

## ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

### Задача 9-1 (автор Ю.С. Головки)

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

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

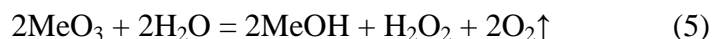
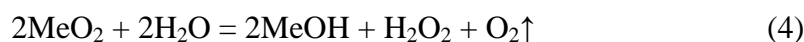
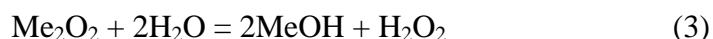


или



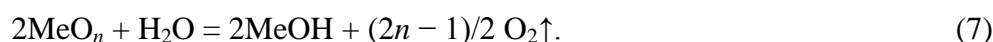
Пероксиды образуют металлы I и II А групп, надпероксиды и озониды – металлы I А группы.

Рассмотрим щелочные металлы:



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

В общем виде:



Составим пропорцию:

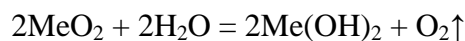
$2(M_{\text{Me}} + 16n)$	—————	$(2n - 1)32/2$ г кислорода
55	—————	8,1

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

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

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

Рассмотрим пероксиды щелочноземельных металлов:



Составим пропорцию:

$2(M_{\text{Me}} + 32)$	—————	32 г кислорода
55	—————	8,1

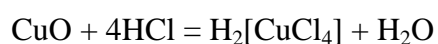
Решая пропорцию получаем:  $M_{\text{Me}} = 76,6$  – щелочноземельного металла с такой массой нет.

**Система оценивания:**

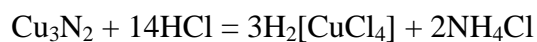
Перечень 4-х возможных соединений металла с кислородом	0,5·4 = 2 балла
Вывод на основании расчетов, что выделяется газ + кол-во газа	2,5 балла
Вывод об исключении оксида, подтвержденный уравнениями реакции (1 и 2)	0,5+1·2 = 2,5 балла
Уравнения 3, 4, 5 и 6 или одно суммарное уравнение 7	4 балла
Определение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

**Задача 9-2 (автор А.А. Дроздов)**

Окраска разбавленного водного раствора обусловлена гидратированными ионами металлов. Голубой цвет раствору придают аквакомплексы ионы меди (II), а розовый – аквакомплексы ионы кобальта (II). В концентрированной соляной кислоте катионы многих металлов образуют устойчивые хлоридные комплексы, имеющие иную окраску, чем акваионы. Так, хлоридные комплексы меди (например,  $[CuCl_4]^{2-}$ ) имеют желто-зеленую окраску, а аналогичные комплексы кобальта (например,  $[CoCl_4]^{2-}$ ) – синюю. При разбавлении водой комплексы разрушаются. В банках могли находиться какие-либо бинарные соединения меди (II) и кобальта, растворимые в кислотах. Например, оксид меди (II)  $CuO$ , нитрид меди (II)  $Cu_3N_2$ , оксиды кобальта  $CoO$  и  $Co_3O_4$ <sup>1</sup>. Все они имеют черную окраску, а при действии концентрированной соляной кислоты разлагаются:

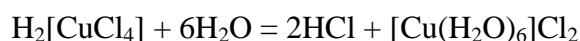


Черный                  желто-зеленый

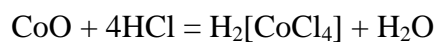


Черный                  желто-зеленый

При разбавлении:

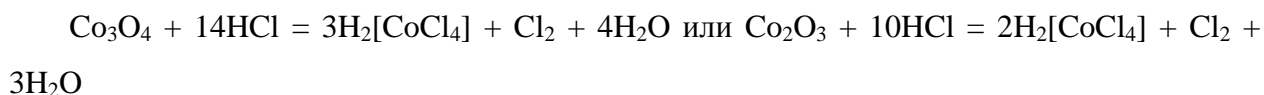


желто-зеленый                  голубой



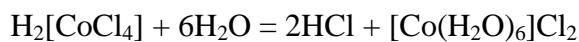
черный                  синий

<sup>1</sup> Можно засчитывать  $Co_2O_3$ .



черный                      синий

При разбавлении:



синий                                      розовый

*Система оценивания:*

*Оценивается как правильный любой из четырех вариантов:*

*SiO и CoO,*

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

*Si<sub>3</sub>N<sub>2</sub> и CoO,*

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

***Система оценивания:***

*За правильное определение каждого*

*из катионов металлов (меди, кобальта)*

*2x2 б = 4 б,*

*За правильную формулу каждого*

*из двух соединений в банках*

*2x4 б = 8 б*

*За каждое из двух уравнений растворения*

*исходных веществ в кислоте*

*2x2 б = 4 б*

*За верное объяснение причины*

*изменения окраски при разбавлении водой*

*2x2б = 4 б*

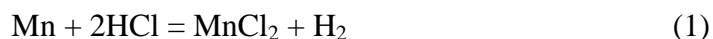
***ИТОГО:***

***20 б***

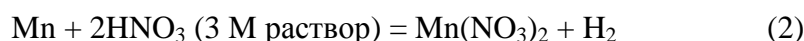
### ***Задача 9-3 (автор А.А. Дроздов)***

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

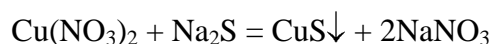
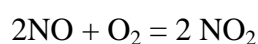
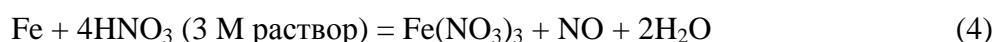
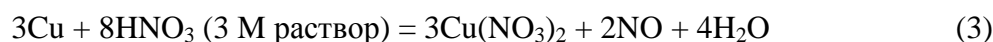
Буратино. Реакция с соляной кислотой, растворение без остатка свидетельствует об отсутствии меди (нерастворимой в соляной кислоте), то есть о чистом марганце.



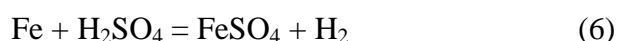
Пьеро. Выпадение черного осадка при добавлении сульфида натрия говорит о наличии в растворе соли меди, сульфид которой окрашен в черный цвет и нерастворим в кислотах. Значит, металл содержал примеси. Из предложенных кислот медь растворяет только азотная. В то же время выделение горючего газа, содержащего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



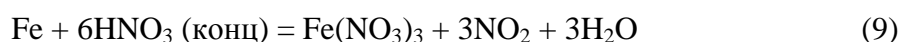
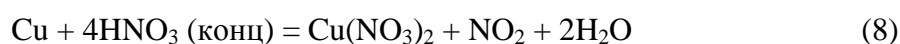
(См. Учебник Химия-10, профильный уровень, автор Еремин В.В. и др., Дрофа 2008 г, с. 166; Неорганическая химия, т. 2. под ред. акад. Ю.Д.Третьякова, М., Академия, 2008г, с. 199–200). За правильный ответ можно принимать уравнения реакций, в которых продуктами восстановления азотной кислоты являются NO,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



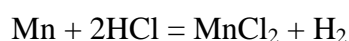
Мальвина. Работает с серной кислотой, металл содержит примеси (Cu), нерастворимые в разбавленном растворе серной кислоты.



Лиса Алиса. Покрытие образца металла белесым налетом соли и энергичное протекание реакции при разбавлении говорят в пользу дымящей 100 %-ной азотной кислоты. Об этом же свидетельствует и выделение окрашенного газа – диоксида азота. Зеленовато-желтая окраска раствора, не исчезающая при кипячении (когда весь диоксид азота улетучивается), говорит о наличии примесей железа и меди.



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





Ответы представим в виде таблицы:

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

### **Система оценивания:**

За каждую строку таблицы при правильном ее заполнении – 2 б (по одному баллу за каждый из двух столбцов) 5x2 = 10 баллов

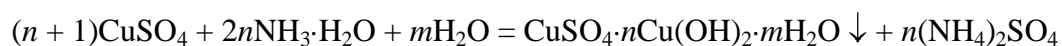
За каждое уравнение реакций – по 1 б (каждое уравнение оценивается только один раз, даже если оно повторяется у разных кукол) 10x1 = 10 баллов

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

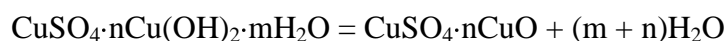
**ИТОГО:** 20 баллов

### **Задача 9-4 (автор А.А. Дроздов)**

При действии аммиака на раствор сульфата меди (II) образуются основные соли общего состава CuSO<sub>4</sub>·nCu(OH)<sub>2</sub>·mH<sub>2</sub>O, которые в избытке реагента растворяются с образованием аммиачных комплексов.



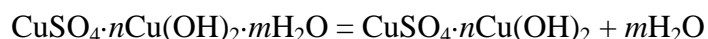
При прокаливании основной соли протекает реакция:



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

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

При высушивании в эксикаторе основная соль теряет кристаллизационную воду:



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

Таким образом,  $n = 3$ .



Уравнение реакции образования соли:



При прокаливании получена оксосоль – сульфат триоксомеди(II):

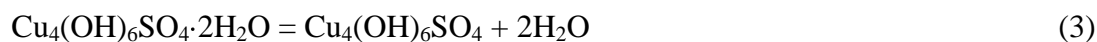


$$n(\text{CuSO}_4) = 0,2 \text{ моль}$$

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

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

Уравнение реакции обезвоживания в эксикаторе:



### **Система оценивания:**

За расчет $n(\text{CuSO}_4)$	1,5 б
За расчет $n(\text{H}_2\text{O})$ , выделившейся при прокаливании	1,5 б
За расчет $n(\text{H}_2\text{O})$ , поглощенной серной кислотой	1,5 б
За указание на факт образования основной соли	2 б
За нахождение правильной формулы соли	3,5 б
За уравнения реакций (1 – 3) – по 2 б, всего	6 б
За название соли	2 б
За расчет массы соли	2 б
<b>ИТОГО:</b>	<b>20 б</b>

### **Задача 9-5 (автор С.И. Каргов)**

$$1. Q = Q_{\text{f}, \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ai})} - Q_{\text{f}, \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})} = 909.27 - 813.99 = 95.28 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

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

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

$$\text{Тогда } m(\text{H}_2\text{O}) = 16.9 \cdot 18 = 304 \text{ г.}$$

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

$$Q = nC_p(T_2 - T_1) + nQ_{\text{исп}}, \text{ откуда } n = \frac{Q}{C_p(T_2 - T_1) + Q_{\text{исп}}} = \frac{95280}{75.3 \cdot 75 + 40660} = 2.06 \text{ моль.}$$

$$\text{Тогда } m(\text{H}_2\text{O}) = 2.06 \cdot 18 = 37 \text{ г.}$$

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

**Система оценивания:**

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

## ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

### Задача 10-1 (автор А.И. Жиров)

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

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

а для раствора серной кислоты

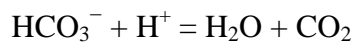
$$\nu(H^+) = 2\nu(H_2SO_4) = 2 \frac{m_{\text{раствора}} \cdot \omega}{M(H_2SO_4)} = \frac{2 \cdot 40 \cdot 0,05}{98} = 4,08 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

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

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

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

Для  $n = 1$  молярная масса  $M(\text{газа}) = 44$  г/моль. Это соответствует сразу трем газам:  $CO_2$ ,  $N_2O$ ,  $C_3H_8$ . Протон (к тому же только один) может участвовать в процессе образования  $CO_2$  из гидрокарбонат иона:



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

$$M(X) = M(Me(HCO_3))n$$

$$\nu(X) = \nu(CO_2)$$

$$\nu(CO_2) = \frac{\Delta m(1)}{M(CO_2)} = \frac{2,2}{44} = 0,05 \text{ моль}$$

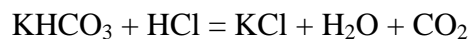
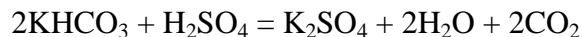


$$M(X) = \frac{m(X)}{\nu(X)} = \frac{5}{0,05} = 100 \text{ г/моль}$$

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

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

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



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

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



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

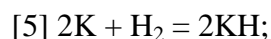
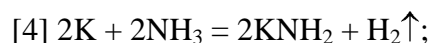
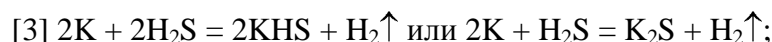
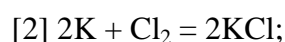
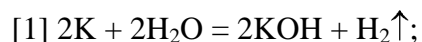


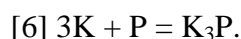
**Система оценивания:**

1. Установление гидрокарбонат-иона	3 балла
Установление катиона калия	3 балла
Формула	2 балла
Название	2 балла
2. Два уравнения по 2б	2x2 = 4 балла
3. Указание веществ, находящихся в растворе после реакции. За раствор соляной кислоты и раствор серной кислоты по 1б	1x2 = 2 балла
4. Два уравнения по 2 балла	2x2 = 4 балла
<b>ИТОГО:</b>	<b>20 баллов</b>

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

1. Уравнения реакций:





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

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

3. Примеры минералов, в состав которых входит калий:

KCl – сильвин (хлорид калия);

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

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

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

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

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

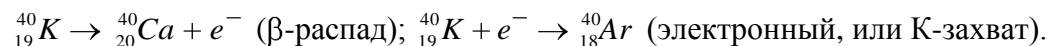
4. Общая масса калия в земной коре  $0,024 \cdot 2,8 \cdot 10^{19} = 6,72 \cdot 10^{17}$  тонн, его количество  $6,72 \cdot 10^{17} \cdot 10^6 / 39 = 1,72 \cdot 10^{22}$  молей или  $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,72 \cdot 10^{22} = 10^{46}$  штук атомов.

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

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

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

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



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

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

### **Система оценивания:**

- |   |                       |
|---|-----------------------|
| 1. Уравнения реакций [1-6] по 0,5 б                           | 0,5б. ×6 = 3 балла    |
| 2. Каждый правильный элемент 0,5 б (оцениваются первые 6)     | 0,5б. ×6 = 3 балла    |
| 3. Формулы, минералог. и хим. названия 2-х минералов по 0,5 б | 0,5б. ×3 ×2 = 3 балла |

4. Количество атомов 1,5 б, молярная концентрация 1,5 б	1,5б.+1,5 б = 3 балла
5. Массовая доля 1,5 б, состав изотопа 1,5 б	1,5б.+1,5 б = 3 балла
6. Ядерные реакции по 1 б, содержание $^{41}\text{K}$ 1,5 б, время 1,5 б	1б.×2+1,5б.+1,5 б = 5 баллов
<b>ИТОГО:</b>	<b>20 баллов</b>

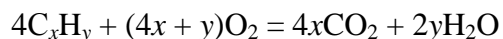
### Задача 10-3 (автор А.А. Дроздов)

См. решение задачи 9-3

### Задача 10-4 (автор И.В. Трушков)

1. Определим количество вещества в автоклаве до реакции, используя уравнение Менделеева–Клапейрона,  $pV = nRT$ .  $569,48 \cdot 10 = n \cdot 8,31 \cdot 623$ . Отсюда  $n = 1,1$  моль, в том числе 1 моль  $\text{O}_2$  и 0,1 моля смеси углеводородов. После реакции в автоклаве находилось 1,25 моля смеси газов (при  $350^\circ\text{C}$ ).

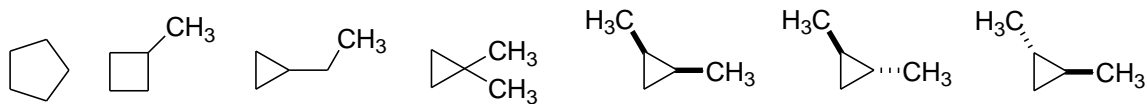
Уравнение горения углеводородов в общем виде:



То есть после реакции в смеси будет 0,1х моля  $\text{CO}_2$ , 0,05у моля  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\{1 - (0,1x + 0,025y)\}$  моля  $\text{O}_2$ , т. е.  $1 + 0,25y = 1,25$ . Следовательно,  $y = 10$ .

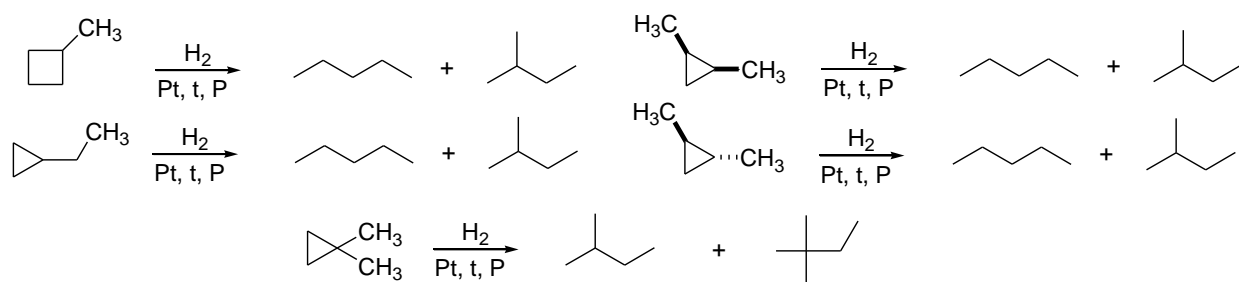
При пропускании смеси образовавшихся газов через известковую воду выпадает осадок  $\text{CaCO}_3$ .  $M_{\text{CaCO}_3} = 100$ . Следовательно, количество осадка (а значит, и количество  $\text{CO}_2$ ) равно 0,5 моля. Тогда  $x = 5$ . Молекулярная формула изомерных углеводородов **A** и **B** –  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ .

2. Соединения, имеющие формулу  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  и не обесцвечивающие раствор перманганата калия – циклоалканы. Существует 7 изомерных углеводородов, содержащих 5 атомов углерода и один цикл:



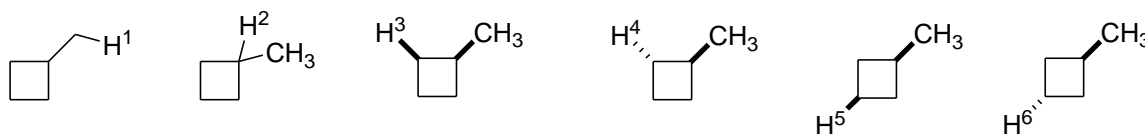
Последние две структуры являются зеркальными изомерами (энантиомерами).

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

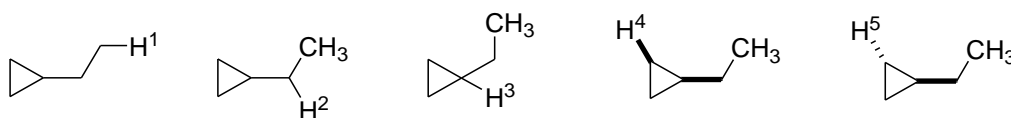


Таким образом: а) 1,1-диметилциклопропан не удовлетворяет условию задачи, т. к. продукты его гидрирования отличаются от продуктов гидрирования остальных соединений; б) продукты **C** и **D** – *n*-пентан и изопентан (метилбутан).

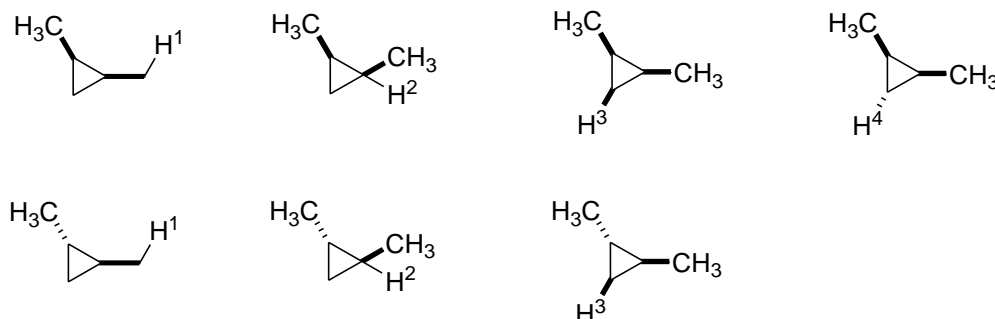
В молекуле метилциклобутана имеется 6 типов атомов водорода (выделены на рисунке):



В молекуле этилциклопропана – 5:



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



Таким образом, **A** - *цис*-1,2-диметициклопропан, а **B** – метилциклобутан.

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



**Система оценивания:**

1. Определение молекулярной формулы (по 1 баллу за расчеты количества молей до и после реакции, по 2 балла за определение  $x$  и  $y$ ). 6 баллов
2. 2 балла.
3. Структуры **A**, **B**, **C** и **D** по 2 балла. 8 баллов.
4. Два продукта по 2 балла. 4 балла.
- ИТОГО: 20 баллов.

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

1. Энтальпии образования рассматриваемых соединений являются энтальпиями следующих реакций:



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

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

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

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

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

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

Теперь можно рассчитать энергии связей в молекулах галогенов:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

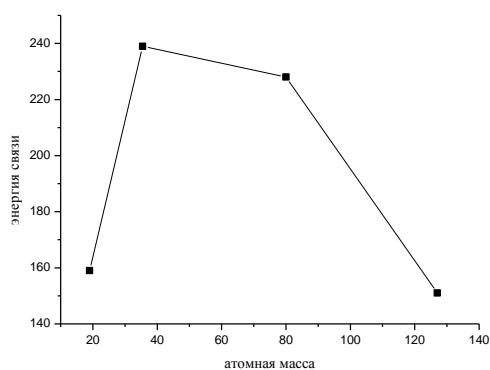
$$E(\text{Cl-Cl}) = 238.2 \text{ кДж/моль}$$

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

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

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

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



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

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

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

3. Длина ковалентной связи равна сумме ковалентных радиусов атомов:

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

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

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

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

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

<i>1. За запись энтальпии образования как разности энергий связей</i>	<i>3 балла</i>
<i>За правильно составленную систему уравнений</i>	<i>3 балла</i>
<i>За правильные расчёты трёх энергий связей</i>	<i>3 балла</i>
<i>За график (относительное расположение <math>F_2</math>, <math>Cl_2</math>, <math>Br_2</math>)</i>	<i>1 балл</i>
<i>Расположение <math>I_2</math> ниже <math>Br_2</math></i>	<i>1 балл</i>
<i>2. За правильный расчёт энергии связи</i>	<i>3 балла</i>
<i>За правильное объяснение</i>	<i>2 балла</i>
<i>3. За правильный расчёт трёх радиусов и длины связи</i>	<i>4 балла</i>
<i>ИТОГО:</i>	<i>20 баллов</i>

## ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

### Задача 11-1 (автор А.И. Жиров)

См. решение задачи 10-1

### Задача 11-2 (автор А.А. Дроздов)

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

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

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

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

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

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

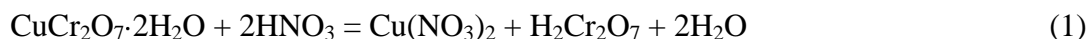
$$n(\text{Cr}) = 0,03 \cdot 3 = 0,09 \text{ моль}$$

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

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

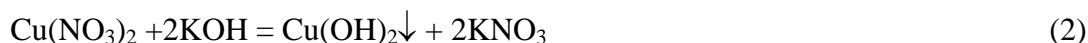
$$316 - 280 = 36 = 2 \cdot 18$$

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



Коричневый раствор – смесь  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Операции с первой порцией раствора:



Синий осадок

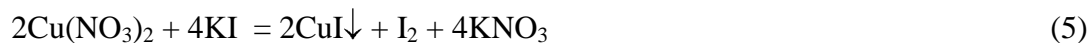


Желтый раствор





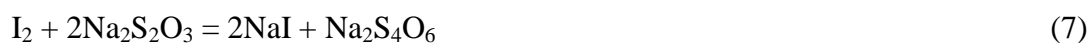
Операции со второй порцией раствора:



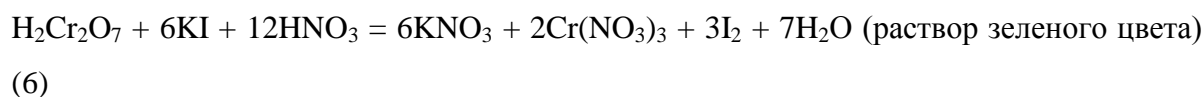
Коричневый осадок – смесь CuI и I<sub>2</sub>

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

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



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

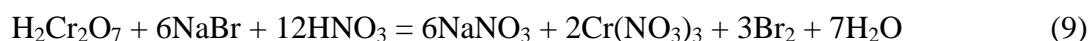


Оставшийся белый осадок (CuI) полностью растворяется в избытке тиосульфата натрия с образованием бесцветного раствора.



Операции с третьей порцией раствора:

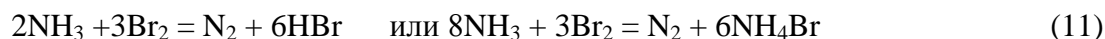
Бромид натрия восстанавливает дихромат-ионы, но не восстанавливает (в отличие от иодида) ионы меди (II).



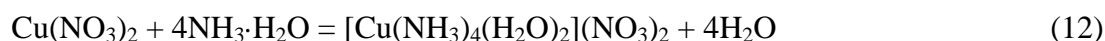
Аммиак осаждает хром(III) в виде гидроксида серо-зеленого цвета:



И восстанавливает остатки брома:

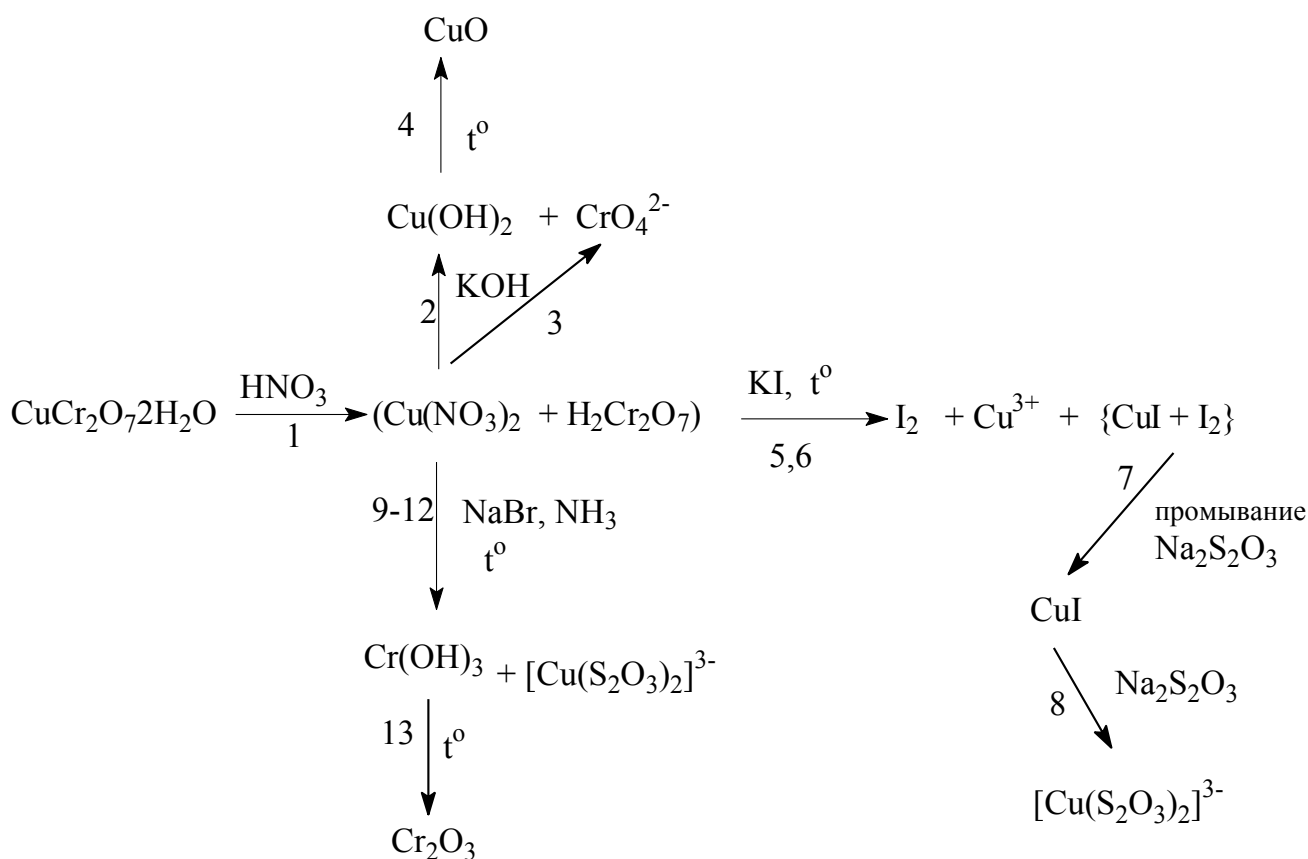


Ионы меди связываются аммиаком в комплекс синего цвета:



При прокаливании гидроксида хрома образуется оксид зеленого цвета:





**Система оценивания:**

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

2 элемента x 2 б = 4 б

За расчет количества вещества меди

0,5 б

За расчет количества вещества хрома

0,5 б

За определение формулы вещества X

3 б

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

11 уравнений x 1 б = 11 б

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

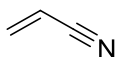
2 уравнения x 0,5 б = 1 б

**ИТОГО:**

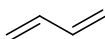
**20 баллов**

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

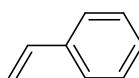
1.



акрилонитрил



бутадиен



стирол

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

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

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

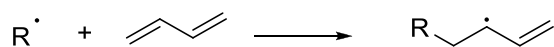
$$7,06 = 6x + 8y.$$

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

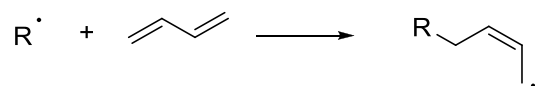
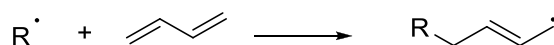
Окончательно:

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

3. 1,2-присоединение:



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



4. Обозначив соответствующие мономеры А, Б, С, получим следующий набор диад, различных по мономерному составу: АА, АБ, АС, БА, ББ, БС, СА, СБ, СС. Таким образом, если реакции роста цепи являются регио- и стереоселективными, возможны 9 пар последовательных звеньев. Включение звена бутадиена может протекать как 1,2-присоединение, как *цис*-1,4-присоединение и как *транс*-1,4-присоединение. Таким образом, возможны следующие варианты: АА, АБ1, АБ2, АБ3, АС, Б1А, Б2А, Б3А, Б1Б1, Б1Б2, Б1Б3, Б2Б1, Б2Б2, Б2Б3, Б3Б1, Б3Б2, Б3Б3, Б1С, Б2С, Б3С, СА, СБ1, СБ2, СБ3, СС. Всего 25 возможных пар последовательных звеньев.

Этот ответ является абсолютно верным, если мы знаем ответ на «классический вопрос»: где у предмета начало, а где – конец. С другой стороны в уже образованной молекуле полимера «начало» и «конец» могут быть одинаковыми. Тогда, например, диада

АС неотличима от диады СА. Если рассматривать вопрос с этой точки зрения, то правильным будет другой ответ: АА, АБ, АС, ББ, БС, СС при полной регио- и стереоселективности, т.е. 6 возможных диад, и АА, АБ<sub>1</sub>, АБ<sub>2</sub>, АБ<sub>3</sub>, АС, Б<sub>1</sub>Б<sub>1</sub>, Б<sub>1</sub>Б<sub>2</sub>, Б<sub>1</sub>Б<sub>3</sub>, Б<sub>2</sub>Б<sub>2</sub>, Б<sub>2</sub>Б<sub>3</sub>, Б<sub>3</sub>Б<sub>3</sub>, Б<sub>1</sub>С, Б<sub>2</sub>С, Б<sub>3</sub>С, СС, т. е. 15 возможных пар при разных типах включения бутадиена.

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

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

#### **Система оценивания:**

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

#### **Задача 11-4 (автор С.Г. Бахтин)**

1. Для  $I n_C : n_H = 4/12 : 1/1 = 0.33 : 1 = 1 : 3$ . Это этан  $CH_3-CH_3$ . Тогда  $M_{II} = 30/1.154 = 26$ , что соответствует ацетилену  $HC\equiv CH$ . В  $C_2H_6$  углерод имеет  $sp^3$ -гибридизацию, а в  $C_2H_2 - sp$ .

2. Прологарифмируем зависимость:

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

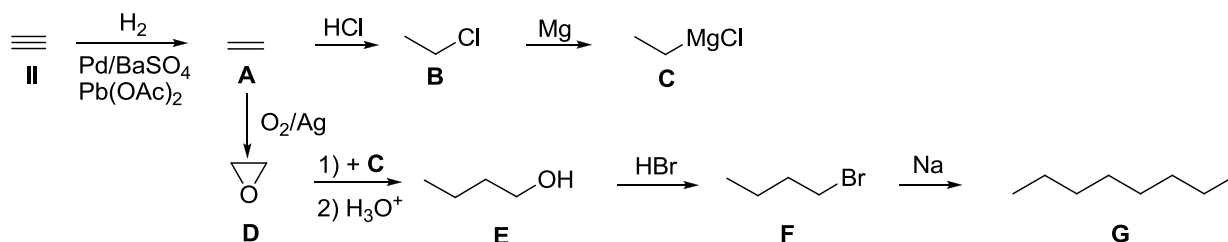
Подставим в формулу значения переменных для  $C_2H_6$  ( $K = 1$ ) и  $C_2H_2$  ( $K = 3$ ) и решим систему:

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

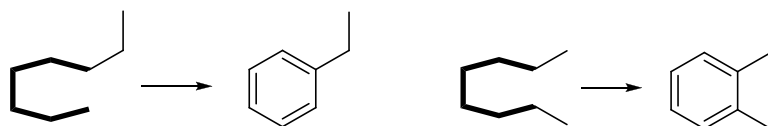
$$\ln a - 3b = \ln 1.20$$

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

3.

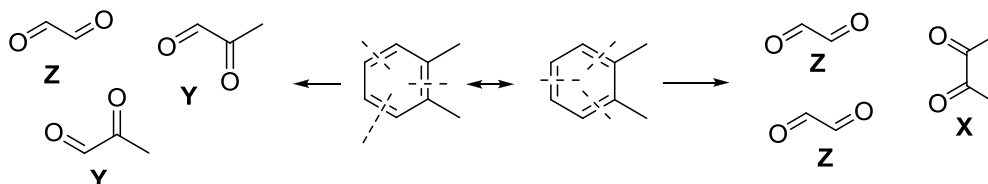


Образование бензольного цикла из **G** может протекать двумя способами:



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

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



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

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

$$1.1 \cdot (+3) + 2.2 \cdot (-2) + (35.52/A_X) \cdot m = 0$$

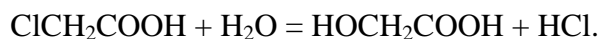
где  $A_X$  – атомная масса X, а  $m$  = заряд X.  $A_X = 32.5m$ . При  $m = 2$   $A_X = 65$ ,  $X = Zn$ . По мольному соотношению находим, что формула катализатора  $ZnAl_2O_4$  ( $ZnO \cdot Al_2O_3$ ).

**Система оценивания:**

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1. 2 формулы по 1 баллу. Два ответа про гибридизацию по 1 баллу. | 4 балла.          |
| 2. Коэффициенты $a$ и $b$ . По 1 баллу. Значение $K$ – 1 балл.   | 3 балла.          |
| 3. 12 структур по 1 баллу.                                       | 12 баллов.        |
| 4.   | 1 балл.           |
| <b>ИТОГО:</b>  | <b>20 баллов.</b> |

**Задача 11-5 (автор С.И. Каргов)**

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**Система оценивания:**

1. За правильный расчёт	12 баллов
2. За правильный расчёт	3 балла
3. За правильный результат	2 балла
4. За правильный расчёт	3 балла
<b>ИТОГО:</b>	<b>20 баллов</b>