаха при нагревании раствора и сухого порошка **5** и при действии кислоты – гидрокарбонат. Относительно низкой растворимостью по сравнению с другими щелочными металлами обладает гидрокарбонат натрия NaHCO_3 . Тогда щелочь – NaOH , а вещество **5** – NaHCO_3 (реакции 6, 7).

5. Растворение щелочи в воде – реакция экзотермическая. Если к щелочи добавить кислоту (в данном случае H_3PO_4), то происходит дополнительное выделение тепла за счет реакции нейтрализации. При взаимодействии фосфорной кислоты с избытком гидроксида натрия образуется раствор среднего фосфата А (реакция 8).

6. По условию задачи во всех упомянутых соединениях содержится всего 3 различных металла. Вышеупомянутые соединения уже содержат три металла: Cr, Cu и Na. Значит раствор в банке 6 содержит соль этих металлов или аммония. Если также учесть, что соль 6 гигроскопична и при ее реакции с кислотой выделяется дурно пахнущий газ (реакция 9), в банке 6 находится Na_2S или NaHS (оба ответа могут быть засчитаны как верные, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ нестабилен и не может храниться в банке). При реакции соли 6 с пентагидратом сульфата меди образуется чёрный осадок **Z** – CuS (реакция 10).

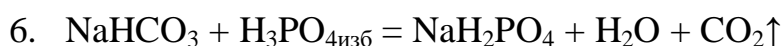
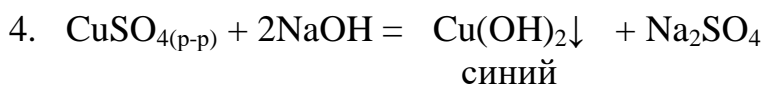
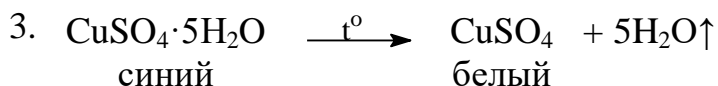
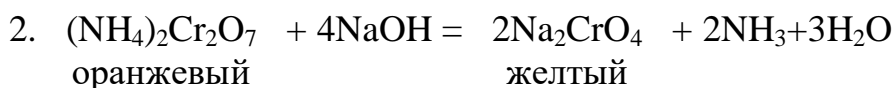
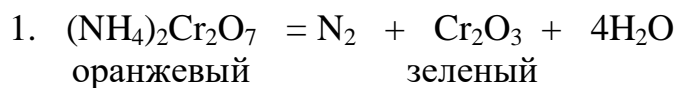
7. Известно, что при паянии используется кислота и эта кислота (вещество 7) по условию задачи плохо пахнет и реагирует с $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с образованием желтоватого газа **G**, который пахнет еще резче, чем кислота. Отсюда, в банке 7 находится соляная кислота, а газ **G** – Cl_2 (реакция 11).

8. Голубой садок **Z** – $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ (реакция 12).

ИТАК:

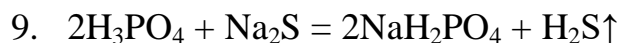
1 – $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	2 – NaOH	3 – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4 – H_3PO_4
5 – NaHCO_3	6 – Na_2S (или NaHS)	7 – HCl	
X – Cr_2O_3	Y – $\text{Cu}(\text{OH})_2$	Z – $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	G – Cl_2
W – CuS	A – Na_3PO_4		

Уравнения реакций:

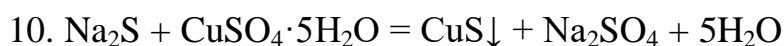
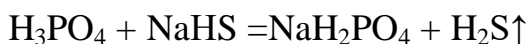


*ВсОШ по химии, Региональный этап
2016–2017 учебный год
Решения задач теоретического тура*

или

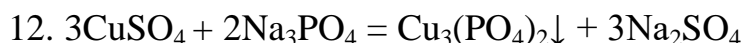
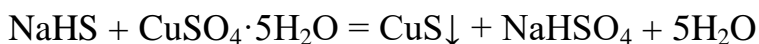


или



или

черный



Система оценивания:

	Элементы решения	Оценка
1.	Определение формул веществ в банках* по 1,5 балла за формулы 5, 6 – 3 балла по 1 баллу за 1–4 и 7 ** – 5 баллов	8 баллов
2.	Формулы осадков X, Y, Z, W, газа G и вещества A по 1 баллу	6 баллов
3	12 уравнений реакций по 0,5 балла	6 баллов
	ИТОГО:	20 баллов

* - Полный балл выставляется, если вместо солей натрия участник использует соли калия.

** - Засчитывать кристаллогидрат $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с любым n .

Задача 9-4 (Аняри В. В.)

Приведем возможный ход рассуждений при решении данной задачи.

1. Анализируя список веществ, заметим, что многие из них являются соединениями меди. Поэтому можно предположить, что элемент X – это медь.

2. Для удобства систематизируем приведенные в условии соединения меди, группируя одинаковые соединения друг под другом (см. схему ниже, первый столбец). Видно, что все вещества расположились попарно, кроме CuI и $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Значит, именно эти вещества находятся в начале и в конце цепочки. Из всех соединений меди только в CuI степень окисления Cu равна +1. Если это соединение находится в начале цепочки, то первой стадией должно быть его окисление. Из окислителей у нас имеется HNO_3 и I_2 . При восстановлении HNO_3 образовались бы оксиды азота или NH_4NO_3 , а ни того, ни другого в перечне веществ нет. Возможность окисления иодом маловероятна, поскольку I_2 – окислитель средней силы, кроме того, при его восстановлении образовались бы HI (в кислой среде) или NaI (в среде NaOH), а таких веществ в перечне не дано. Поэтому приходим к выводу, что сырьем был $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, а конечным продуктом – CuI .

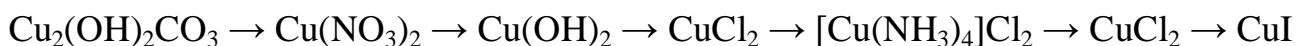
3. При составлении уравнений химических реакций учтем, что в левой и правой частях каждого уравнения должны присутствовать одни и те же атомы/группы атомов. Поэтому удобней всего дописать оставшиеся формулы веществ напротив соединений меди по принципу максимального подобия их составных частей (см. схему, второй столбец). Выделим блоки, относящиеся к одному и тому же соединению меди (пунктирные линии на схеме) и попытаемся установить между ними связи, это и будут звенья искомой цепочки превращений. Некоторые связи отчетливо видны сразу. Например, элемент K фигурирует только в строке 3 и строке 5, Na – в строке 9 и строке 10. Эти связи показаны на схеме стрелками справа. Направление стрелки показывает соответствующее превращение соединений меди, если в качестве реагентов и продуктов рассматриваются вещества из второго столбца. Далее, рассмотрим строки 6, 7. Присутствие в них элемента Cl заставляет нас связать эти строки со строками 1-го блока (строки 1–4). При этом разница между строками 6 и 7 состоит в присутствии в строке 6 группы атомов HCl . Ровно так же отличаются

строки 2 и 4, поэтому логично связать строку 6 со строкой 2, а строку 7 со строкой 4. Строку 12 (начало цепочки) можно связать либо со строкой 1, либо со строкой 8. Если связать ее со строкой 1, то строки 8–11 окажутся «оторванными» от цепочки превращений (не войдут в нее), чего быть не должно, поэтому делаем вывод, что строка 12 должна быть связана со строкой 8. А строка 11 в этом случае автоматически свяжется со строкой 1.

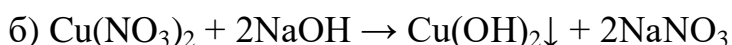
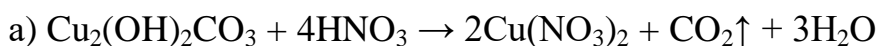
1.	CuCl ₂	HCl	
2.	CuCl ₂	HCl	
3.	CuCl ₂	KCl	
4.	CuCl ₂	—	
5.	CuI	KI, I ₂	
6.	[Cu(NH ₃) ₄]Cl ₂	NH ₄ Cl	
7.	[Cu(NH ₃) ₄]Cl ₂	NH ₃	
8.	Cu(NO ₃) ₂	HNO ₃	
9.	Cu(NO ₃) ₂	NaNO ₃	
10.	Cu(OH) ₂	NaOH	
11.	Cu(OH) ₂	H ₂ O	
12.	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃	CO ₂ , H ₂ O	

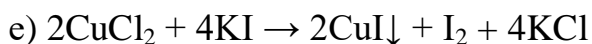
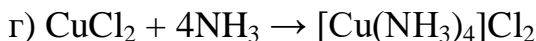
Таким образом, мы установили логические связи в цепочке химических превращений. Интересно, что сделали мы это практически без привлечения знаний по химии, а просто внимательно сопоставляя формулы веществ (на самом деле, один раз мы все-таки неявно химические знания использовали, когда отказались от возможности соединить строки 12 и 11, что соответствовало бы гидролизу основного карбоната меди до гидроксида меди).

Окончательно имеем следующую цепочку превращений:



4. Составим уравнения химических реакций с учетом веществ из второго столбца схемы:





5. Химик **N** покупал реактивы в магазине **A**, поскольку там есть все требуемые для осуществления химических превращений вещества, а отсутствуют только соединения, фигурирующие в уравнениях реакций как продукты. В магазине **B** отсутствует исходное вещество ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) и **KI**, а в магазине **B** – **KI** и NH_3 , что сделало бы выполнение синтеза невозможным.

6. По условию масса **CuI** составила 1,0 кг. Тогда теоретическая масса

$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ составит:
$$m = \frac{m(\text{CuI})}{2M(\text{CuI})} \cdot M(\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3) = 0,58 \text{ кг.}$$
 Если выход каждой стадии равен 91 % (или 0,91), то выход конечного продукта после 6-ти стадий составлял $0,91^6 = 0,57$. Значит, практическая масса сырья должны была составлять $0,58 \text{ кг} / 0,57 = 1,0 \text{ кг}$.

Найти количество стадий и решить таким образом задачу, минуя составление уравнений химических реакций, можно было бы и по-другому. Для этого подсчитаем общее число формул – их 25. Как правило, в химических реакциях фигурируют два реагента и два продукта, то есть 4 вещества. Разделим 25 на 4 – получим величину близкую к 6. Значит, в цепочке 6 стадий.

Система оценивания:

	Элементы решения	Оценка
1.	Установление элемента X	2 балла
2.	Установление исходного и конечного вещества – по 1 баллу	2 балла
3.	Восстановление цепочки – по 1 баллу за стадию	6 баллов
4.	Уравнения реакций – по 1 баллу (за неверно уравненные – по 0,5 балла)	6 баллов
5.	Обоснованный выбор магазина (если нет обоснования – 1 балл)	2 балла

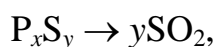
6.	Расчет массы сырья	2 балла
	ИТОГО: 20 баллов	

Задача 9-5 (Сапарбаев Э. С.)

1. Обозначим формулу **A** P_xS_y . При его горении в избытке кислорода образуются $P_4O_{10}(тв)$ и $SO_2(г)$.

$$n(SO_2) = PV / RT = 98.6 \cdot 0.01567 / (8.314 \cdot 273) = 6.81 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

Вся сера, которая содержалась в P_xS_y , перешла в SO_2 :



$$n(P_xS_y) = 6.81 \cdot 10^{-4} / y,$$

$$M(P_xS_y) = m / n = 50.0 \cdot 10^{-3} / (6.81 \cdot 10^{-4} / y) = 73.4y.$$

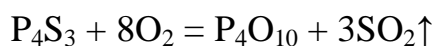
$$31x + 32y = 73.4y$$

$$x = 1.335y$$

$$x = 4, y = 3.$$

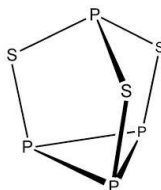
Простейшая формула вещества **A** – P_4S_3 . Из условия о молярной массе следует, что простейшая формула совпадает с молекулярной.

Уравнение реакции горения:



(принимается также уравнение с P_2O_5).

Структурная формула **A**:



2. Пусть молекула (формульная единица) **B** содержит n атомов кислорода, тогда масса кислорода в одном моле соединения равна $16n$ г, а общая масса двух других элементов равна $16n \cdot 0.6082 / 0.3918 = 24.84n$ г/моль. Варьируя число атомов кислорода, составим таблицу:

*ВсОШ по химии, Региональный этап
2016–2017 учебный год
Решения задач теоретического тура*

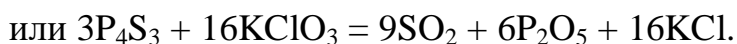
<i>n</i>	24.84<i>n</i>	Возможный двухэлементный фрагмент
1	24.84	—
2	49.68	NaAl, KB, N ₂ B ₂ – не подходят
3	74.52	KCl – подходит

Значит, вещество **В** – KClO₃.

Реакция термического разложения **В**:



Реакция **А** с **В**:



Найдём соотношение масс **А** и **В**:

$$n(\text{P}_4\text{S}_3) : n(\text{KClO}_3) = 3 : 16,$$

$$M(\text{P}_4\text{S}_3) = 220 \text{ г/моль}, M(\text{KClO}_3) = 122.5 \text{ г/моль},$$

$$m(\text{P}_4\text{S}_3) : m(\text{KClO}_3) = (220 \cdot 3) : (122.5 \cdot 16) = 660 : 1960 = 1 : 2.97 \approx 1 : 3.$$

$$m(\text{P}_4\text{S}_3) = 0.1 \cdot (1/4) = 0.025 \text{ г}, m(\text{KClO}_3) = 0.1 \cdot (3/4) = 0.075 \text{ г}.$$

3. Запишем уравнения реакций горения пропана и бутана:



Рассчитаем теплоты реакций:

$$Q_1 = -Q_{\text{обр}}(\text{C}_3\text{H}_{8(\text{г})}) - 5Q_{\text{обр}}(\text{O}_{2(\text{г})}) + 3Q_{\text{обр}}(\text{CO}_{2(\text{г})}) + 4Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) =$$

$$= -104 + 3 \cdot 393.5 + 4 \cdot 242 = 2044.5 \text{ кДж/моль},$$

$$Q_2 = -Q_{\text{обр}}(\text{C}_4\text{H}_{10(\text{г})}) - 6.5Q_{\text{обр}}(\text{O}_{2(\text{г})}) + 4Q_{\text{обр}}(\text{CO}_{2(\text{г})}) + 5Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) =$$

$$= -126 + 4 \cdot 393.5 + 5 \cdot 242 = 2658 \text{ кДж/моль}.$$

Рассчитаем теплоту сгорания 1 г газовой смеси. Мольные доли газов в смеси: $\chi(\text{C}_3\text{H}_8) = 0.7$, $\chi(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 0.3$. Обозначим *n* – число молей смеси.

$$44 \cdot 0.7n + 58 \cdot 0.3n = 1 \text{ г}.$$

$$n = 0.0207 \text{ моль}.$$

Теплота сгорания смеси равна сумме теплот обеих реакций:

*ВсОШ по химии, Региональный этап
2016–2017 учебный год
Решения задач теоретического тура*

$$Q = 0.0207 \cdot (0.7 \cdot 2044.5 + 0.3 \cdot 2658) = 46.2 \text{ кДж.}$$

Эта теплота больше теплоты сгорания спичечных головок в $46.2/4.4 = 10.5$ раз.

Ответ.

1. **A** – P_4S_3 .
2. **B** – KClO_3 . 0.025 г P_4S_3 , 0.075 г KClO_3 .
3. В 10.5 раз.

Система оценивания:

	Элементы решения	Оценка
1	<p>Определение формулы вещества A со всеми приведёнными расчётами – 4 баллов (указание на SO_2 – 1 балл, расчёт количества SO_2 – 1 балл) Уравнение реакции горения A – 1 балл Структурная формула A – 2 балла</p>	7 баллов
2	<p>Определение формулы вещества B с расчётами – 3 балла Уравнение реакции разложения B – 1 балл Уравнение реакции A с B – 2 балла Расчёт масс A и B – 1 балл</p>	7 баллов
3	<p>Уравнения реакций сгорания (по 0.5 балла) – 1 балл Расчёт теплот реакций (по 1 баллу) – 2 балла Расчёт количества газов в смеси – 1 балл Расчёт отношения теплот – 2 балла</p>	6 баллов
	ИТОГО: 20 баллов	

Десятый класс

Задача 10-1 (Дроздов А. А.)

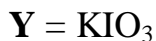
1. Фиолетовое окрашивание пламени типично для солей калия. Значит X это соль калия. Анионом является Γ , т. к. при его окислении образуется вещество, дающее синее окрашивание с крахмалом, т. е. I_2 . $X = KI$

Иод входит и в состав вещества Y. Если в составе Y содержится один атом иода, то количество вещества X равно количеству Y:

$$n(KI) = 1.00 / 166 = 0.006024 = n(Y).$$

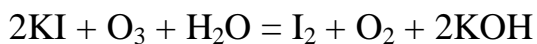
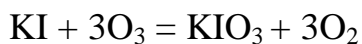
В этом случае:

$$M(Y) = 1.289 / 0,006024 = 214 \text{ г/моль, что соответствует иодату калия } KIO_3.$$



2. Молярная масса исходного газа составляет $M = \rho V_m = 1.50 \cdot 22.4 = 33.6$ г/моль. Индивидуального вещества с такой молярной массой не существует, значит исходный газ представляет собой смесь. После пропускания через раствор молярная масса газа становится $M = \rho V_m = 1.43 \cdot 22.4 = 32$ г/моль, что соответствует массе кислорода O_2 .

Таким образом, вторым газом является сильный окислитель, способный окислять Γ до I_2 или IO_3^- . По условию при его расходе объем газа (или количество молей газа) не меняется. Это возможно, если второй газ – озон:



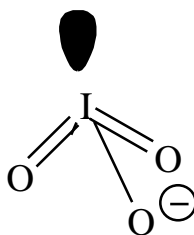
3. Найдём мольную долю кислорода (x) в этой смеси:

$$32x + 48(1 - x) = 33.6, x = 0.9.$$

Таким образом, смесь имеет состав: O_2 – 90 %, O_3 – 10 %

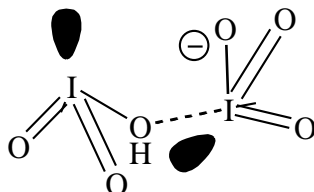
4. При смешении растворов иодида и иодата происходит сопропорционирование: $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O$

5. Иодат-ион имеет форму тригональной пирамиды:



6. Озон в смеси с кислородом используют для обеззараживания воды.
7. На один моль анионов IO_3^- приходится молярная масса равная $3 \cdot 16 / 0.246 = 195$ г/моль. Если из нее вычесть молярную массу иодат-иона, то остаток составит: $195 - 127 - 3 \cdot 16 = 20$ г/моль, что не соответствует ни одному катиону присутствующему в растворе. Так как соль **Z** выпадает в кислой среде можно предположить существование в ее составе катиона H^+ , но в этом случае формульная единица должна содержать два или более иодат-иона. Тогда для двух иодат-ионов на катионы приходится 40 г/моль, а если один из катионов – H^+ , то второй – это калий, то есть вещество **Z** представляет собой кислую соль состава KHI_2O_6

Анион этой соли имеет строение:



В структуре твердой соли координационное число иода дополнено до шести за счет взаимодействия с соседними частицами.

Система оценивания:

	Элементы решения	Оценка
1	Определение веществ X и Y по 2 балла	4 балла
2	Формулы веществ, входящих в состав исходного газа – по 1 баллу уравнения реакций газа с веществами X и Y – по 2 балла	6 баллов

*ВсОШ по химии, Региональный этап
2016–2017 учебный год
Решения задач теоретического тура*

3	Мольные доли газов в смеси	2 балла
4	Реакция X и Y в кислой среде	2 балла
5	Геометрическое строение аниона в Y	2 балла
6	Применение исходного газа	2 балла
7	Расчет молярной массы и состав Z – 1 балл, Структурная формула Z – 1 балл	2 балла
	ИТОГО:	20 баллов

Задача 10-2(Аняри В. В., Архангельская О. В.)

Для начала, используя формулу $v = cV$, рассчитаем абсолютные количества веществ, попавших в слив:

№ реактива	1	2	3	4	5	6	7
Реактив	MgCl ₂	CuSO ₄	Ba(OH) ₂	Na ₂ CO ₃	HNO ₃	ZnCl ₂	NaOH
Концентрация, М	0,1	0,05	0,1	0,5	0,2	0,01	1
Объем раствора, мл	100	140	80	20	180	100	45
v , ммоль	10	7	8	10	36	1	45

1. Рассмотрим реакции при последовательном сливании реактивов:

а) При приливании к раствору MgCl₂ раствора CuSO₄ ничего не происходит, т. е. эти вещества не реагируют между собой.

б) При прибавлении растворимого Ba(OH)₂ к реактивам 1 и 2 в первую очередь выпадает нерастворимый даже в кислотах BaSO₄:

ммоль	CuSO ₄ +	Ba(OH) ₂ =	BaSO ₄ ↓ +	Cu(OH) ₂ ↓
Было	7	8		
Прореагировало	7	7		
Осталось	0	1	7	7

далее:

ммоль	MgCl ₂ +	Ba(OH) ₂ =	Mg(OH) ₂ ↓ +	BaCl ₂
Было	10	1		
Прореагировало	1	1		
Осталось	9	0	1	1

Итого в сливе:

в осадке – 7 ммоль $\text{BaSO}_4\downarrow$, 7 ммоль $\text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow$ и 1 ммоль $\text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow$,
в растворе – 9 ммоль MgCl_2 и 1 ммоль BaCl_2 .

в) Прибавляем 10 ммоль Na_2CO_3 , который реагирует с 9 ммоль MgCl_2 и 1 ммоль BaCl_2 :

ммоль	$\text{Na}_2\text{CO}_3 +$	$\text{Me}^{2+} =$	$\text{MeCO}_3\downarrow +$	2Na^+
Было	10	10		
Прореагировало	10	10		
Осталось	0	0	10	20

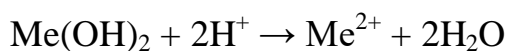
Итого в сливе:

в осадке – 7 ммоль $\text{BaSO}_4\downarrow$, 7 ммоль $\text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow$, 1 ммоль $\text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow$ и 10 ммоль карбонатов магния и бария,

в растворе – 20 ммоль Na^+ и $(9 \cdot 2 + 2) = 20$ ммоль анионов Cl^-

г) Прибавляем 36 ммоль HNO_3 , которая реагирует с $\text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow$, $\text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow$ и с карбонатами магния и бария

Имеем в осадке $(7 + 1) \cdot 2 = 16$ ммоль OH^- и 10 ммоль CO_3^{2-} . На взаимодействие с ними необходимо $16 + 10 \cdot 2 = 36$ ммоль катионов водорода. Это как раз равно количеству H^+ в HNO_3 , т. е. все осадки растворятся:



Итого в сливе:

в осадке – 7 ммоль $\text{BaSO}_4\downarrow$

в растворе – 7 ммоль Cu^{2+} , $(1 + 9 = 10)$ ммоль Mg^{2+} , 1 ммоль Ba^{2+} , 20 ммоль Na^+ , 36 ммоль NO_3^- и 20 ммоль Cl^- .

д) Дальнейшее добавление к такому раствору ZnCl_2 никаких реакций не дает.

Но в слив добавляются еще 1 ммоль Zn^{2+} и 2 ммоль Cl^- .

Итого в сливе:

в осадке – 7 ммоль $\text{BaSO}_4\downarrow$

в растворе 7 ммоль Cu^{2+} , 10 ммоль Mg^{2+} , 1 ммоль Ba^{2+} , 20 ммоль Na^+ , 1 ммоль Zn^{2+} , 36 ммоль NO_3^- и 22 ммоль Cl^- .

е) При добавлении 45 ммоль NaOH снова начнется выпадение осадков гидроксидов магния, меди и образование $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Имеем 7 ммоль Cu^{2+} , 10 ммоль Mg^{2+} и 1 ммоль $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$.

На это необходимо $(7 + 10) \cdot 2 + 4 = 38$ ммоль OH^- .

Останется $45 - 38 = 7$ ммоль OH^- .

Итого в сливе: осадок из 7 ммоль BaSO_4 , 7 ммоль $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 10 ммоль $\text{Mg}(\text{OH})_2$

ж) $m(\text{осадка}) = 0,007 \cdot (137 + 32 + 64) + 0,007 \cdot (64 + 34) + 0,01 \cdot (24 + 34) = 1,63 + 0,69 + 0,58 = 2,9$ г. $\omega(\text{BaSO}_4) = 1,63/2,9 = 0,56 = 56\%$;

$\omega(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 0,69/2,9 = 0,24 = 24\%$; $\omega(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 0,58/2,9 = 0,2 = 20\%$.

2. В растворе над осадками BaSO_4 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ находятся: 1 ммоль Ba^{2+} , $(20 + 45) = 65$ ммоль Na^+ , 1 ммоль $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, 36 ммоль NO_3^- , 22 ммоль Cl^- и 7 ммоль OH^- .

3. pH раствора над осадком определяется избытком введенного гидроксида натрия (строго говоря, вклад оказывает также диссоциация комплекса $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, однако в присутствии избытка NaOH им можно пренебречь. Избыток NaOH составляет 7 ммоль.

Найдем суммарный объем слива: $V = 665$ мл. Тогда концентрация гидроксид-ионов будет равна $[\text{OH}^-] = \nu/V = 7\text{ммоль} / 665\text{мл} \approx 1,05 \cdot 10^{-2}$ моль/л. $\text{pH} = 14 + \lg[\text{OH}^-] = 12$.

4. При добавлении 52 мл 1 М раствора HCl (52 ммоль) кислота будет реагировать с NaOH , $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Расход кислоты составит $7 + 4 + (7 + 10) \cdot 2 = 45$ ммоль. Значит, останется $52 - 45 = 7$ ммоль

*ВсОШ по химии, Региональный этап
2016–2017 учебный год
Решения задач теоретического тура*

катионов водорода в $665 + 52 = 717$ мл раствора. $[H^+] = 7 \text{ ммоль} / 717 \text{ мл} = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, $pH = -\lg 9,8 \cdot 10^{-3} = 2$.

Система оценивания:

	Элементы решения	Оценка
1	Правильное указание веществ в осадке – 3 вещества по 1 баллу – 3 балла Расчет %-ных содержаний – 3 по 2 балла – 6 баллов	9 баллов
2	Правильное указание ионов в растворе – 6 ионов по 0,5 балла – 3 балла Расчет количеств ионов – 6 ионов по 0,5 балла – 3 балла	6 баллов
3	Расчет pH раствора над осадком	2,5 балла
4	Расчет pH после прибавления кислоты	2,5 балла
	ИТОГО:	20 баллов

Задача 10-3 (Кириленко Н. Ю.)

Упоминание Меркурия наводит мысль, что **X** – ртуть. Порошок простого вещества желтого цвета – сера, значит **A** – это сульфид ртути. О том же говорит и опыт Дж. Пристли по получению кислорода из оксида ртути (II) (реакция 6). Все это можно подтвердить расчетами. При нагревании бинарного соединения металла и кислорода, то есть оксида **B**, происходит разложение, с образованием металла **X** и кислорода. Из закона сохранения массы следует, что массовая доля кислорода в **B** равна 7,4 %.

В общем случае для оксида с формулой X_2O_n

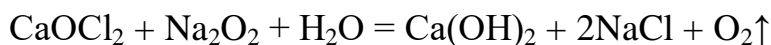
$$0,074 = \frac{16n}{2 \cdot M(X) + 16n}; M(X) = 0,5 \left(\frac{16n}{0,074} - 16n \right) = 100,1n$$

Возможный оксид	Металл X
X_2O ($n = 1$)	$M(X) = 100,1$. X = Ru – не подходит
XO ($n = 2$)	$M(X) = 200,2$. X = Hg – подходит!

$X_2O_3 (n = 3)$	$M(X) > 250$. Нет вариантов
------------------	------------------------------

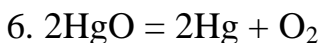
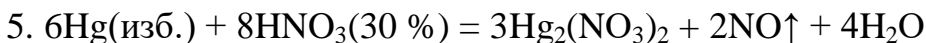
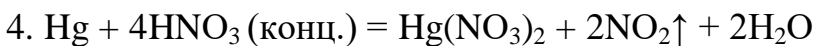
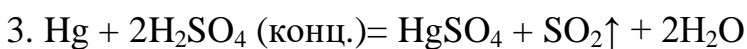
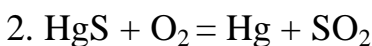
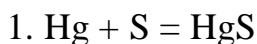
Дальнейший перебор возможных формул оксидов XO_2 , X_3O_4 , X_2O_5 , XO_3 , X_2O_7 не дает адекватных решений. Следовательно, **X** – Hg, **B** – HgO, **A** – HgS. Соль **E** получают при взаимодействии ртути с серной кислотой, значит **E** – $HgSO_4$ (реакция 3). Соль **C** и **D** – получают при взаимодействии ртути с концентрированной и разбавленной азотной кислотой. Причем эти две соли имеют одинаковый качественный состав. Отсюда: **C** – $Hg(NO_3)_2$, **D** – $Hg_2(NO_3)_2$ или $(HgNO_3)$.

2) Тривиальное название соли HgS – киноварь. Набор возможных реакций получения кислорода:



При прибавлении KI к раствору $Hg(NO_3)_2$ выпадает красный осадок **F** – HgI_2 (реакция 7), **G** – K_2HgI_4 – продукт взаимодействия HgI_2 и 2KI (реакция 8).

3) Уравнения реакций:

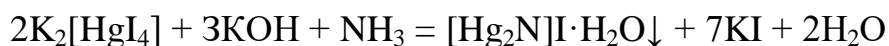


4) В реактиве Несслера: $n(Hg) : n(I) = \frac{25,5}{200,6} : \frac{64,5}{127} = 0,127 : 0,508 = 1 : 4$.

$M(G) = 200,6/0,255 = 786,7$ г/моль в расчете на 4 атома иода и 1 атом ртути, на

которые приходится 708,2 г/моль. Остаётся 78,5 г/моль, что соответствует двум атомам калия. Следовательно, G – K₂[HgI₄].

В иодиде основания Милона: $n(\text{Hg}) : n(\text{N}) : n(\text{I}) = 2 : 1 : 1$. В самом простом случае, когда атома ртути 2, $M = 560,2$ г/моль. На 2 атома ртути, 1 атом азота и 1 атом иода приходится 542,1 г/моль. Оставшиеся 18,1 г/моль соответствуют 1 молекуле воды. Следовательно формула [Hg₂N]I·H₂O. Принимается вариант Hg₂NI·H₂O

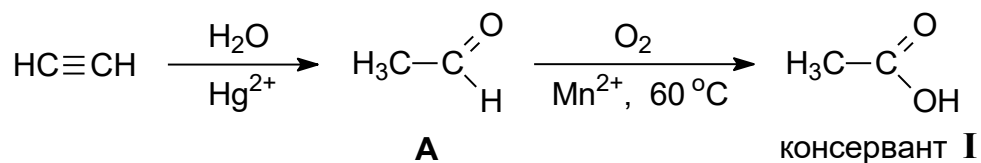


Система оценивания:

	Элементы решения	Оценка
1	За химические формулы X, A, B, C, D, E по 0,5 баллов – 3 балла Расчет B – 1 балл	4 балла
2	Тривиальное название соли A – 1 балл Любые 2 реакции получения кислорода по 1 баллу – 2 балла	3 балла
3	8 уравнений химических реакций по 1 баллу	8 баллов
4	Формула реактива Несслера – 1 балл Формула иодида основания Милона – 2 балла Уравнение качественной реакции – 2 балла	5 баллов
	ИТОГО:	20 баллов

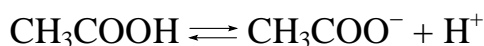
Задача 10-4 (Ильин М. А.)

1. Наиболее часто используемым консервантом, которые наши мамы и бабушки добавляют каждый раз при засолке или мариновании, является уксусная кислота. К этому же выводу можно прийти, если проанализировать схему получения консерванта **I** из ацетилена, приведенную в условии задачи. При гидратации ацетилена в присутствии солей ртути (реакция Кучерова) образуется ацетальдегид (**A**), который затем при каталитическом окислении кислородом превращается в **уксусную кислоту** (консервант **I**).



2. а) В 1 чайной ложке содержится 5 мл (или 5 г, принимая плотность 1,0 г/см³) 70%-го раствора уксусной кислоты (т. н. "уксусная эссенция"), т. е. в пересчете на чистую уксусную кислоту $5 \cdot 0,7 = 3,5$ г или $5,8 \cdot 10^{-2}$ моля. Поскольку объем маринада составляет 1 л (добавка в 5 мл не влияет на оценку концентрации), $\text{C}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 5,8 \cdot 10^{-2}$ М.

б) Уксусная кислота в водном растворе является слабым электролитом, поэтому для нахождения концентрации частиц H^+ необходимо воспользоваться выражением для константы кислотной диссоциации (K_a).

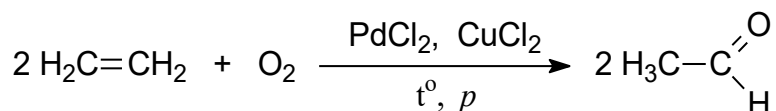


Пусть равновесные концентрации $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ и $[\text{H}^+]$ будут равны x моль/л, тогда равновесная концентрация $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ равна $(5,8 \cdot 10^{-2} - x)$ моль/л. Подставляя эти значения в выражение для K_a и решая квадратное уравнение, получаем:

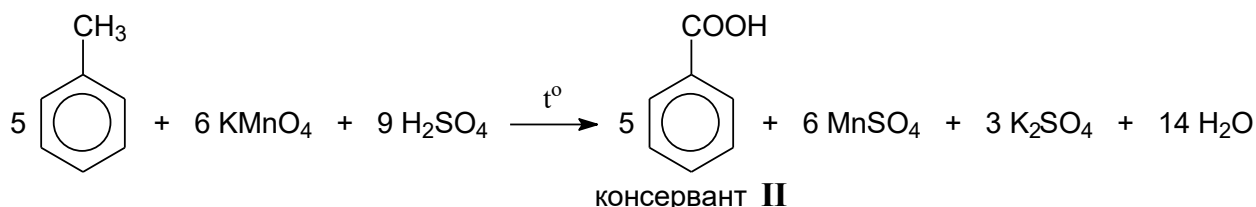
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{5,8 \cdot 10^{-2} - x} \approx \frac{x^2}{5,8 \cdot 10^{-2}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \Rightarrow x = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ М.}$$

Таким образом, $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 3$.

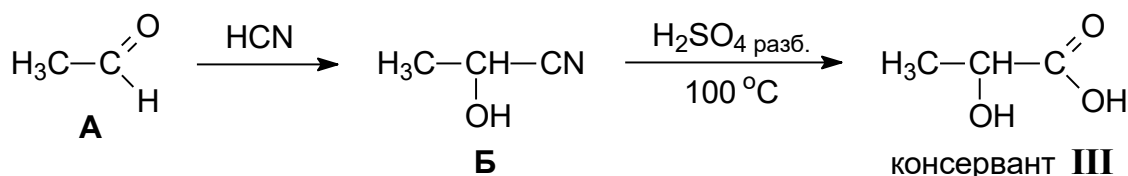
3. В качестве катализатора при проведении Вакер-процесса используется раствор, содержащий хлориды палладия и меди – **$\text{PdCl}_2 + \text{CuCl}_2$** . (Указание других солей меди и палладия, например, бромидов или ацетатов, также принимается как правильный ответ). Суммарное уравнение реакции можно записать следующим образом.



4. При кипячении толуола с водным раствором перманганата калия в присутствии избытка разбавленной серной кислоты образуется **бензойная кислота** (консервант II).



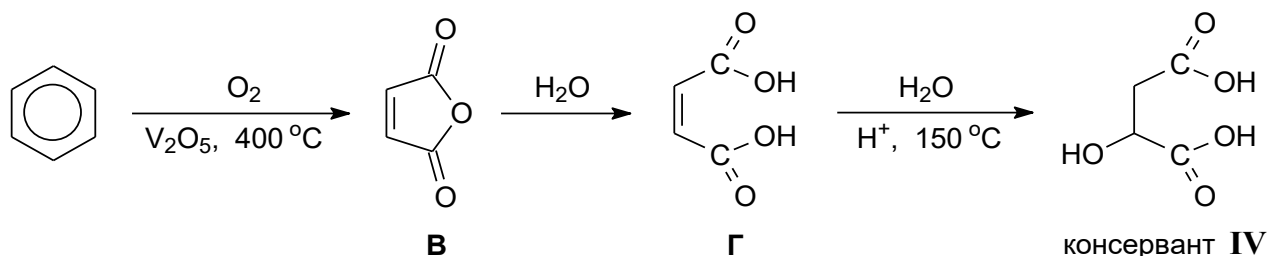
5. При взаимодействии ацетальдегида (А) с циановодородом происходит реакция нуклеофильного присоединения, в результате чего получается циангидрин (Б). Последующий гидролиз в кислой среде приводит к образованию оксикислоты (консервант **III**) – **молочной кислоты**.



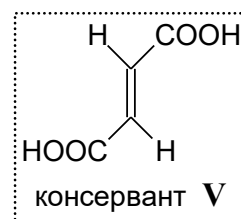
6. Уравнение реакции молочнокислого брожения глюкозы:



7. При окислении бензола кислородом в присутствии оксида ванадия (V) образуется малеиновый ангидрид (В), который при взаимодействии с водой превращается в малеиновую кислоту (Г). Малеиновая кислота как непредельное соединение в кислой среде гидратируется, в результате чего получается оксикислота (консервант IV) – **яблочная кислота**.



8. Малеиновая кислота является цис-бутендиовой кислотой. В водном растворе под действием света в присутствии каталитического количества минеральных кислот



*ВсОШ по химии, Региональный этап
2016–2017 учебный год
Решения задач теоретического тура*

она изомеризуется в соответствующий транс-изомер (консервант **V**) – фумаровую кислоту, структурная формула которой приведена справа.

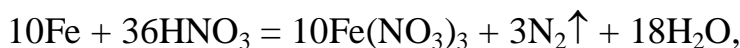
Система оценивания:

Элементы решения	Оценка
1. Структурные формулы соединений A и I по 1 баллу Название I – 1 балл	3 балла
2. Оценка: а) молярной концентрации I – 1 балл б) pH маринада – 2 балла	3 балла
3. Суммарное уравнение реакции Вакер-процесса – 1 балл Указание катализатора – 1 балл	2 балла
4. Структурная формула соединения II – 1 балл Название II – 1 балл Уравнение реакции окисления толуола – 1 балл. Если отсутствуют коэффициенты в уравнении реакции, но указаны <u>все</u> реагенты и продукты – 0,5 балла. Если нет коэффициентов и/или указаны не все вещества-участники реакции – 0 баллов.	3 балла
5. Структурные формулы соединений B и III по 1 баллу Тривиальное название III – 1 балл если приведено номенклатурное (IUPAC) название, оно оценивается в 0,5 балла	3 балла
6. Уравнение реакции молочнокислого брожения глюкозы	1 балл
7. Структурные формулы соединений B , Г и IV по 1 баллу Тривиальное название IV – 1 балл если приведено номенклатурное (IUPAC) название, оно оценивается в 0,5 балла	4 балла

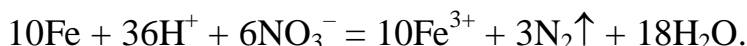
8. Структурная формула соединения V (транс-изомер)	1 балл
ИТОГО: 20 баллов	

Задача 10-5 (Еремин В. В.)

Газ легче воздуха – азот, N₂. Уравнение реакции:



в ионной форме:



Теплоту реакции рассчитываем по ионному уравнению:

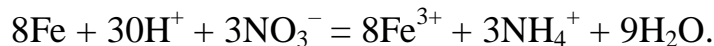
$$Q_1 = 10 \cdot 48.5 + 3 \cdot 0 + 18 \cdot 286 - 10 \cdot 0 - 36 \cdot 0 - 6 \cdot 205 = 4403 \text{ кДж}.$$

На 1 моль Fe приходится 440.3 кДж, что не совпадает с данными задачи.

Следовательно, протекала и другая реакция – уже без выделения газа:



в ионной форме:



Теплоту этой реакции также рассчитываем по ионному уравнению:

$$Q_2 = 8 \cdot 48.5 + 3 \cdot 132.5 + 9 \cdot 286 - 8 \cdot 0 - 30 \cdot 0 - 3 \cdot 205 = 2744.5 \text{ кДж},$$

что соответствует 343.1 кДж/моль Fe.

Пусть в первую реакцию вступит x моль Fe, тогда во вторую – $(1-x)$ моль.

Теплоты параллельно протекающих реакций складываются:

$$382.0 = 440.3x + 343.1 \cdot (1-x)$$

$$x = 0.4$$

$$v(\text{N}_2) = 0.4 \cdot 3 / 10 = 0.12 \text{ моль}, V(\text{N}_2) = 0.12 \cdot 22.4 = 2.69 \text{ л}.$$

Во вторую реакцию вступит 0.6 моль Fe.

$$v(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 0.6 \cdot 3 / 8 = 0.225 \text{ моль}.$$

$$v_{\text{общ}}(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = v(\text{Fe}) = 1 \text{ моль}$$

*ВсОШ по химии, Региональный этап
2016–2017 учебный год
Решения задач теоретического тура*

Система оценивания:

	Элементы решения	Оценка
1.	Газ N_2	1 балл
	Уравнение реакции с образованием N_2 , молекулярное (0.5 балла – если неверные коэффициенты, но правильные продукты).	1 балл
	Уравнение реакции с образованием N_2 , ионное (1 балл, если неверные коэффициенты, но верные продукты, 2 балла, если соответствует молекулярному уравнению, пусть даже с неверными коэффициентами).	2 балла
	Теплота реакции с образованием N_2 (0 баллов, если неверный расчёт или расчёт по молекулярному уравнению, но 3 балла, если правильный расчёт по неверному ионному уравнению).	3 балла
	Идея реакции с образованием NH_4NO_3	1 балл
	Ур-ние реакции с обр-ем NH_4NO_3 , молекулярное (0.5 балла, если неверные коэффициенты, но верные продукты).	1 балл
	Ур-ние реакции с образованием NH_4NO_3 , ионное (1 балл, если неверные коэффициенты, но правильные продукты, 2 балла, если соответствует молекулярному уравнению, пусть даже с неверными коэффициентами).	2 балла
	Теплота реакции с образованием NH_4NO_3 (0 баллов, если неверный расчёт или расчёт по молекулярному уравнению, но 3 балла, если правильный расчёт по неверному ионному уравнению).	3 балла
	Составление уравнения для теплоты и определение количества Fe в каждой реакции.	3 балла

*ВсОШ по химии, Региональный этап
2016–2017 учебный год
Решения задач теоретического тура*

	Объём N ₂	1 балл
	Количества солей (по 1 баллу за каждую соль)	2 балла
	ИТОГО:	20 баллов

Одиннадцатый класс

Задача 11-1 (Долженко В. Д.)

1. Судя по описанию металла – это хром, который входит в состав нержавеющей сталей. Хромирование используется для придания различным изделиям блеска и коррозионной устойчивости. Кроме того, для хрома наиболее устойчивы степени окисления +3 и +6.

При взаимодействии с хлором, образуется **В** – безводный хлорид хрома (III) CrCl_3 . Подтвердим это расчетами: $\% \text{Cr} = 52/158,5 = 32,81 \%$, что совпадает с условием задачи. При растворении порошка металла в соляной кислоте без доступа воздуха образуется **С** – хлорид хрома (II) CrCl_2 . Добавление избытка насыщенного раствора ацетата натрия приводит к осаждению ацетата хрома (II).

$$M_D = \frac{51.996 \text{ г/моль}}{0.2755} = 188.733 \text{ г/моль},$$

если вычесть молярную массу хрома и ацетат-иона

$$\begin{aligned} M_D - M_{\text{CH}_3\text{COO}^-} - M_{\text{Cr}} &= \\ &= 188.733 \text{ г/моль} - 59.284 \text{ г/моль} - 51.996 \text{ г/моль} = 18.17 \text{ г/моль} \end{aligned}$$

что соответствует одной молекуле воды.

В вопросе **4** требуется указать кратность связи А–А, что наводит на мысль о димерном строении ацетата хрома: $[\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$.

При окислении кислородом хром (II) окисляется до хрома (III) при упаривании водного раствора образуется хлорид хрома (III). При хлорировании и из раствора образуются различные вещества, что позволяет предполагать образование кристаллогидрата хлорида хрома (III).

$$M_E = \frac{51.996 \text{ г/моль}}{0.1944} = 267.47 \text{ г/моль}$$

если вычесть молярную массу хлорида хрома (III)

$$M_E - M_{CrCl_3} = 267.47 \text{ г/моль} - 158.36 \text{ г/моль} = 109.11 \text{ г/моль},$$

что соответствует 6 молекулам воды: $CrCl_3 \cdot 6H_2O$

При действии на раствор хлорида хрома(III) раствора карбоната натрия образуется гидроксид хрома (III) $Cr(OH)_3$. При разложении гидроксида и при окислении металла образуется оксид хрома (III) Cr_2O_3 . Растворение оксида хрома в расплаве щелочи приводит к образованию хромита (III) калия.

$$M_H = \frac{51.996 \text{ г/моль}}{0.4224} = 123.10 \text{ г/моль}, \text{ что отвечает формуле } KCrO_2.$$

Сплавление со щелочью в присутствии окислителя приводит к образованию хромата (VI) калия.

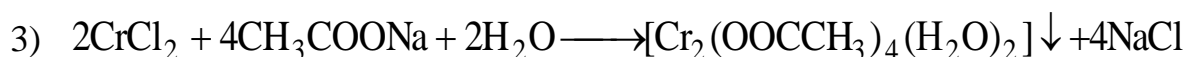
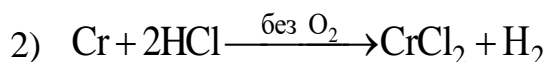
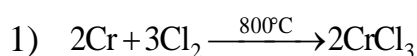
$$M_I = \frac{51.996 \text{ г/моль}}{0.2678} = 194.16 \text{ г/моль}, \text{ что отвечает формуле } K_2CrO_4.$$

$$M_J = \frac{51.996 \text{ г/моль}}{0.2229} = 233.27 \text{ г/моль}, \text{ что отвечает формуле } K_3CrO_4.$$

ИТОГО:

A	B	C	D	E
Cr	$CrCl_3$	$CrCl_2$	$[Cr_2(O_2CCH_3)_4(H_2O)_2]$	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$
F	G	H	I	J
$Cr(OH)_3$	Cr_2O_3	$KCrO_2$	K_2CrO_4	K_3CrO_4

2. Уравнения реакций:



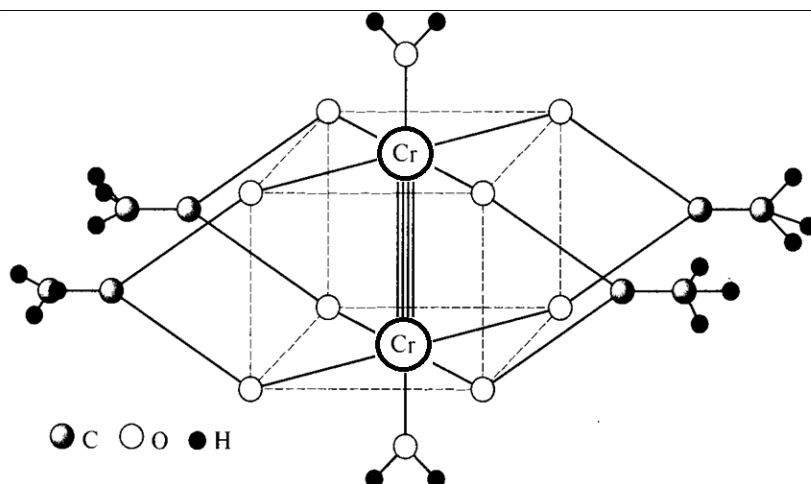
- 4) $4\text{CrCl}_2 + \text{O}_2 + 4\text{HCl} \longrightarrow 4\text{CrCl}_{3\text{p-p}} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 5) $2\text{CrCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 6\text{NaCl} + 3\text{CO}_2$
- 6) $2\text{Cr} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{400^\circ\text{C}} \text{Cr}_2\text{O}_3$
- 7) $2\text{Cr}(\text{OH})_3 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 8) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{KOH} \xrightarrow{300^\circ\text{C}} 2\text{KCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 9) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{KOH} + \text{KClO}_3 \xrightarrow{300^\circ\text{C}} 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 10) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{KOH} \xrightarrow{850^\circ\text{C}} 2\text{K}_3\text{CrO}_4 + 2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$

3. Безводный хлорид и гидрат хлорида имеют различное строение, что влияет на свойства, в том числе на цвет.

Цвет связан с поглощением веществами света с определенными длинами волн. Энергия поглощённого света расходуется на переход электронов на выше лежащие орбитали, поэтому различия в цвете должны быть связаны с различиями в электронной структуре соединений, которые вызваны различиями в строении вещества. В безводном хлориде ион хрома находится в окружении хлорид-ионов, а в кристаллогидрате в окружении катиона хрома присутствует еще и молекулы воды, это влияет на электронную структуру *d*-орбиталей хрома, что в свою очередь приводит к изменению окраски.

4. В формуле $[\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ содержится 10 атомов кислорода, способных образовать связи с катионом хрома, т. е. на каждый ион хрома приходится по 5 атомов кислорода: 4 атома кислорода карбоксильных групп и атом кислорода молекулы воды. Координационное число дополняется до 6 другим ионом хрома.

Это хорошо иллюстрируется структурной формулой $[\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, которая имеет вид китайского фонарика (школьникам не требуется рисовать эту формулу):



Кратность связи можно определить, используя правило Сиджвика, или правило 18-электронов. Наиболее устойчивы завершенные электронные оболочки. Ион хрома (2+) содержит 4 электрона, связи в координационных соединениях образуются по донорно-акцепторному механизму, т. е. каждый атом кислорода, находящийся в окружении иона хрома, предоставляет по 2 электрона (4 кислорода ацетатных групп, 1 кислород молекулы воды). Получается $4e + 2e \cdot 5 = 14e$, т. е. для завершения 18-электронной оболочки не хватает 4 электрона, которые можно взять у соседнего иона хрома по обменному механизму, т. е. с образование связи. Так как в образовании связи между ионами хрома участвует 4 пары электронов, кратность этой связи равна четырем.

Система оценивания:

	Элементы решения	Оценка
1	Вещества A – J по 0.5 балла	5 баллов
	Расчет состава B, D, E, H, I, J по 0.5 балла	3 балла
2	Уравнения реакций по 1 баллу.	10 баллов
3	указание связи окраски и строения – 0.5 балла, упоминание о влиянии электронного строения на цвет –	1 балл

*ВсОШ по химии, Региональный этап
2016–2017 учебный год
Решения задач теоретического тура*

	0.5 балла.	
4	кратность связи – 1 балл.	1 балл
	ИТОГО:	20 баллов

Задача 11-2 (Бушков Н. С.)

1. Известность **X** с древних времён, использование его соединений в качестве пигментов, ядовитость, инертность к серной кислоте – всё это говорит нам о том, что **X** – свинец. К тому, что **X** – свинец, можно прийти расчетным путем. Соединение **E**, очевидно, иодид искомого элемента XI_n , где n – степень окисления металла в иодиде. Тогда $\omega(X) = M_r(X)/M_r(XI_n)$. Подставляя известные величины, получим $0,449 = M_r(X)/(M_r(X) + 127n)$. Отсюда $M_r(X) = 103,5n$. Перебирая $n = 1, 2, 3$, получаем единственный разумный ответ $M_r(X) = 207$ г/моль, т. е. **X** – свинец. Тогда продукт растворения свинца в азотной кислоте **A** – нитрат свинца(II). При действии щёлочи образуется гидроксид свинца (II) **B**. Как известно, хлорид свинца имеет белый цвет и плохо растворим в холодной воде, но хорошо растворяется при нагревании в растворе соляной кислоты с образованием комплексного хлорида $H_2[PbCl_4]$, поэтому можно сделать вывод, что **C** – соляная кислота, а **D** – хлорид свинца(II), **E** – тетрахлорплюмбат(II) водорода. Бинарное соединение свинца, которое можно получить по указанной процедуре в виде золотистых чешуек – это PbI_2 , т. е. **F** – иодид свинца(II) (широко известный опыт «золотой дождь»).

Предположив состав основного карбоната свинца в виде $Pb(OH)_{2-2x}(CO_3)_x$ и подставив массовую долю свинца в **G**, получим уравнение $0,815 = 207/(207 + 60x + 17(2 - 2x))$. Отсюда $x = 0,5$, и формула основного карбоната **G** – $[Pb(OH)]_2CO_3$. Известно, что хромат свинца используется в качестве жёлтой краски, растворяется в азотной кислоте, а в минерале крокоите, также имеющем состав $PbCrO_4$, встречающемся на Урале, и был впервые открыт хром. Поэтому можно сделать вывод, что **I** – хромат свинца. Тогда **H**, скорее всего, хромат

какого-либо щелочного металла. Более того, гипотеза о хромате подтверждается упомянутым в задаче переходом желтого (CrO_4^{2-}) цвета раствора в оранжевый ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) при подкислении. Предположив формулу **Н** как M_2CrO_4 (только хроматы щелочных металлов растворимы в воде) и используя данные по массовой доле хрома, получаем уравнение $0,268 = 52/(52 + 64 + 2M_r(\text{M}))$. Отсюда $M_r(\text{M}) = 39$ г/моль, следовательно **Н** – это хромат калия.

Из бинарных соединений свинца тёмную окраску имеет его сульфид, который действительно встречается в природе в виде серо-чёрного минерала с металлическим блеском (галенита), который является одним из основных промышленных минералов свинца, поэтому **Ж** – PbS . Массовая доля свинца в этом соединении совпадает с приведенным в условии задачи $\omega(\text{Pb}) = 207/(207+32) = 0,866$. Его образование происходит при действии следовых количеств соединений серы, содержащихся в воздухе (аналогичная картина с потемнением в присутствии следов соединений серы в воздухе наблюдается у серебра). Как указано в тексте задачи, сульфид свинца имеет очень низкую растворимость, поэтому реакция перехода из **Ж** в **К** относится к окислительно-восстановительным. Белый цвет, нерастворимость в воде и кислотах, растворимость в щелочах, а также то, что в качестве исходного вещества был сульфид свинца говорит о том, что **К** – сульфат свинца.

Используя данные о содержании хлора в хлористом алкиле, получаем данные о молярной массе органического радикала **Р**: $0,55 = 35,5/(35,5 + M_r(\text{R}))$, откуда $M_r(\text{R}) = 30$ г/моль. Это соответствует формуле $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (этил хлорид). При синтезе **Л** натрий используется для связывания хлора, значит **Л** есть соединения свинца и этила(ов). Для соединения **Л** получаем молярную массу $M_r(\text{Л}) = 207/0,641 = 323$ г/моль на один атом свинца, что соответствует свинцу и четырём этильным группам, откуда **Л** – тетраэтилсвинец, который действительно получают реакцией натрий-свинцового сплава с этил хлоридом.

Таким образом,

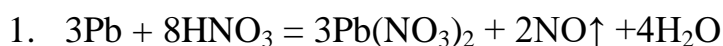
A – Pb(NO ₃) ₂	E – H ₂ [PbCl ₄]	I – PbCrO ₄
B – Pb(OH) ₂	F – PbI ₂	J – PbS
C – HCl	G – Pb ₂ (OH) ₂ CO ₃ или [Pb(OH)] ₂ CO ₃	K – PbSO ₄
D – PbCl ₂	H – K ₂ CrO ₄	L – Pb(C ₂ H ₅) ₄

Элементы:

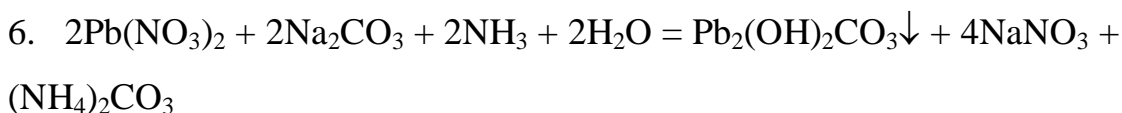
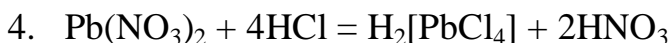
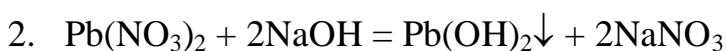
X – Pb	Y – Cr	Z – S
---------------	---------------	--------------

«алкил хлорид» – C₂H₅Cl

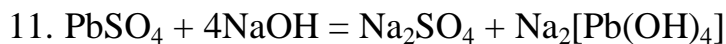
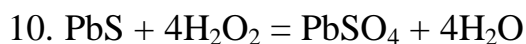
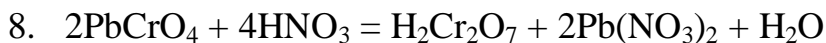
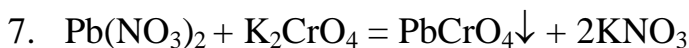
Уравнения реакций:



(принимаются варианты реакций растворения свинца в азотной кислоте с образованием N₂O или N₂)



(принимаются любые другие разумные варианты написания уравнения образования гидроксокарбоната свинца)



2. Гидроксид свинца растворяется в избытке щёлочи – является амфотерным соединением, однако не реагирует с водным раствором аммиака, т. к. свинец не склонен образовывать аммиачные комплексы



3. Свинец находится в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода ($E^\circ = -0.126 \text{ В}$), то есть формально должен растворяться в сильных кислотах с выделением водорода. Однако в реальности этого не происходит. Растворение идет (замедляясь) до тех пор, пока поверхность металла полностью не покроется нерастворимой плёнкой сульфата свинца, после чего пропадает контакт между Pb и H_2SO_4 , и растворение прекращается. На практике плёнка сульфата образуется быстро, и визуально признаки реакции между Pb и H_2SO_4 не наблюдаются.

4. В основном сера содержится в белках (аминокислоты цистеин, метионин).

5. Тетраэтилсвинец – это металлоорганическое соединение, т. е. атом свинца в нем связан с четырьмя атомами углерода – с каждым одной ковалентной связью. Поскольку углерод более электроотрицателен, чем свинец, то последний имеет положительную степень окисления. Учитывая, что на образование каждой из четырех связей с углеродами свинец отдает по одному электрону, степень окисления свинца +4.

Система оценивания:

	Элементы решения	Оценка
1.	12 соединений A–L по 0.5 балла – 6 баллов, элементы X–Z по 0,5 балла – 1,5 балла, «алкил хлорид» – 0,5 балла, 12 уравнений реакций по 0,5 балла – 6 баллов.	14 баллов
2.	Утверждение, что $\text{Pb}(\text{OH})_2$ не реагирует с NH_3 – 0,5 балла уравнение реакции $\text{Pb}(\text{OH})_2$ с NaOH – 0,5 балла.	1 балл

*ВсОШ по химии, Региональный этап
2016–2017 учебный год
Решения задач теоретического тура*

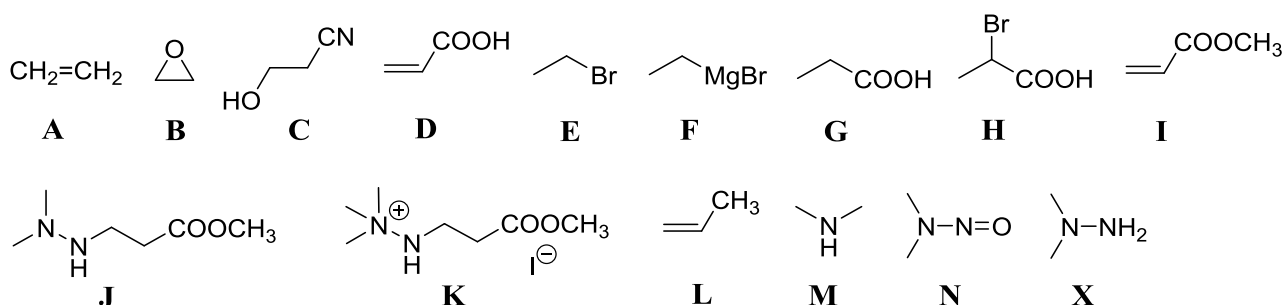
3.	Утверждение, что Pb находится левее водорода – 0,5 балла; указание пассивации как причины отсутствия (или остановки) реакции – 1 балл; утверждение, что пассивацию обуславливает сульфат свинца – 0,5 балла.	2 балла
4.	Упоминание белков или аминокислот	1 балл
5.	Правильная степень окисления свинца в PbEt_4 : с обоснованием – 2 балла; без обоснования – 1 балл.	2 баллов
	ИТОГО:	20 баллов

Задача 11-3 (Зима А. М.)

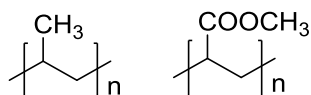
1. Определение искомых соединений в схеме удобнее всего начать с вещества **A**. Поскольку в условии задачи сказано, что это вещество реагирует с HBr и надкислотой, то, скорее всего, речь идет о соединении с кратной связью. Простейшими представителями этих классов являются этилен и ацетилен. Возможность получения из **A** в одну стадию полимера, который широко распространён в повседневной жизни и следующие стадии цепочки превращений говорят о том, что **A** – этилен. Очевидно, его ближайший гомолог **L** – пропен. При взаимодействии этилена с надбензойной кислотой образуется эпексид **B** (реакция Прилежаева), который широко используется в промышленности для получения этиленгликолей. Под действием HCN трехчленный цикл раскрывается с образованием продукта 3-гидроксипропионитрила **C**, который после кислотного гидролиза и отщепления молекулы воды превращается в акриловую кислоту **D**. Действительно, **D** получают также каталитическим окислением пропена. Можно представить два направления окисления – по связи $\text{C}=\text{C}$ и по метильной группе. То, что **D** содержит двойную связь $\text{C}=\text{C}$, следует, в том числе, из указанного в условии факта, что **D** и **I** используются в качестве мономеров. Кроме того, правильность

установленной структуры **D** можно подтвердить анализом второй части цепочки. Электрофильное присоединение HBr к этилену приводит к получению бромэтана **E**. Металлический магний в сухом диэтиловом эфире применяется для синтеза из алкилгалогенида реактива Гриньяра, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ (**F**). Его реакция с CO_2 с последующим подкислением приводит к получению из **F** пропионовой кислоты **G**. На следующей стадии **G** взаимодействует с бромом и красным фосфором с образованием соединения **H**, содержащего 23.5 % углерода. Считая, что **H**, как и **G**, содержит три атома углерода (реагенты углерода не содержат), получаем $M(\text{H}) = 3 \cdot 12 / 0.235 = 153$ г/моль, что соответствует брутто-формуле соединения **H** $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}$. Таким образом, в ходе этой реакции произошло замещение атома водорода в пропионовой кислоте на атом брома (реакция Гелля–Фольгарда–Зелинского). При действии основания **H** отщепляет HBr с образованием акриловой кислоты **D**, то есть бром соединён с атомом углерода. Терминальная метильная группа проявляет все свойства насыщенного алкильного фрагмента, то есть не склонна реагировать в указанных условиях. Напротив, фрагмент $\text{CH}_2\text{—C(O)}$ может превращаться в таутомерную енольную форму, которая и вступает в реакцию с бромом, то есть реакция идёт по α -положению пропионовой кислоты. Метилирование **D** диазометаном даёт метиловый эфир акриловой кислоты **I**. Для определения продуктов следующих превращений необходимо установить структуру **X**, а значит и структуры **M** и **N**. Про соединение **M** известно, что оно является продуктом крупнотоннажного органического синтеза. Его молекулярная масса $M(\text{M}) = n \cdot 14 / 0.311 = 45n$ г/моль, где n – число атомов азота в молекуле. При $n = 1$ получаем разумный вариант $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$, что может соответствовать диметиламину или этиламину. Однозначное отнесение структуры **M** к диметиламину следует из формулы конечного продукта **Z**. Кроме того, первичные алифатические амины при действии HNO_2 образуют нестабильные соли диазония, которые легко теряют азот. Напротив, содержание азота в **X**

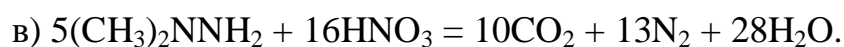
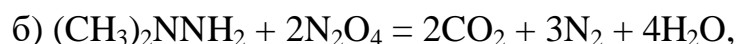
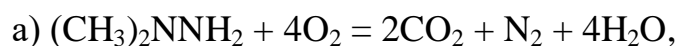
больше, чем в **М**. $M(X) = n \cdot 14 / 0.4667 = 30n$ г/моль. Здесь разумный ответ получается при $n = 2$ ($C_2H_8N_2$). В реакции диметиламина с HNO_2 образуется *N*-нитрозоамин **N**, восстановление которого приводит к получению 1,1-диметилгидразина **X**. Данное вещество является компонентом ракетного топлива и называется «гептил» (такое название было предложено когда-то в целях конспирации). Сопряженное присоединение 1,1-диметилгидразина к акриловой кислоте дает продукт **J**. Однако, для решения задачи совсем не обязательно знать, как присоединяются амины к ненасыщенным кислотам. Формулу **J** также можно установить из известной структуры мельдония. Судя по тому, что брутто-формулы **J** и **Z** совпадают, логично предположить, что на двух следующих стадиях происходит метилирование третичного атома азота и гидролиз сложноэфирной группы. В таком случае вещество **K** представляет собой соль. Структуры установленных соединений приведены ниже:



2. Из соединения **L** в одну стадию получается полипропилен, а из **I** – полиметилакрилат.



3. Уравнения реакций:



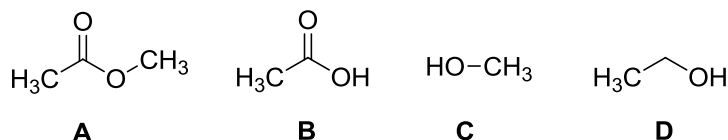
Система оценивания:

	Элементы решения	Оценка
--	------------------	--------

1.	Структурные формулы соединений A–N и X по 1 баллу (Структурная формула K без указания аниона – 0.5 балла)	15 баллов
2.	Формулы двух полимеров по 1 баллу	2 балла
3.	Уравнения реакций по 1 баллу	3 балла
	ИТОГО:	20 баллов

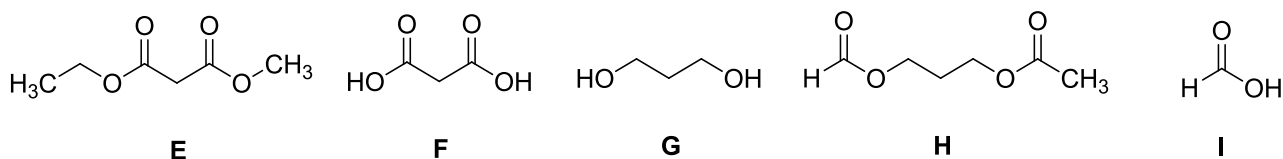
Задача 11-4 (Трушков И. В.)

Сложный эфир **A** содержит два типа атомов водорода в соотношении 1 : 1 и три типа атомов углерода. Единственным возможным вариантом является метилацетат. Гидролиз его даёт метанол и уксусную кислоту. При восстановлении **A** образуются два спирта. Один из них – метанол, другой – этанол. Поскольку метанол является продуктом обеих реакций, это – вещество **C**. Тогда **B** – уксусная кислота, а **D** – этанол.

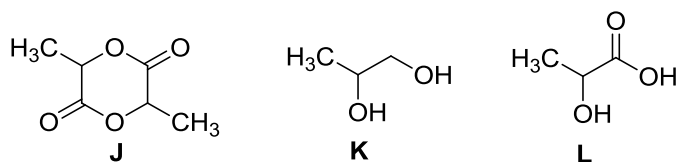


При гидролизе сложного эфира **E** образуются метанол, этанол и соединение **F** в соотношении 1 : 1 : 1. Можно сделать вывод, что это смешанный метиловый этиловый эфир двухосновной кислоты. При нагревании образуются те же спирты, уксусная кислота и выделяется газ. Логично предположить, что этот газ – CO₂, элиминирование которого из **F** приводит к образованию уксусной кислоты. Отсюда понятно, что двухосновная кислота **F** содержит две карбоксильные группы, связанные с одной и той же группой CH₂. Это малоновая кислота, а вещество **E** – её смешанный эфир. Его восстановление даёт метанол, этанол и 1,3-пропандиол (**G**). Эти же соединения могут образоваться из сложного эфира **H** только в том случае, если это эфир диола **G** и двух кислот, уксусной (**B**) и ещё одной, восстановление эфира которой приводит к метанолу (**C**). Значит, **I** – муравьиная кислота.

*ВсОШ по химии, Региональный этап
2016–2017 учебный год
Решения задач теоретического тура*



При гидролизе соединения **J** образуется единственный продукт **L**. Это возможно только в том случае, если **L** содержит и кислотную, и спиртовую функции, которые образуют сложный эфир при взаимодействии друг с другом. То есть, **L** – гидроксикислота. Вывод о ее структуре можно сделать из приведённых данных, что при восстановлении **J** образуется единственное соединение **K**, изомерное **G**, то есть имеющее молекулярную формулу $C_3H_8O_2$. С учетом метода его образования из сложного эфира, это тоже диол. Единственный возможный вариант структуры **K** – 1,2-пропандиол. Тогда **L** – молочная кислота, а сложный эфир **J** образуется из двух молекул **L** в результате взаимодействия спиртовой группы одной молекулы **L** с кислотной группой другой, и наоборот. Это симметричная молекула, поскольку содержит только 3 типа атомов С и два типа атомов Н.



Система оценивания:

	Элементы решения	Оценка
1.	Структурные формулы соединений A–D – по 1 баллу	4 балла
2.	Структурные формулы соединений E–L – по 2 балла	16 баллов
	ИТОГО:	20 баллов

Задача 11-5 (Курамыин Б.К.)

1. а) В метане (CH_4) существует 5 изотопологов вида $^{12}CH_nD_{4-n}$, и ещё пять – для ^{13}C . Всего, таким образом, **10 изотопологов**.

б) Подсчёт в случае этилена ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) немного сложнее. Различных брутто-формул вида $^{12}\text{C}_2\text{H}_n\text{D}_{4-n}$ существует 5. Разберём их.

Для каждой из них имеем изотопологи по атомам углерода: $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$, $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$, $^{12}\text{C}-^{13}\text{C}$, то есть без учёта дополнительных факторов всего $5 \cdot 3 = 15$ изотопологов.

Однако есть дополнительные факторы:

1) в случае $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ (по нашему простейшему подсчёту – всего три молекулы) существуют структурные изомеры $\text{HDC}=\text{CDH}$ и $\text{H}_2\text{C}=\text{CD}_2$, а потому число изомеров удваивается: к 15 необходимо прибавить ещё 3, т. е. $15 + 3 = 18$.

2) цис-транс-изомерия в случае $\text{HDC}=\text{CDH}$: таких молекул без учёта геометрической изомерии 3 (по числу различных сочетаний изотопов углерода), добавляется ещё столько же с учётом этого обстоятельства, т. е. $18 + 3 = 21$.

3) в несимметричных молекулах $\text{H}_2\text{C}=\text{CD}_2$, $\text{HDC}=\text{CD}_2$ и $\text{HDC}=\text{CH}_2$ в случае различных изотопов углерода перестановка атомов углерода ^{12}C и ^{13}C даёт новые изомеры (из-за несимметричности структур), а потому прибавляется ещё 3 изотополога. Итого: $21 + 3 = \mathbf{24}$ изотополога.

2. Наименьшее значение относительной молекулярной массы C_4H_{10} – в случае $^{12}\text{C}_4\text{H}_{10}$, $M_{\min} = 58$. Наибольшее значение молекулярной массы – у $^{13}\text{C}_4\text{H}_{10}$, $M_{\max} = 72$. Молекулярная масса может принимать все значения между 58 и 72, так как массы изотопов, входящих в состав бутана, отличаются между собой на единицу. Всего получается $72 - 58 + 1 = \mathbf{15}$ разных значений молекулярной массы.

3. По условию, реакция идёт в сторону образования продукта при высоких температурах и в сторону образования реагентов при низких температурах.

Проанализируем различные случаи соотношений между знаками $\Delta_r H$ и $\Delta_r S$ прямой реакции: найдём интервалы температур, при которых $\Delta_r G < 0$, то есть реакция идёт вправо.

1) $\Delta_r H > 0$, $\Delta_r S > 0$. В этом случае $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S < 0$ при $\Delta_r H < T\Delta_r S$, то есть $T > T_0 = \Delta_r H / \Delta_r S$. При $T > T_0$ реакция идёт вправо, при $T < T_0$ – влево.

2) $\Delta_r H > 0$, $\Delta_r S < 0$. В этом случае $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S < 0$ при $\Delta_r H < T\Delta_r S$, то есть $T < T_0 = \Delta_r H / \Delta_r S < 0$. Реакция в этом случае может идти только при несуществующих отрицательных абсолютных температурах (то есть реакция не идёт ни при какой температуре).

3) $\Delta_r H < 0$, $\Delta_r S > 0$. В этом случае $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S < 0$ при $\Delta_r H < T\Delta_r S$, то есть $T > T_0 = \Delta_r H / \Delta_r S < 0$. Реакция идёт вправо при любых температурах.

4) $\Delta_r H < 0$, $\Delta_r S < 0$. В этом случае $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S < 0$ при $\Delta_r H < T\Delta_r S$, то есть $T < T_0 = \Delta_r H / \Delta_r S$. При $T > T_0$ реакция идёт влево, при $T < T_0$ – вправо.

Как видим, условию задачи отвечает только случай (1), значит $\Delta_r H > 0$, $\Delta_r S > 0$.

4. Реакция идёт без изменения числа молей в газовой фазе, значит при постоянном давлении не изменится и объём газов. Поскольку общая масса веществ в сосуде постоянна, то и плотность также не изменится вне зависимости от степени превращения продуктов в реагенты. Поэтому по изменению плотности за ходом этой реакции следить не удаётся.

5. Общее количество газов:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{2.785 \cdot 10^5 \cdot 2.00 \cdot 10^{-3}}{8.314 \cdot 670} = 0.1 \text{ моль}.$$

Средняя молярная масса смеси:

$$M = \frac{m}{n} = \frac{\rho V}{n} = \frac{0.161 \cdot 2}{0.1} = 3.22 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = \frac{n(\text{H}_2) \cdot 2 + (0.1 - n(\text{H}_2)) \cdot 4}{0.1}.$$

Решив полученное уравнение, находим

$$n(\text{H}_2) = 0.039 \text{ моль}, n(\text{D}_2) = 0.10 - 0.039 = 0.061 \text{ моль}.$$

6. Если количества H_2 и D_2 уменьшились на x моль, то равновесная смесь содержит $(0.039 - x)$ моль H_2 , $(0.061 - x)$ моль D_2 и $2x$ моль HD . Запишем выражение для константы равновесия:

*ВсОШ по химии, Региональный этап
2016–2017 учебный год
Решения задач теоретического тура*

$$K = \frac{p_{\text{HD}}^2}{p_{\text{H}_2} p_{\text{D}_2}} = \frac{n_{\text{HD}}^2}{n_{\text{H}_2} n_{\text{D}_2}} = \frac{4x^2}{(0.039 - x)(0.061 - x)} = 3.78,$$

откуда $x = 0.0235$ моль. Тогда состав равновесной смеси:

$n(\text{HD}) = 2 \cdot 0.0235 = \mathbf{0.0470}$ моль,

$n(\text{H}_2) = 0.039 - 0.0235 = \mathbf{0.0155}$ моль,

$n(\text{D}_2) = 0.061 - 0.0235 = \mathbf{0.0375}$ моль.

Система оценивания:

	Элементы решения	Оценка
1.	а) 1,5 балла б) верное значение количества изотопологов – 3 балла. Расчёт без учёта одного дополнительного фактора из трёх (ответ 21) – 2 балла Расчёт без учёта двух дополнительных факторов из трёх (ответ 18) – 1 балл Расчёт без учёта дополнительных факторов – 0 баллов	4,5 балла
2.	Верное число значений молекулярной массы	2 балла
3.	Верные знаки $\Delta_r H > 0$, $\Delta_r S > 0$ (если верен только 1 знак из двух – 0 баллов)	2 балла
4.	Верное объяснение	1,5 балла
5.	Верные значения количеств водорода и дейтерия – по 2 балла (допустимая погрешность численных значений – 3 %)	4 балла
6.	Количество вещества каждого из компонентов – по 2 балла (за верный расчёт, произведённый исходя из неверно сделанного п. 5, ставится полный балл)	6 баллов
	ИТОГО:	20 баллов

Решения задач экспериментального тура

Девятый класс (Саморукова О. Л.)

Таблица 1

№ пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8
вещество	MgSO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃	Pb(NO ₃) ₂	Na ₂ S	NaOH	KI	MnSO ₄	HCl
MgSO ₄		-	↓бел.	↓бел.	↓бел.	-	-	-
Al ₂ (SO ₄) ₃	-		↓бел. Р-ся в NaOH	↓бел. Р-ся в NaOH; ↑ с характ. запахом	↓бел. Р-ся в изб. NaOH	-	-	-
Pb(NO ₃) ₂	↓бел.	↓бел. Р-ся в NaOH		↓черн.	↓бел. Р-ся в изб. NaOH	↓желт.	↓бел.	↓бел. Р-ся при t°
Na ₂ S	↓бел.	↓бел. Р-ся в NaOH; ↑ с характ. запахом	↓черн.		-	-	↓телесн.	↑ с характ. запахом
NaOH	↓бел.	↓бел. Р-ся в изб. NaOH	↓бел. Р-ся в изб. NaOH	-		-	↓буреет	-
KI	-	-	↓желт.	-	-		-	-
MnSO ₄	-	-	↓бел.	↓телесн.	↓буреет	-		-
HCl	-	-	↓бел. Р-ся при t°	↑ с характ. запахом	-	-	-	

Вещества в пробирках могут быть проанализированы в любом порядке, поэтому ниже мы рассмотрим варианты реакций, которые могут доказать присутствие вещества в пробирке. В качестве методического приема, облегчающего решение задачи, можно порекомендовать следующий подход: подсчитаем число случаев выпадения белых и окрашенных осадков, а также число случаев выделения газа (с характерным запахом H_2S) при добавлении того или иного вещества ко всем остальным. Результаты представим в виде таблицы 2:

Таблица 2

Число случаев	MgSO_4	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Na_2S	NaOH	KI	MnSO_4	HCl
↓белый	3	3	5	2	3	0	1	1
↓окраш.	0	0	2	2	1	1	2	0
↑ с характ. запахом	0	1	0	2	0	0	0	1

Из таблицы видно, что все вещества можно однозначно обнаружить по этим трем признакам. Для этого необходимо внести в 7 чистых пробирок по несколько капель идентифицируемого раствора, а затем добавить растворы других 7-ми веществ, посчитать число наблюдаемых эффектов и в соответствии с вышеприведенной таблицей установить искомое вещество. Однако такой способ весьма трудоемок, поскольку для обнаружения 8 веществ потребуется осуществить $7 \cdot 7 = 49$ экспериментов. Поэтому далее приведен более короткий вариант решения поставленной задачи. В качестве примера рассмотрим тот случай, когда нумерация пробирок совпадает с последовательностью веществ в таблице 1. В 7 чистых пробирок перенесем по 10-15 капель раствора из первой пробирки (MgSO_4) и по каплям будем добавлять растворы из других пробирок. При добавлении $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, KI , MnSO_4 и HCl раствор в пробирке останется прозрачным. При добавлении растворов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Na_2S и NaOH будут выпадать белые осадки. Поскольку наблюдаем образование 3-х белых осадков и не отмечаем появления запаха

сероводорода, то в соответствии с вышеприведенной таблицей делаем вывод, что в пробирке №1 – **MgSO₄**.

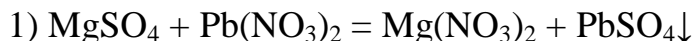
В трех пробирках, где выпали белые осадки (№ 3, 4 и 5) были **Pb(NO₃)₂**, **Na₂S** и **NaOH**. Чтобы различить их в 2 чистые пробирки перенесем по 10–15 капель раствора из пробирки № 2 и добавим по каплям растворы из пробирок № 4 и № 5. В первом случае наблюдаем образование черного осадка **PbS**, а во втором – белого **Pb(OH)₂**, который растворяется при добавлении избытка **NaOH**. Данные наблюдения позволяют однозначно установить вещества в пробирках № 3, 4 и 5. Таким образом, мы обнаружили **Pb(NO₃)₂**, **Na₂S** и **NaOH**.

Pb(NO₃)₂, единственный из всех соединений, будет взаимодействовать со всеми веществами, находящимися в других пробирках, поэтому его можно использовать для обнаружения оставшихся веществ (**Al₂(SO₄)₃**, **KI**, **MnSO₄** и **HCl**). Для этого в 4 чистые пробирки переносим по 10–15 капель этих растворов и добавляем по каплям раствор **Pb(NO₃)₂**, наблюдаем за эффектом реакции.

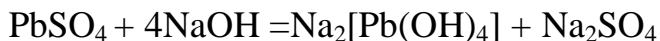
При добавлении раствора **Pb(NO₃)₂** к растворам **Al₂(SO₄)₃** и **MnSO₄** выпадает осадок **PbSO₄**, который будет медленно растворяться при добавлении щелочи. В случае **Al₂(SO₄)₃** добавление щелочи приведет к образованию **Al(OH)₃**, который также растворяется в ее избытке, поэтому в итоге все выпавшие осадки растворятся. В случае **MnSO₄** при добавлении щелочи будет образовываться белый осадок **Mn(OH)₂**, не растворяющийся в избытке щелочи и буряющий на воздухе. При добавлении раствора **Pb(NO₃)₂** к раствору **KI** выпадает желтый осадок **PbI₂**, а к раствору **HCl** – белый осадок **PbCl₂**, который растворяется при нагревании и выпадает вновь при охлаждении.

Таким образом мы доказали присутствие всех веществ в пробирках.

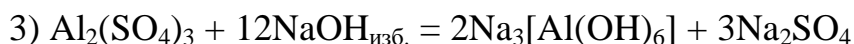
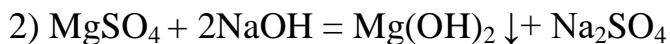
Уравнения реакций



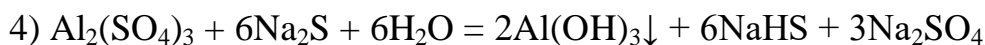
(аналогичные реакции $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и MnSO_4)



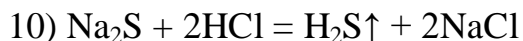
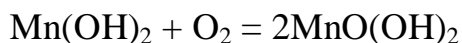
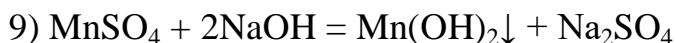
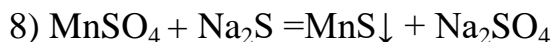
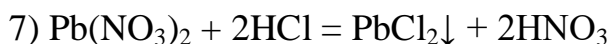
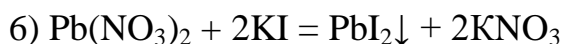
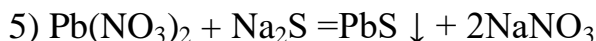
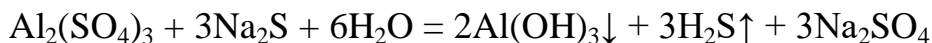
(аналогичная реакция с $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)



или $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, или $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$



или



Система оценивания:

1) Открытие веществ в пробирках с обоснованием: 8 по 2 балла = 16 баллов.

2) Составление таблицы с указанием наблюдений (изменение цвета, образование/растворение осадка, выделение газа, появление запаха): 4 балла.

3) Уравнения реакций: 10 по 1 баллу = 10 баллов.

Итого: 30 баллов.

Десятый класс (Апери В. В.)

1) При стандартизации HCl протекает реакция:

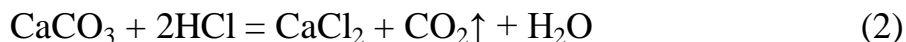


Поскольку количества веществ HCl и NaOH одинаковы, а $v = cV$, запишем $c(\text{HCl})V(\text{HCl}) = c(\text{NaOH})V(\text{NaOH})$, откуда

$$c(\text{HCl}) = \frac{c(\text{NaOH})V(\text{NaOH})}{V(\text{HCl})},$$

где $c(\text{NaOH})$ – концентрация стандартного раствора NaOH, М; $V(\text{NaOH})$ – объем NaOH, затраченный на титрование, мл; $V(\text{HCl})$ – объем аликвоты HCl, взятый для титрования.

2) При добавлении к анализируемому образцу HCl протекает реакция:



На основании стехиометрии данной реакции количество CaCO_3 (ммоль) равно $v(\text{CaCO}_3) = \frac{v_{\text{прореаг.}}(\text{HCl})}{2}$, где $v_{\text{прореаг.}}(\text{HCl})$ – количество HCl, прореагировавшей с CaCO_3 , ммоль.

Это количество может быть найдено по разности между введенным количеством HCl и оставшимся, которое, в свою очередь, с учетом объема аликвоты равно количеству пошедшего на его титрование NaOH (см. реакцию 1):

$$v_{\text{прореаг.}}(\text{HCl}) = c(\text{HCl})V_{\text{введ}} - c(\text{NaOH})V(\text{NaOH}) \frac{V(\text{смеси})}{V(\text{аликв.})},$$

где $c(\text{HCl})$ – точная концентрация HCl, М; $V_{\text{введ}}$ – объем введенной HCl, 5,0 мл; $c(\text{NaOH})$ – концентрация стандартного раствора NaOH, М; $V(\text{NaOH})$ – объем NaOH, затраченный на титрование аликвоты, мл; $V(\text{смеси})$ – объем смеси (5 мл исходной смеси после растворения карбоната кальция + 5 мл воды), 10,0 мл; $V(\text{аликв.})$ – объем аликвоты, 5,0 мл.

Окончательно, для расчета массы CaCO_3 (мг) будем иметь следующую формулу:

$$m(\text{CaCO}_3) = M(\text{CaCO}_3) \frac{c(\text{HCl})V_{\text{введ}} - c(\text{NaOH})V(\text{NaOH}) \frac{V(\text{смеси})}{V(\text{аликв.})}}{2},$$

где $M(\text{CaCO}_3)$ – молярная масса CaCO_3 , г/моль.

Зная массу выданной навески образца, $m(\text{навески})$, рассчитаем массовую долю CaCO_3 по формуле: $\omega(\text{CaCO}_3) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{m(\text{навески})} \cdot 100\%$. Общую

массу мелка рассчитаем, исходя из массовой доли CaCO_3 по формуле:

$$m(\text{мелка}) = \frac{\omega(\text{CaCO}_3) \cdot m(\text{образца})}{100\%}, \text{ где } m(\text{образца}) - \text{масса переданного}$$

археологами образца, 30 г.

Система оценивания

1, 2. Критерием оценки за часть 1 и 2 является величина относительной погрешности ($\Delta x/x_{\text{ист}}$, %), где $x_{\text{ист}}$ – истинное значение концентрации HCl (задание 1) или истинное значение массовой доли CaCO_3 (задание 2), Δx – разница между величиной, полученной участником, и истинным значением, в соответствии со следующей таблицей:

$\Delta x/x_{\text{ист}}$, %	Баллы	
	Задание 1	Задание 2
≤ 5	12	12
5 – 7	11	11
7 – 10	10	10
10 – 15	8	8
15 – 30	6	6
> 30	4	4

*ВсОШ по химии, Региональный этап
2015–2016 учебный год
Решения задач экспериментального тура*

3. За верный расчет массы мелка безотносительно правильности полученного экспериментально результата – 2 балла

4. Уравнения химических реакций в любой форме – 2 уравнения по 2 балла – 4 балла

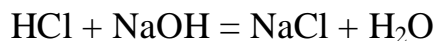
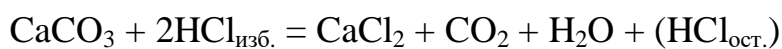
ИТОГО: 30 баллов

Одиннадцатый класс (Саморукова О. Л.)

Методика определения

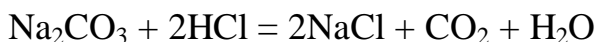
К точной навеске исследуемой пробы, находящейся в химическом стакане, мерным цилиндром добавляем 20–25 мл дистиллированной воды, перемешиваем и нагреваем на электроплитке до слабого кипения. В мерную колбу помещаем воронку с фильтром и через него сливаем горячий раствор так, чтобы по возможности осадок нерастворившегося CaCO_3 оставался в стакане. Находящийся в стакане и частично попавший на фильтр CaCO_3 5–6 раз промывают небольшими порциями дистиллированной воды, собирая промывные воды в ту же мерную колбу. Раствор в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и сохраняют для определения Na_2CO_3 .

Определение CaCO_3



Фильтр с частично попавшим на него CaCO_3 переносят в стакан, где находится основная масса карбоната, добавляют 2–3 капли метилового оранжевого и затем пипеткой или бюреткой прибавляют 20 мл раствора HCl до устойчивого красного окрашивания и еще сверх того 20 мл того же раствора. Содержимое стакана нагревают до слабого кипения и продолжают нагревание до полного растворения карбоната. Раствор охлаждают, отбирают пипеткой аликвоту 10 мл, переносят в колбу для титрования и оттитровывают раствором NaOH из бюретки до перехода розовой окраски раствора в желтую. Титрование выполняют трижды, а результаты усредняют.

Определение Na_2CO_3



Из мерной колбы отбирают пипеткой 10 мл раствора, переносят в колбу для титрования, добавляют 1–2 капли индикатора метилового оранжевого и

титруют при перемешивании раствором HCl до изменения окраски раствора от желтой к оранжевой.

Подготовка бюретки к работе. Не вынимая бюретку из штатива, слить из неё раствор NaOH и промыть 2–3 раза дистиллированной водой, а затем раствором кислоты. Заполнить бюретку раствором HCl , удалить пузырек воздуха из носика бюретки.

Расчет содержания компонентов смеси

Массовую долю ($\omega\%$) Na_2CO_3 вычисляют по формуле:

$$\omega\%(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{2 \cdot m},$$

где

$\omega\%(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ – массовая доля карбоната натрия, %;

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

$V(\text{HCl})$ – объем HCl , израсходованный на титрование, мл;

$M(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ – молярная масса Na_2CO_3 , 106 г/моль;

m – навеска пробы, взятая для анализа, г

Массовую долю ($\omega\%$) CaCO_3 вычисляют по формуле:

$$\omega\%(\text{CaCO}_3) = \frac{[c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) - c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot \frac{V(\text{HCl})}{V(\text{аликв.})}] \cdot M(\text{CaCO}_3)}{2 \cdot 10 \cdot m},$$

где

$\omega\%(\text{CaCO}_3)$ – массовая доля карбоната кальция, %;

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

$V(\text{HCl})$ – объем HCl , израсходованный на растворение навески, 40 мл;

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

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

$V(\text{аликв.})$ – объем аликвоты, 10 мл.

*ВсОШ по химии, Региональный этап
2015–2016 учебный год
Решения задач экспериментального тура*

$M(\text{CaCO}_3)$ – молярная масса CaCO_3 , 100 г/моль;

m – навеска пробы, взятая для анализа, г

Массовую долю ($\omega\%$) KCl вычисляют по формуле:

$$\omega\%(\text{KCl}) = 100 - \omega\%(\text{CaCO}_3) - \omega\%(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

Система оценивания:

	Задание	Оценка
1	Методика количественного определения веществ в смеси с уравнениями реакций	5 баллов
2	Определение $\omega\%(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ за ошибку менее 3 %-отн. – 10 баллов, далее за каждые дополнительные 2 %-отн. снижаем на 1 балл	10 баллов
	Определение $\omega\%(\text{CaCO}_3)$ – за ошибку менее 5 %-отн. – 10 баллов, далее за каждые 2 %-отн. снижаем на 1 балл	10 баллов
	Определение $\omega\%(\text{KCl})$	5 баллов
	ИТОГО:	30 баллов