

КОМПЛЕКТ ЗАДАНИЙ С РЕШЕНИЯМИ РЕГИОНАЛЬНОГО ЭТАПА  
ВСЕРОССИЙСКОЙ ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ

2015–2016

## Оглавление

<b>Пояснительная записка .....</b>	<b>4</b>
<b>Теоретический тур .....</b>	<b>5</b>
Девятый класс .....	5
Задача 9-1 .....	5
Задача 9-2 .....	6
Задача 9-3 .....	6
Задача 9-4 .....	7
Задача 9-5 .....	8
Десятый класс .....	9
Задача 10-1 .....	9
Задача 10-2 .....	9
Задача 10-3 .....	10
Задача 10-4 .....	11
Задача 10-5 .....	12
Одиннадцатый класс .....	14
Задача 11-1 .....	14
Задача 11-2 .....	14
Задача 11-3 .....	15
Задача 11-4 .....	16
Задача 11-5 .....	18
<b>Экспериментальный тур .....</b>	<b>19</b>
Девятый класс .....	19
Десятый класс .....	20
Одиннадцатый класс .....	21
Стандартизация раствора ЭДТА .....	22
Методика определения концентрации ионов свинца .....	22

<b>Решения задач теоретического тура.....</b>	<b>23</b>
Девятый класс .....	23
Решение Задачи 9-1 (автор: Ильин М. А.) .....	23
Решение Задачи 9-2 (автор: Лебедева О. К.) .....	25
Решение Задачи 9-3 (авторы: Медведев И. Н., Долженко В. Д.) .....	26
Решение Задачи 9-4 (авторы: Дроздов А. А., Андреев М. Н.) .....	29
Решение Задачи 9-5 (автор: Ерёмин В. В.) .....	30
Десятый класс .....	32
Решение Задачи 10-1 (автор: Белоусов Ю. А.) .....	32
Решение Задачи 10-2 (авторы: Медведев И. Н., Долженко В. Д.) .....	34
Решение Задачи 10-3 (авторы Гулевич Д. Г., Емельянов В. А.) .....	37
Решение Задачи 10-4 (авторы: Андреев П. А., Трушков И. В.) .....	39
Решение Задачи 10-5 (автор: Ерёмин В. В.) .....	42
Одиннадцатый класс .....	44
Решение Задачи 11-1 (авторы: Сапарбаев Э. С., Емельянов В. А.) .....	44
Решение Задачи 11-2 (автор: Беззубов С. И.) .....	45
Решение Задачи 11-3 (автор: Седов И. А.): .....	48
Решение Задачи 11-4 (авторы: Сальников О. Г., Ильин М. А.) .....	50
Решение Задачи 11-5 (автор: Каргов С. И.) .....	52
<b>Решение задач экспериментального тура .....</b>	<b>55</b>
Девятый класс .....	55
Десятый класс .....	58
Одиннадцатый класс .....	60

## ***Пояснительная записка***

Региональный этап Олимпиады по химии проводится в 2 тура. Для каждой из трёх возрастных параллелей: 9-го, 10-го и 11-го классов подготовлен отдельный комплект заданий теоретического и практического туров. В задание теоретического тура входит 5 задач из различных разделов химии для каждой возрастной параллели участников, причём в каждом комплекте заданий есть поощрительные и дифференцирующие задачи. Задание экспериментального тура построено как небольшое исследование. В нём содержится подробная инструкция для выполнения работы и описаны правила оформления полученных результатов.

Длительность каждого тура составляет 5 (пять) астрономических часов.

Распределение тематики задач по классам представлено в таблице:

Задача Класс	1	2	3	4	5
9	Неорганическая химия				Физическая химия
10	Неорганическая химия			Органическая химия	Физическая химия
11	Неорганическая химия		Органическая химия		Физическая химия

## Теоретический тур

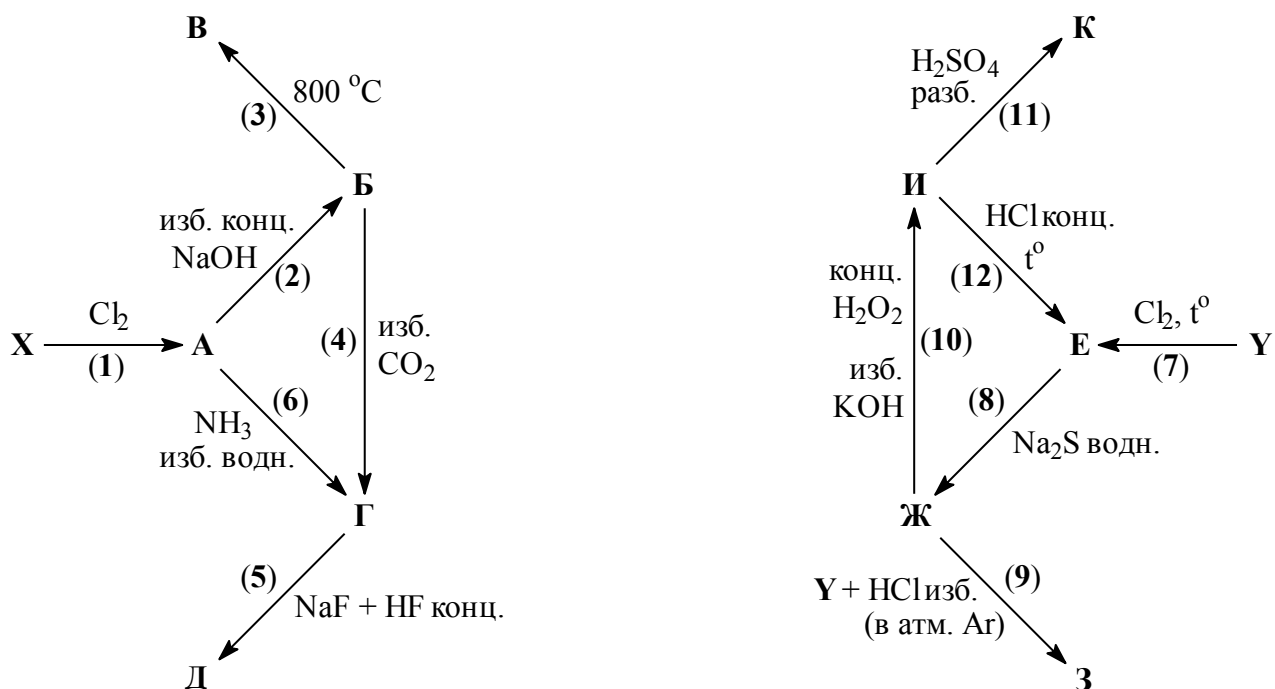
### Девятый класс

#### Задача 9-1

При хлорировании металлов **X** и **Y** образуются соответствующие хлориды **A** и **E**, имеющие одинаковый стехиометрический состав. Известно, что молярная масса хлорида **A** в 1,187 раза меньше, чем **E**, а массовое содержание хлора в **A** составляет 79,75 %.

1. Определите металлы **X** и **Y**. Подтвердите свой ответ расчётами.

Ниже приведены схемы превращений соединений **A–Д**, содержащих **X**, и соединений **E–К**, содержащих **Y**.



2. Приведите формулы соединений **A–К** и напишите уравнения реакций (1–12).

В уравнении 12 укажите агрегатное состояние соединения **И**.

3. Для получения металла **X** в промышленности применяют электролиз расплава смеси, содержащей оксид этого металла и соединение **Д** (которое редко встречается в природе в виде соответствующего минерала). Напишите тривиальное название соединения **Д** и поясните, для чего добавляют **Д** при электрохимическом получении **X**.

4. Водный раствор соединения **З** неустойчив на воздухе, поэтому реакцию (9) необходимо проводить в атмосфере **Ag**. Напишите уравнение реакции, которая будет протекать с раствором **З** на воздухе.

### Задача 9-2

Элемент **X** мало распространён в природе. Чаще всего его соединения сопутствуют минералам, содержащим элемент **Y**, находящийся с **X** в одной подгруппе. Элемент **Y** встречается в земной коре и в виде простого вещества.

При действии разбавленной азотной кислоты на простое вещество **A**, образованное элементом **X**, получается *кислота 1*, содержащая 61,2 % **X** по массе (*реакция 1*). При действии на *кислоту 1* 30%-ным раствором пероксида водорода образуется *кислота 2* (*реакция 2*). О *кислоте 2* известно, что она является сильным окислителем и способна растворять золото. Золото переходит в соединение, содержащее ион  $Au(3+)$ , и анион *кислоты 2*, а в реакции не образуются газообразные продукты (*реакция 3*).

1. Установите, о каких элементах **X**, **Y** идёт речь. **Ответ обоснуйте.**

Про **Y** дополнительно известно, что он может образовать кислоты, аналогичные по составу *кислоте 1* и *кислоте 2*.

2. Определите *кислоту 1* и *кислоту 2*. Ответ подтвердите расчётом.

3. Напишите уравнения реакций 1–3.

4. В честь какого небесного тела назван элемент **X**?

5. Напишите уравнение реакции простого вещества **A** при сплавлении с алюминием и гидроксидом натрия (*реакция 4*). Установите формулу бинарного продукта реакции соединения **B**, содержащего в структуре цепочки  $X_4$ , массовая доля **X** в **B** составляет 87,3 %.

### Задача 9-3

Для определения состава смеси простых веществ **A**, **B** и **B**, образованных элементами одной группы периодической системы Д. И. Менделеева, проделали следующие опыты:

#### Опыт 1

Навеску смеси тонких порошков **A**, **B** и **B** массой 4,6915 г высыпали в 30%-ный раствор азотной кислоты. В результате выделился бесцветный газ **Г** с плотностью по водороду 14,88, образовался *раствор 1* (*реакция 1*) и остались не растворившиеся вещества **A** и **B**.

#### Опыт 2

Осадок веществ **A** и **B** отфильтровали, отмыли от кислоты и высушили, после чего их высыпали в концентрированный раствор гидроксида натрия. При этом выделился лёгкий газ **Д**, образовался *раствор 2* (*реакция 2*) и в осадке осталось вещество **A** массой 0,6005 г.

#### Опыт 3

Осадок вещества **A** отфильтровали и отмыли от щёлочи, высушили и сожгли в кислороде (*реакция 3*). Единственным продуктом реакции является газ **Е**, объём которого составил

1,12 л (н. у.). Газ **Е** полностью растворили в избытке раствора гидроксида натрия, полученный раствор охладили, при этом образовались бесцветные кристаллы вещества **Ж** массой 8,5637 г (массовая доля кислорода в веществе **Ж** равна 72,68 %) (*реакция 4*).

#### **Опыт 4**

*Раствор 1* упарили почти досуха и твёрдый остаток растворили в воде. К полученному раствору добавили раствор сульфида калия. Из раствора выпал чёрный осадок вещества **З** (*реакция 5*) массой 3,5890 г.

#### **Опыт 5**

*Раствор 2* обработали соляной кислотой, в результате чего выпал осадок (*реакция 6*). Его отделили от раствора и прокалили (*реакция 7*). Масса полученного вещества **И** составила 2,1030 г.

#### **Вопросы**

- 1) Определите вещества **А–И**. **Ответ обоснуйте**. Состав веществ **Г**, **Е**, **Ж**, **З**, **И** подтвердите расчётом.
- 2) Напишите уравнения реакций **1–7**.
- 3) Определите массовые доли **А**, **Б** и **В** в исходной навеске, и выход вещества **Ж** при кристаллизации.

**ВНИМАНИЕ:** при расчётах относительные атомные массы необходимо брать с точностью до третьего знака после запятой!

#### **Задача 9-4**

Неизвестный порошок вещества  $X_1$  жёлтого цвета состоит из двух химических элементов. При растворении  $X_1$  в **большом** избытке концентрированной азотной кислоты выделяется бурый газ  $X_2$  и образуется бесцветный раствор (*реакция 1*). При действии на этот раствор небольшого избытка водного раствора хлорида бария выпадает белый кристаллический осадок  $X_3$  (*реакция 2*). К фильтрату, полученному при отделении осадка  $X_3$ , добавляют избыток раствора нитрата серебра. При этом наблюдается выпадение белого творожистого осадка  $X_4$  (*реакция 3*). К раствору, оставшемуся после отделения осадка  $X_4$ , по каплям осторожно добавляют водный раствор гидроксида натрия до полного осаждения жёлтого осадка  $X_5$  (*реакции 4 и 5*). Определите неизвестные вещества и запишите уравнения реакций (пять уравнений), предполагая, что все реакции протекают количественно, причём масса  $X_5$  в 1,39 раз меньше, чем масса  $X_3$ .

### **Задача 9-5**

#### **Окрашенный газ**

В сосуде при температуре 15 °С и давлении 30 кПа находится интенсивно окрашенный газ, плотность которого составляет 0.968 г/л. В составе газа – атомы только двух элементов, причём мольные доли элементов равны.

Газ подвергли освещению при постоянной температуре до тех пор, пока давление в сосуде не перестало увеличиваться и достигло 45 кПа. После этого окраска стала менее интенсивной. При добавлении в сосуд раствора щёлочи окраска исчезла, а давление уменьшилось в 2 раза.

Если исходный газ выдержать при температуре 30 °С, то давление в сосуде возрастёт до 39.5 кПа, а после добавления щёлочи оно уменьшится в 5 раз.

1. Установите качественный и количественный состав исходного газа, если известно, что он полностью поглощается раствором щёлочи.
2. Объясните результаты обоих экспериментов. Напишите уравнения реакций и подтвердите ответ расчётами. Учтите, что все описанные реакции протекают до конца.



## Десятый класс

### Задача 10-1

При обжиге минерала **А** на воздухе образуются эквимольные количества газа **Б** (плотностью по гелию 16) и чёрно-серого порошка **В**, содержащего элемент **Х** (реакция 1). Растворение порошка **В** в серной кислоте с последующим упариванием раствора приводит к образованию зелёного кристаллического вещества **Г**, содержащего 20,89 % элемента **Х** (реакция 2). Если к раствору **Г** добавить раствор NaOH, образуется ярко окрашенный осадок **Д** (реакция 3), который в избытке раствора аммиака растворяется с образованием катиона **Е** (реакция 4). Катион **Е** может быть осаждён в виде галогенида **Ж** (реакция 5), например под действием крепкого раствора галогенида калия **З** (массовая доля галогена 67,14 %). Кристаллическое фиолетовое соединение **Ж** содержит 18,30 % элемента **Х** и при осторожном нагревании превращается в жёлто-коричневое бинарное кристаллическое соединение **И** (реакция 6), растворяющееся в воде с образованием зелёного раствора.

1. Определите элемент **Х** и соединения **А–И**. **Ответ обоснуйте**. Состав **Б**, **Г**, **Ж**, **З** подтвердите расчётом.
2. Запишите уравнения реакций описанных превращений.
3. Изобразите строение катиона **Е**.

### Задача 10-2

Дана смесь простых веществ **А**, **Б** и **В**, образованных элементами одной группы периодической системы Д. И. Менделеева. Для определения состава смеси проделаны следующие опыты:

#### Опыт 1

Навеску смеси **тонких порошков А**, **Б** и **В** массой 0,7210 г высыпали в **концентрированный** раствор NaOH на воздухе и нагрели. В результате выделился бесцветный лёгкий газ **Г**, образовался **раствор 1** и осталось не растворившееся вещество **В** массой 0,5180 г (*реакции 1 и 2*).

#### Опыт 2

Осадок вещества **В** отфильтровали, отмыли от щёлочи и высушили, после чего его растворили в 30%-ном растворе азотной кислоты. При этом выделился газ **Д** с плотностью по водороду 14,88, и образовался **раствор 2** (*реакция 3*).

#### Опыт 3

**Раствор 2** упарили почти досуха и твёрдый остаток растворили в воде. К полученному

раствору добавили раствор сульфида калия. Из раствора выпал чёрный осадок вещества **Е** (реакция 4) массой 0,5982 г. При отжиге **Е** на воздухе при 470 °С выделяется газ **Ж** и образуется оранжевое вещество **З** массой 0,5713 г (реакция 5).

#### Опыт 4

**Раствор 1** осторожно нейтрализовали кислотой (реакции 6–7), полученный осадок отделили и обработали концентрированной соляной кислотой осадок частично растворился (реакция 8), а нерастворившийся остаток отделили от **раствора 3** и прокалили (реакция 9). Масса полученного вещества **И** составила 0,1803 г.

#### Опыт 5

Через **раствор 3** пропустили ток сероводорода (реакция 10), выпавший коричневатый осадок **К** отделили, промыли, высушили и взвесили (масса – 0,1828 г).

#### Вопросы

1) Определите вещества **А–К**. Приведите ваши рассуждения и расчёты. Учтите, что без обоснования ответ на этот вопрос не считается верным.

2) Напишите уравнения реакций **1–10**.

3) Определите массовые доли **А**, **Б** и **В** в исходной навеске.

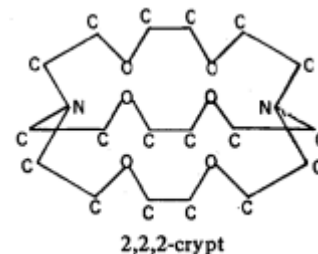
4) При сплавлении натрия с **В** образуется сплав **Х**, содержащий 94,04 % **В**, из раствора **Х** в этилендиамина в присутствии 2,2,2-cript (см. рисунок) можно выделить красные кристаллы ионного соединения **У**. В таблице приведён состав **У**:

Na	<b>В</b>	C	N	H
2,506 %	56,459 %	23,564 %	3,053 %	3,955 %

Рассчитайте состав **У**.

5) Известно, что в состав аниона **У** входят атомы только одного сорта, предложите его строение, ответ обоснуйте.

**ВНИМАНИЕ:** при расчётах относительные атомные массы необходимо брать с точностью до третьего знака после запятой!



#### Задача 10-3

Газообразное при н. у. вещество **А** окисляется при нагревании на платино-родиевом катализаторе с образованием бесцветного газа **Б** (реакция 1), который мгновенно превращается на воздухе в газ **В** бурого цвета (реакция 2). При температуре ниже 135 °С часть молекул газа **В** попарно соединяется в димеры **Г** (реакция 3), причём чем ниже

температура, тем менее интенсивной становится окраска газа. Уже при температуре 25 °С и давлении 1 атм. мольное соотношение **Г/В** в равновесной смеси составляет 2,16/1. Плотность такой смеси по воздуху равна 2,67. При охлаждении смеси **В** и **Г** ниже 21,1 °С она почти полностью обесцвечивается и превращается в неокрашенную жидкость, состоящую из молекул **Г** (иногда слегка желтоватую из-за примеси молекул **В**).

1. Вычислите мольные доли газов **В** и **Г** в равновесной смеси при температуре 25 °С и общем давлении 1 атм., а также константу равновесия димеризации **В** в этих условиях.

2. По данным, приведённым в условии задачи, рассчитайте молекулярную массу газа **В**. К какому классу реакций по знаку теплового эффекта (эндо- или экзотермическим) следует отнести реакцию димеризации **В**? Обоснуйте свой ответ.

При сжигании **А** в кислороде образуются только вода и газ **Д** (реакция 4), являющийся одним из основных компонентов воздуха. Водный раствор **А** окрашивает лакмусовую бумагу в синий цвет.

3. Напишите уравнения реакций 1–4, приведите **названия** веществ **А–Д**,

4. Нормальное атмосферное давление при 0 °С составляет 101,325 кПа. Рассчитайте парциальное давление газа **Д** в кПа в сухом воздухе в этих условиях.

Смесь веществ **Б** и **В** при охлаждении ниже –36 °С реагирует с образованием неустойчивой синей жидкости **Е** (реакция 5). Для получения смеси **Б** и **В** нужного состава в лаборатории используют реакцию 50%-ного водного раствора кислоты **Ж** с крахмалом  $(C_6H_{12}O_5)_n$  (реакция 6).

Для получения вещества **З**, использующегося как удобрение, в промышленности проводят реакцию между **А** и **Ж** (реакция 7). Нагревание **З** до 245 °С приводит к выделению газа **И** (реакция 8).

5. Напишите уравнения реакций 5–8, изобразите **структурные формулы** веществ **Е–И**.

### Задача 10-4

Эквимольную (1 : 1) смесь двух углеводородов **А** и **В** нагревали под давлением в присутствии платинового катализатора до тех пор, пока состав смеси не перестал изменяться (реакция 1). Продукты реакции охладили до комнатной температуры. При этом образовалось только 2 вещества: жидкость **Х** (продукт многотоннажного промышленного производства) и газ **У**. Как **Х**, так и **У** не окисляются  $KMnO_4$  даже в жёстких условиях. **Х** можно получить из

**В** в одну стадию (*реакция 2*). **В** используется для газовой сварки и резки металлов и получается в промышленности при пиролизе метана (*реакция 3*). Окисление исходной смеси двух углеводородов избытком перманганата калия в серной кислоте при нагревании (*реакции 4, 5*) приводит к единственному органическому продукту **Z**, не содержащему третичных атомов углерода. На нейтрализацию 2.19 г **Z** требуется 3.75 г раствора NaOH с массовой долей 32 %.

**X** в реакции с хлороформом,  $\text{CHCl}_3$  (*реакция 6*) в присутствии хлорида алюминия даёт красное окрашивание; продуктом, однако, является бесцветный твёрдый углеводород **C**. При действии на **C** металлического натрия выделяется водород и образуется соль красного цвета (соединение **D**) (*реакция 7*), которая при добавлении водного раствора хлорида аммония превращается обратно в **C** (*реакция 8*). Окисление **D** действием  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  даёт стабильный радикал **E** (*реакция 9*), открытый Гомбергом в 1900 г. Этот радикал имеет жёлтый цвет и сосуществует в химическом равновесии с бесцветным димером **F**, имеющим 9 типов атомов водорода (*реакция 10*).

1. Напишите структурные формулы **A–F**, **X**, **Y**, **Z** и уравнения указанных реакций.
2. Напишите, как будет меняться интенсивность окраски равновесной смеси **E** и **F** при увеличении давления при постоянной температуре. Поясните свой ответ.

### Задача 10-5

#### Свет и разрыв связей

Свет – один из источников энергии для химических превращений. Энергия светового излучения обратно пропорциональна длине волны. Свет с длиной волны 1 см имеет энергию 12.0 Дж/моль.

1. Какие из перечисленных ниже двухатомных молекул могут распадаться на атомы под действием видимого излучения (длина волны от 400 до 700 нм)? Ответ подтвердите расчётом.

Молекула	$\text{H}_2$	$\text{O}_2$	$\text{Br}_2$	$\text{I}_2$	$\text{HBr}$
Энергия связи, кДж/моль	436	497	193	151	366

2. Озон защищает землю от части УФ излучения, поглощая его в стратосфере и разлагаясь на две частицы. Напишите уравнение реакции и оцените длину волны света (в нм), поглощаемого озоном.

Молекула	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Энергия связи ОО, кДж/моль	497	146

3. Свет вызывает цис-транс-изомеризацию алкенов, реакция происходит с разрывом  $\pi$ -связи. Оцените максимальную длину волны света (в нм), который может привести к изомеризации.

Связь	C–C	C=C	C–H	C–F	C–Br
Энергия связи, кДж/моль	348	612	412	484	276

4. Одно из самых опасных для озонового слоя веществ – хладагент Галон-1301, CBrF<sub>3</sub>. Предположите, какие частицы могут образоваться при облучении этого вещества светом с длиной волны: а) 500 нм; б) 300 нм; в) 200 нм? Ответы подтвердите расчётами.

## Одиннадцатый класс

### Задача 11-1

Белые порошки солей **A**, **B** и **C** имеют одинаковый качественный состав. Известно, что одним из элементов в их составе является натрий, массовая доля которого в соли **A** составляет 32,39 %, в соли **B** – 36,50 %, в соли **C** – 26,13 %.

При взаимодействии водного раствора  $\text{AgNO}_3$  с растворами этих солей наблюдаются следующие явления:

- с солью **A** – выпадает осадок жёлтого цвета (*реакция 1*);
- с солью **B** – белый осадок (*реакция 2*), причём нагревание полученной смеси раствора с осадком приводит к его потемнению за счёт образования частиц серебра (*реакция 3*);
- с солью **C** – сразу начинают образовываться частицы серебра (*реакция 4*), причём процесс значительно ускоряется при нагревании до 50 °С.

Безводные кислоты, соответствующие солям **A** (**A<sub>H</sub>**) **B** (**B<sub>H</sub>**) и **C** (**C<sub>H</sub>**) при 20 °С представляют собой неокрашенные, легкоплавкие, хорошо растворимые в воде твёрдые вещества. При нагревании расплавов кислот **B<sub>H</sub>** и **C<sub>H</sub>** образуется газ **D** с запахом гнилой рыбы (*реакции 5 и 6*), плотность которого при нормальных условиях составляет 1,518 г/мл.

1. Установите формулы и напишите названия солей **A**, **B**, **C** и газа **D**.
2. Приведите структурные формулы и названия кислот **B<sub>H</sub>** и **C<sub>H</sub>**.
3. Напишите уравнения реакций **1–6**, а также реакций, которые будут протекать при:
  - нагревании соли **A** (*реакция 7*);
  - взаимодействии щелочного раствора (среда NaOH) соли **B** с  $\text{HgCl}_2$  (*реакция 8*);
  - взаимодействии водного раствора кислоты **C<sub>H</sub>** с иодом (*реакция 9*);
  - взаимодействии газа **D** с иодоводородом (*реакция 10*);
  - взаимодействии газа **D** с избытком хлора при нагревании (*реакция 11*).

### Задача 11-2

Бурое вещество **A** переменного состава существует только в наноразмерном состоянии (диаметр частиц < 10 нм), а также непременно присутствует в живых организмах в виде белковых комплексов, обеспечивающих хранение и межклеточную транспортировку жизненно важного элемента **X**.

Вещество **A** может быть получено в лаборатории при действии избытка водного аммиака на раствор соли **B** (*реакция 1*). Свежеприготовленное вещество **A** легко растворяется

в серной кислоте с образованием соли **В** (реакция 2). Взаимодействие **В** с  $\text{SO}_2$  даёт растворимую в воде соль **С** (реакция 3), которая из водных растворов выделяется в форме кристаллогидрата (массовая доля **X** 20,1 %, кристаллизационной воды 45,3 %). Кроме того, **В** в водном растворе переводит иодид и сульфид ионы в свободные йод (реакция 4) и серу (реакция 5).

Из концентрированных растворов соли **В** при добавлении насыщенного раствора сульфата калия (реакция 6) можно выделить светло-фиолетовые кристаллы смешанного сульфата **Д** (массовая доля **X** 11,1 %, кристаллизационной воды 42,9 %).

Вещество **А** в концентрированном растворе щёлочи может быть окислено хлором (реакция 7) с образованием красно-фиолетового раствора соединения **Е**, которое можно осадить гидроксидом бария (реакция 8) в виде соединения **Ф**. При обработке 1,37 г **Ф** избытком соляной кислоты (реакция 9) выделяется 179 мл удушливого жёлто-зелёного газа с плотностью 3,17 г/л (н. у.).

### Вопросы:

1. Определите неизвестный элемент **X**, ответ обоснуйте;
2. Определите вещества **А–F**, ответ обоснуйте. Состав **Д** и кристаллогидрата **С** подтвердите расчётом;
3. Напишите уравнения реакций 1–9 (в ионной или молекулярной форме);
4. Растворение кристаллов **Д** в воде даёт раствор жёлтого цвета, характерного для водных растворов солей, содержащих элемент **X**. Объясните изменение окраски при растворении **Д** (приведите уравнения реакций).
5. Нагревание при 70 °С в течение суток вещества **А** в 1 М растворе  $\text{NaOH}$  приводит к образованию жёлтых игольчатых кристаллов соединения **Г** (массовая доля **X** 62,9 %), которое широко распространено в природе в форме минерала, названного в честь великого немецкого поэта. Тот же процесс при 100 °С даёт в результате вещество **Н** красно-коричневого цвета (массовая доля **X** 70,0 %), также часто встречающееся в природе в форме различных минералов. Определите состав **Г** и **Н**.

### Задача 11-3

Для промышленного получения вещества **X** в России используются два основных способа.

Способ 1: реакция вещества **А** (85,6 % С, 14,4 % Н по массе) с водой в паровой фазе при 300 °С, катализатор – нанесённая на силикагель фосфорная кислота (стандартная энтальпия

реакции  $\Delta H^\circ = -43.7$  кДж в расчёте на 1 моль вещества **A**).

Способ 2: гидролиз распространённого в природе вещества **B** (44,5 % C, 6,2 % H, 49,3 % O) под действием водного раствора серной кислоты при 250 °C под давлением до вещества **C** (40,0 % C, 6,7 % H, 53,3 % O;  $\Delta H^\circ = -26,2$  кДж/моль на 1 моль вещества **C**), затем ферментативное разложение вещества **C** в подкисленном водном растворе ( $\Delta H^\circ = -67,7$  кДж/моль на 1 моль вещества **C**).

Энтальпия образования из элементов при стандартных условиях вещества **A**  $\Delta_f H^\circ = 1,87$  кДж/г, вещества **B**  $\Delta_f H^\circ = -5,93$  кДж/г, вещества **C**  $\Delta_f H^\circ = -7,07$  кДж/г.

1. Определите брутто-формулы веществ **X**, **A–C**, напишите их названия. Запишите уравнения упомянутых реакций.

2. Вычислите стандартную энтальпию образования вещества **X**. Приведите расчёты.

3. Вещество **A** всегда содержит примесь ближайшего гомолога. Какая основная примесь будет присутствовать в продукте синтеза по методу 1?

4. Какой из методов более выгоден экономически в России и Европе, если пренебрегать энергетическими затратами, незначительным выходом и стоимостью катализаторов, а рыночная цена 1 тонны вещества **A** в России составляет 15 000 рублей, в Европе 1 000 евро; вещества **B** в России 40 000 рублей, в Европе 600 евро. Подтвердите ответ расчётом.

5. Ещё один распространённый способ получения вещества **X** основан на гидролизе изомера вещества **B** с образованием на первой стадии того же самого продукта **C**. Как называется этот изомер? Требуется ли для его гидролиза более жёсткие условия, чем в случае **B**?

Вещество **X** может использоваться в качестве альтернативного экологически чистого топлива (хотя и требует несколько модифицированные версии двигателей).

6. При какой цене за тонну использование **X** станет экономически выгодно по сравнению с бензином, если себестоимость бензина АИ-95 в России составляет 8 рублей за литр, а теплота сгорания 33 МДж/л? Подтвердите ответ расчётом.

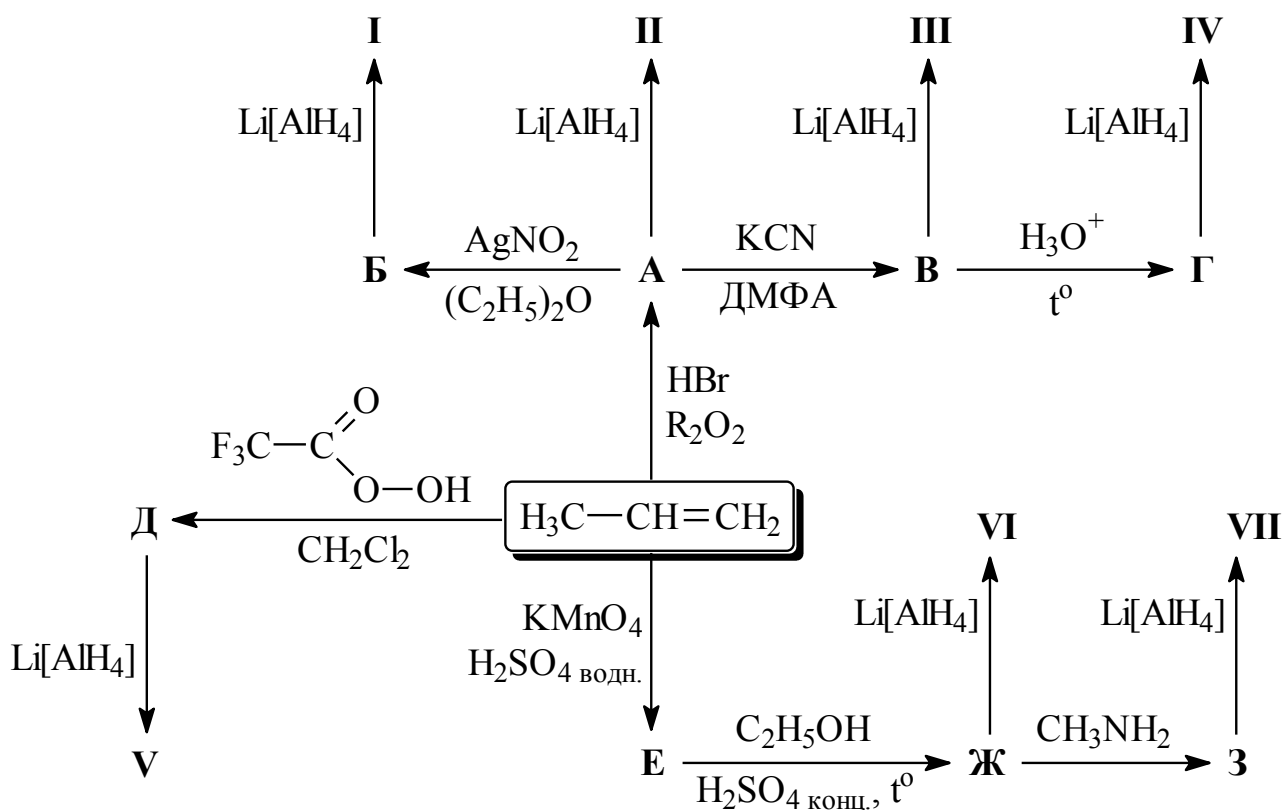
### Задача 11-4

Тетрагидридоалюминат лития ( $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ , алюмогидрид лития) часто используется в органическом синтезе в качестве эффективного восстановителя самых разнообразных органических соединений. В лабораторной практике это соединение можно получить при взаимодействии безводного хлорида алюминия с гидридом лития в абсолютном (безводном) диэтиловом эфире.



- Почему получение  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  важно осуществлять в безводных условиях? Поясните свой ответ с помощью соответствующего уравнения реакции.
- Можно ли получить безводный  $\text{AlCl}_3$  а) при взаимодействии металлического алюминия с концентрированной соляной кислотой; б) при взаимодействии металлического алюминия с хлором; в) при прокаливании кристаллогидрата  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  на воздухе? Дайте необходимые пояснения и напишите уравнения упомянутых в пунктах а–в реакций.

На приведённой ниже схеме превращений соединения I–VII получены с помощью восстановления алюмогидридом лития соединений А–З, принадлежащих к восьми различным классам органических соединений.



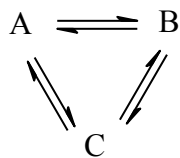
Примечание:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-$ ; ДМФА – диметилформамид (растворитель)

- Напишите структурные формулы органических соединений А–З и I–VII.
- Напишите уравнение реакции (со всеми продуктами и стехиометрическими коэффициентами) окисления пропена перманганатом калия в сернокислой среде (получение соединения E).

### Задача 11-5

#### Равновесие изомеризации

В реакции изомеризации, протекающей в газовой фазе, участвуют три изомера **A**, **B** и **C**. При некоторой температуре  $T$  в системе устанавливается равновесие:



Реакциям  $A \rightleftharpoons B$ ,  $A \rightleftharpoons C$  и  $B \rightleftharpoons C$  соответствуют константы равновесия  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$ .

#### Вопросы:

1. Выразите константы равновесия  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$  через равновесные мольные доли изомеров, содержащихся в смеси.
2. Сколько из этих констант равновесия (одна, две или три) необходимо для расчёта состава равновесной смеси в указанной системе? Объясните свой ответ.
3. Выведите формулы для расчёта равновесных мольных долей изомеров **A**, **B** и **C** в смеси через константы равновесия.
4. Изомер **A** нагревали при температуре 500 К до достижения равновесия. Выход изомера **B** составил 28 %, а изомера **C** 56 %. Рассчитайте значения констант  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$ .
5. При 600 К стандартные энергии Гиббса образования трёх изомерных веществ **A**, **B** и **C** – *n*-пентана, изопентана (2-метилбутана) и неопентана (2,2-диметилпропана) равны 141, 138 и 145 кДж/моль соответственно. Рассчитайте значения констант равновесия  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$  и мольные доли изомерных пентанов в равновесной смеси.

#### Необходимые знания:

Стандартная энергия Гиббса образования вещества – изменение энергии Гиббса для реакции образования данного вещества из простых веществ при стандартных условиях. Обозначается  $\Delta_f G^\circ$  (индекс  $f$  обозначает «formation» (образования), значок  $^\circ$  обозначает стандартные условия).

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K, \text{ или } K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}.$$

$$R = 8.314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

## Экспериментальный тур

### Девятый класс

**Задание:** В семи пронумерованных пробирках находятся растворы следующих веществ:  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Используя растворы только этих веществ, определите соединение в каждой пробирке. Решение представьте в виде таблицы с указанием цветов осадков и наблюдаемых явлений при добавлении избытка реактивов, нагревании и охлаждении раствора. Напишите уравнения реакций  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{AgNO}_3$  с  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , взятом в недостатке и избытке. Будут ли эти соли растворяться в избытке реагента? Если будут, то почему?

**Реактивы:** 0,5М растворы  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

**Оборудование:** штатив с пронумерованными пробирками (7 пробирок с веществами и 7 чистых пробирок), пипетка глазная, палочка для перемешивания, водяная баня, стакан для промывания пипетки.

## Десятый класс

**Задание:** Лаборант, разлив по склянкам растворы кислот:  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , обнаружил, что забыл наклеить на них этикетки. Лаборант не огорчился, так как у него был раствор  $\text{BaCl}_2$ . Используя имеющиеся на рабочем столе реактивы и растворы кислот, определите в какой из склянок находится каждая из кислот, а также определите концентрацию  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в моль/л. Напишите уравнения реакций взаимодействия кислот с раствором  $\text{BaCl}_2$ .

**Реактивы:**  $\sim 0,1$  М  $\text{HCl}$ ,  $\sim 0,05$  М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\sim 0,05$  М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\sim 0,1$  М  $\text{BaCl}_2$ ,  $\sim 0,1$  М  $\text{NaOH}$ ,  $0,0500$  М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , индикатор фенолфталеин.

**Оборудование:** пронумерованные склянки с кислотами (3 шт), штатив с пробирками (3 шт), бюретка на 25 мл, колбы для титрования (2–3 шт), пипетка Мора на 10 мл, глазная пипетка, стеклянная палочка, воронка, стакан для промывания пипетки.



## Методика определения

### Стандартизация раствора ЭДТА

В колбу для титрования вносят аликвотную порцию 10 мл раствора  $ZnSO_4$ , добавляют ~5 мл аммиачного буферного раствора, несколько капель индикатора эриохромового чёрного Т и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски индикатора из красно-фиолетовой в синюю. Титрование повторяют до получения трёх результатов, отличающихся не более чем на 0,1 мл. Эти результаты усредняют и используют для дальнейших расчётов.

### Методика определения концентрации ионов свинца

В колбу для титрования вносят аликвотную порцию 10 мл анализируемого раствора свинца, добавляют ~5 мл ацетатного буферного раствора, несколько капель индикатора ксиленолового оранжевого и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски индикатора из красной в жёлтую. Титрование повторяют до получения трёх результатов, отличающихся не более чем на 0,1 мл. Эти результаты усредняют и используют для дальнейших расчётов.

**Реактивы:** ~0,025 М ЭДТА, 0,0250 М  $ZnSO_4$ , ацетатный буферный раствор (рН = 5), аммиачный буферный раствор (рН 9,5 – 9,8). Индикаторы: ксиленоловый оранжевый и эриохромовый чёрный Т.

**Оборудование:** бюретка на 25 мл, пипетка Мора на 10 мл, воронка, мерная колба на 100 мл, колбы для титрования на 100 мл (2 шт.), резиновая груша для отбора проб.

## Решения задач теоретического тура

### Девятый класс

#### Решение Задачи 9-1 (автор: Ильин М. А.)

1. Обозначим состав хлорида **A** в виде  $\text{XCl}_n$ , а атомную массу металла **X** –  $x$  а. е. м. Тогда:

$$\omega(\text{Cl}) = \frac{35,45n}{x + 35,45n} = 0,7975 \Rightarrow 35,45n = 0,7975x + 28,27n \Rightarrow 0,7975x = 7,18n \Rightarrow x = 9,00n.$$

Перебирая целочисленные значения  $n$  от 1 до 8, приходим к единственному разумному варианту **X** – Al, а **A** –  $\text{AlCl}_3$  ( $M = 133,4$  г/моль). Учитывая, что стехиометрический состав хлорида **E** –  $\text{YCl}_3$ , находим атомную массу металла **Y**:

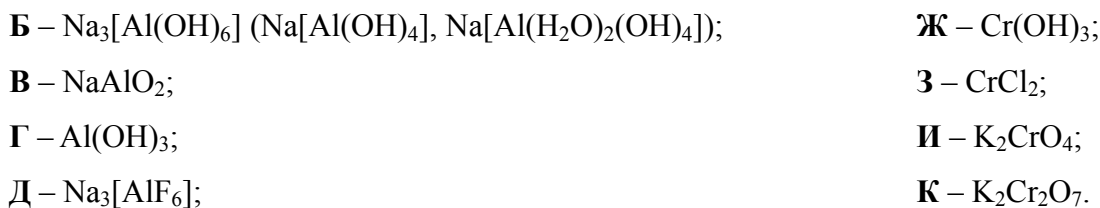
$$(133,4 \cdot 1,187) - (35,45 \cdot 3) = 158,3 - 106,4 = 51,9 \text{ а. е. м.}$$

Таким образом, **Y** – Cr.

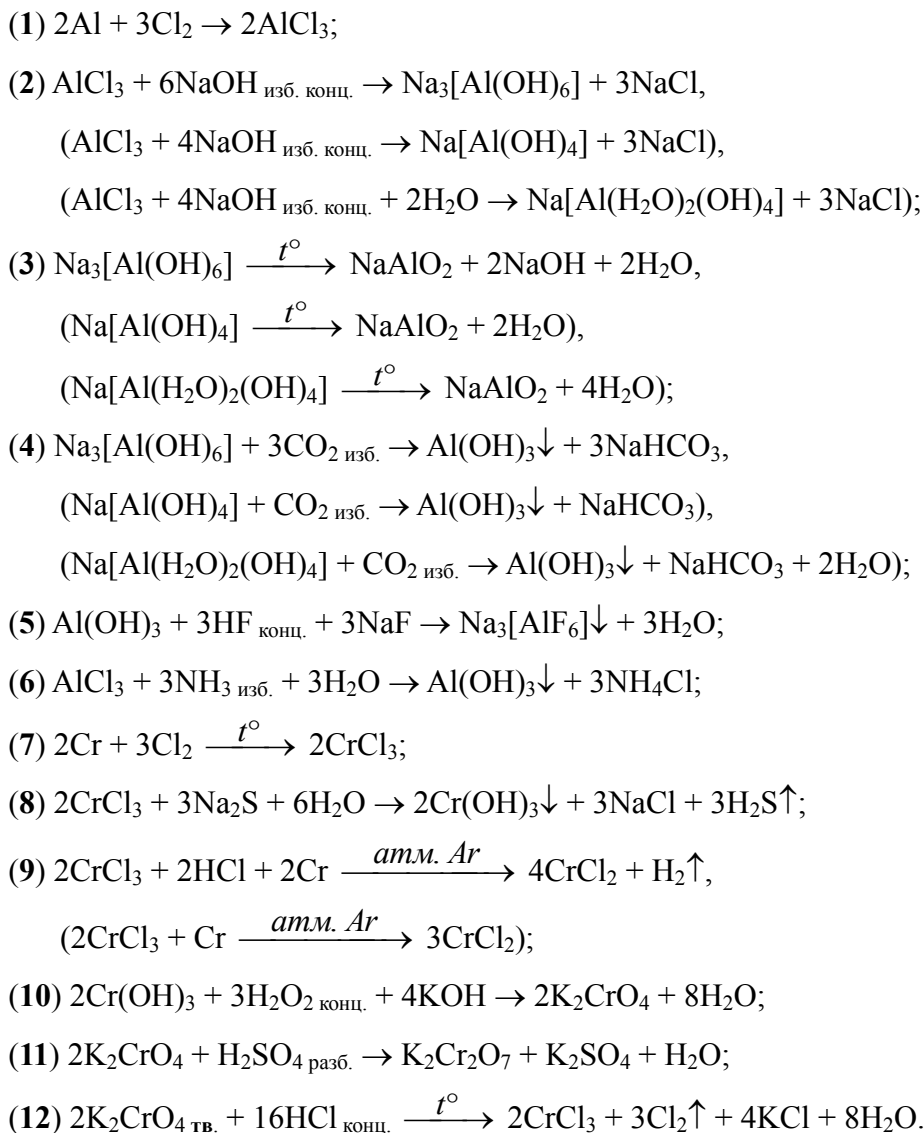
2. При взаимодействии избытка концентрированного раствора щёлочи с хлоридом алюминия в зависимости от pH возможно образование гидроксокомплексов различного состава (реакция 2). Гидроксоалюминаты устойчивы лишь в водных растворах, при упаривании их водных растворов и последующем прокаливании ( $800^\circ\text{C}$ ) происходит образование метаалюминатов (реакция 3). При пропускании избытка углекислого газа через раствор гидроксоалюминатов выпадает студенистый осадок гидроксида алюминия переменного состава (реакция 4), который также образуется при добавлении избытка водного раствора аммиака к раствору хлорида алюминия. При взаимодействии гидроксида алюминия с плавиковой кислотой в присутствии фторида натрия образуется соединение, содержащее устойчивый гексафтороалюминат-ион (реакция 5).

При добавлении водного раствора сульфида натрия к раствору хлорида хрома происходит необратимый гидролиз, в результате чего образуется осадок гидроксида хрома (III) (реакция 8). При добавлении избытка раствора соляной кислоты и металлического хрома в инертной атмосфере образуется раствор хлорида хрома (II) (реакция 9). Концентрированный раствор пероксида водорода в щелочной среде (KOH) приводит к окислению Cr(III), в результате чего образуется хромат калия (реакция 10). Хромат-ионы устойчивы лишь в нейтральной и щелочной среде, при подкислении раствором сильной минеральной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  разб.) они довольно быстро превращаются в дихромат-ионы (реакция 11), которые в кислой среде проявляют довольно сильные окислительные свойства (реакция 12). Таким образом, формулы соединений **A–K**:



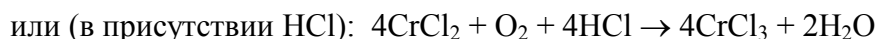


Уравнения реакций (1–12):



3. Тривиальное (оно же минералогическое) название соединения Д – **криолит**. Для получения алюминия используется смесь  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (~10–15 %) и  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  (~85–90 %). Криолит позволяет **существенно понизить температуру проведения электролиза** ( $t_{\text{пл.}}(\text{Al}_2\text{O}_3) \sim 2053^\circ\text{C}$ !), а также **значительно увеличить электропроводность расплава**.

4. Водный раствор хлорида хрома (II) будет быстро окисляться кислородом воздуха до соединений Cr(III):





**Система оценивания:**

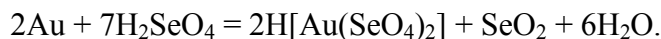
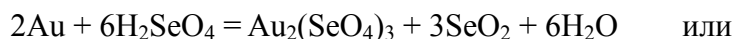
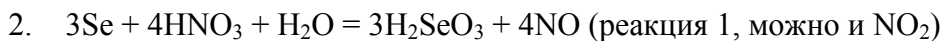
1. Металлы X и Y (с расчётами) \_\_\_\_\_ **1 балл**  
*Примечание:* без расчётов ответ оценивается 0,5 балла.
2. Формулы соединений А–К \_\_\_\_\_ **0,5 б. × 10 = 5 баллов**  
Уравнения реакций (1–12) \_\_\_\_\_ **1 б. × 12 = 12 баллов**  
**Всего за пункт 2 \_\_\_\_\_ 17 баллов**  
*Примечания:* если не указано агрегатное состояние соединения И в реакции 12 – 0,5 баллов за эту реакцию; если в уравнениях реакций нет стехиометрических коэффициентов, но указаны все реагенты и продукты – 0,5 балла; в иных вариантах (нет коэффициентов и указаны не все вещества-участники реакции) – ответ оценивается в 0 баллов.
3. Тривиальное (минералогическое) название соединения Д \_\_\_\_\_ **0,5 балла**  
Цель добавления Д (любая из двух перечисленных в решении) \_\_\_\_\_ **0,5 балла**  
**Всего за пункт \_\_\_\_\_ 1 балл**
4. Уравнение реакции окисления раствора З на воздухе \_\_\_\_\_ **1 балл**  
*Примечание:* необходимо оценивать 1 баллом уравнения реакций с образованием других основных солей хрома(III) или средней соли в присутствии соляной кислоты; если в уравнении реакции нет стехиометрических коэффициентов, но указаны все реагенты и продукты – 0,5 балла; в иных вариантах (нет коэффициентов и указаны не все вещества-участники реакции) – ответ оценивается в 0 баллов.
- Всего \_\_\_\_\_ 20 баллов**

**Решение Задачи 9-2 (автор: Лебедева О.К.)**

1. Из условия задачи видно, что элемент X может образовывать по меньшей мере две кислоты, одна из которых очень сильный окислитель. **Кислота 1** получается при действии азотной кислоты на простое вещество. Значит, элемент X – неметалл, расположенный в главных подгруппах 6–7 групп. Неметаллы главных подгрупп 4–5 группы могут образовывать несколько кислот. Сильным окислителем, способным растворять золото, может быть только азотная кислота в смеси с соляной (царская водка), но в условии сказано, что в реакции не образуются газообразные продукты. Галогены в природе в виде простых веществ не встречаются, значит, речь может идти только об элементе 6 группы главной подгруппы.

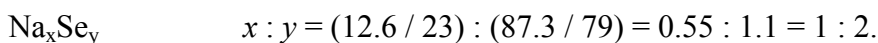
В природе часты минералы, содержащие серу и сера встречается в самородном виде. У элементов 6 группы могут быть кислоты состава  $H_2EO_3$  и  $H_2EO_4$ . (E = S, Se, Te, Po).

Элемент **Y** – сера. Элемент **X** может быть селен, теллур или полоний. По процентному составу кислоты **1**  $H_2EO_3$  элемент **X** – селен (Se). ( $\omega = M(Se)/M(H_2SeO_3) = 79/129 = 61.2\%$ ). Тогда кислота **1** –  $H_2SeO_3$  а кислота **2** –  $H_2SeO_4$ .

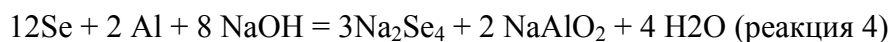


3. Селен от Селены греческой богини луны.

4. Установим состав соединения **Б**. Исходя из того, что оно бинарное и включает селен, можно предположить, что это соединение с водородом, алюминием, натрием или оксид. По процентному содержанию селена с учётом того, что в состав входят цепочки  $Se_4$  можно исключить соединения с водородом и кислородом. Значит, это алюминий или натрий. Рассмотрим соединение с натрием:



Простейшая формула  $NaSe_2$ . Т.к. соединение содержит цепочки  $Se_4$ , то формула **В** =  $Na_2Se_4$ . Для алюминия нет веществ, удовлетворяющих условию.



#### Система оценивания:

- |  |          |
|--|----------|
| 1. Установление элементов <b>X, Y</b> по 2 балла,                | 4 балла  |
| 2. Установление формулы кислоты <b>1</b> и <b>2</b> по 1.5 балла | 3 балла  |
| 3. Уравнения реакции <b>1–3</b> по 2 балла                       | 6 баллов |
| 4. Ответ на вопрос <b>3</b>                                      | 1 балл   |
| 5. Установление формулы вещества <b>Б</b>                        | 4 балла  |
| 6. Уравнение реакции <b>4</b>                                    | 2 балла  |

**ИТОГО: 20 баллов**

#### Решение Задачи 9-3 (авторы: Медведев И. Н., Долженко В. Д.)

1) После первых двух опытов нетронутым осталось вещество **A** массой 0,6005 г. Далее его сожгли и получили газообразный оксид **E**, количество которого равно  $1,12 / 22,4 = 0,05$  моль. Пусть он содержит два атома **A** в молекуле, тогда количество **A** равно 0,1 моль и

$$M(A) = 0,6005 : 0,1 = 6 \text{ г/моль,}$$

то есть близко к литию. Но литий газообразных оксидов не образует (к тому же, он растворился бы в предыдущих опытах).

Значит, в молекуле **Е** один атом **А**. Тогда количество **А** равно 0,05 моль и

$$M(A) = 0,6005 : 0,05 = 12 \text{ г/моль.}$$

Тогда это углерод и углекислый газ. Итак, **А** – это С, **Е** – это  $\text{CO}_2$ .

Значит, в задаче идёт речь об элементах подгруппы углерода.

**Раствор 1** не содержит **А** и **Б**, значит в нём содержится только нитрат элемента **В** (так как раствор получен растворением **В** в азотной кислоте). Причём азотная кислота в такой концентрации окисляет элементы группы углерода только до степени окисления +2. В **опыте 4** этот нитрат выделили из раствора и растворили в воде. После этого с помощью сульфида калия был осаждён, вероятно, сульфид. Тогда **З** имеет формулу **BS** (степень окисления равна +2). Если атомная масса **В** равна  $x$ , то массовая доля **В** в соединении **З** равна

$$\omega_1 = \frac{x}{x + 32};$$

а поскольку масса **З** равна 3,5890 г, то масса простого вещества **В** равна

$$m_1 = \omega_1 \cdot 3,5890 = \frac{3,5890x}{x + 32}.$$

Оставшиеся элементы подгруппы углерода при растворении в концентрированной щёлочи окисляются до соединений со степенью окисления +4. Значит, при добавлении кислоты в **опыте 5** выпадает гидратированный оксид вида  $\text{BO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Он при прокаливании даст оксид  $\text{BO}_2$  (он же вещество **И**). Пусть молярная масса **Б** равна  $y$ . Тогда, аналогично предыдущим рассуждениям, исходя из того, что масса **И** равна 2,1030 г, масса **Б** равна

$$m_2 = \omega_2 \cdot 2,1030 = \frac{2,1030y}{y + 32}.$$

Так как масса исходной смеси равна 4,6915 г, а масса углерода равна 0,6005 г, то

$$m_1 + m_2 = 4,6915 - 0,6005 = 4,0910$$

$$\frac{3,5890x}{x + 32} + \frac{2,1030y}{y + 32} = 4,0910$$

$$x = \frac{4189,184 + 63,616y}{1,601y - 16,064}$$

Рассмотрим все возможные варианты:

Если **Б** – это свинец, то  $y = 207,2$ , тогда  $x = 55$ , то есть марганец. Но он находится не в группе углерода.

Если **Б** – это олово, то  $y = 118,71$ , тогда  $x = 67,5$ , то есть между галлием и цинком. Но ни тот, ни другой не располагаются в группе углерода.

Если **Б** – это германий, то  $y = 72,61$ , тогда  $x = 88$ , то есть стронций. Он тоже не в группе углерода.

Если **Б** – это кремний, то  $y = 28,09$ , тогда  $x = 207$ , то есть свинец.

Число рассматриваемых вариантов можно сократить, если знать, что в щёлочи растворяются только кремний и олово, а чёрный сульфид образует свинец.

Значит, **Б** – это Si, **В** – это Pb, **И** – это SiO<sub>2</sub>, **З** – это PbS.

Газ **Г** – один из оксидов азота, которые обычно выделяются при реакциях металлов с азотной кислотой. Молярная масса **Г** при этом равна  $14,88 \cdot 2,02 = 30$  г/моль. Из всех оксидов азота такую молярную массу имеет только NO. **Г** – это NO.

При реакции кремния с концентрированной щёлочью образуется водород. Значит, газ **Д** – это H<sub>2</sub>.

**Ж** кристаллизовалось из раствора, полученного пропусканием через щёлочь углекислого газа. Значит, это карбонат натрия. Но массовая доля кислорода в **Ж** равна 72,68 % (в безводном карбонате – 45,28 %). Значит, это кристаллогидрат вида Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O. Массовую долю кислорода в нём можно выразить:

$$\omega(O) = \frac{48 + 16n}{106 + 18n} = 0,7268. \text{ Значит } n = 10,0$$

Значит, **Ж** – это Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O.

## 2) Уравнения реакций

1.  $3 \text{Pb} + 8 \text{HNO}_3 = 3 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NO}\uparrow + 4 \text{H}_2\text{O}$
2.  $\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2 \text{H}_2$
3.  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$
4.  $\text{CO}_2 + 2 \text{NaOH} + 9 \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
5.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{S} = 2 \text{KNO}_3 + \text{PbS}\downarrow$
6.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2 \text{HCl} + (n-1) \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}\downarrow + 2 \text{NaCl}$
7.  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + n \text{H}_2\text{O}$

3) Массы углерода и свинца рассчитаны ранее. Теперь довольно легко найти массовые доли веществ в исходной смеси:

$$\omega(C) = \frac{0,6005}{4,6915} = 0,1280 = 12,80\%$$

$$\omega(\text{Pb}) = \frac{3,1080}{4,6915} = 0,6625 = 66,25\%$$

$$\omega(\text{Si}) = 100 \% - 12,80 \% - 66,25 \% = 20,95 \%$$

Количество выделенного из раствора гидрата карбоната натрия:

$$\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{8,5637}{286,17} = 0,030 \text{ моль}$$

Т. к. на 1 формульную единицу  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  приходится 1 моль углерода, максимальное количество  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  равно исходному количеству моль углерода, т. е. 0,05 моль.

$$\text{Выход } \eta = \frac{\nu}{\nu_{\text{теор}}} = \frac{0,03}{0,05} = 0,6 = 60\%$$

**Система оценивания:**

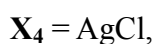
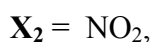
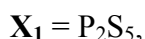
1. *Определение веществ А – И по 0,5 балла*  
Расчёты  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  по 1 баллу **9,5 баллов**
2. *Уравнения реакций по 1 баллу* **7 баллов**
3. *Расчёт массовых долей веществ в исходной смеси – 2,5 балла* **3,5 балла**  
(верные массовые доли для любых 2-х по 1 баллу, третий – 0,5 балла)  
Расчёт выхода  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – 1 балл

**ИТОГО: 20 баллов**

**Решение Задачи 9-4 (авторы: Дроздов А. А., Андреев М. Н.)**

Бурый газ, выделяющийся при реакции неизвестного вещества с концентрированной азотной кислотой – это оксид азота (IV)  $\text{NO}_2$ . Осадок  $\text{X}_3$ , образующийся при действии раствора хлорида бария на азотнокислый раствор, полученный при растворении  $\text{X}_1$ , это сульфат бария  $\text{BaSO}_4$ , нерастворимый в кислотах (фосфат бария в этих условиях не образуется, т. к. в растворе кислая среда из-за большого избытка азотной кислоты). Осадок  $\text{X}_4$ , полученный при добавлении нитрата серебра, это хлорид серебра  $\text{AgCl}$ . Жёлтый осадок  $\text{X}_5$ , образующийся при осторожном добавлении щёлочи, может представлять собой оксид ртути  $\text{HgO}$  или фосфат серебра  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Массовое отношение  $\text{X}_3 : \text{X}_5 = 1,074$  для  $\text{BaSO}_4 : \text{HgO}$ , что не соответствует приведённому в условии. В случае фосфата серебра мольное отношение  $\text{Ag}_3\text{PO}_4 : \text{BaSO}_4 = 419 \cdot 1,39 : 233 = 1 : 2,5$ , то есть  $2\text{Ag}_3\text{PO}_4 : 5\text{BaSO}_4$ , что соответствует соотношению элементов  $\text{P} : \text{S} = 2 : 5$  и формуле  $\text{X}_1 \text{P}_2\text{S}_5$ .

Итак,



2) Уравнения реакций:

1.  $P_2S_5 + 40HNO_3 = 2H_3PO_4 + 5H_2SO_4 + 40NO_2 + 12H_2O$ ;
2.  $H_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4\downarrow + 2HCl$ ;
3.  $AgNO_{3(изб)} + HCl = AgCl\downarrow + HNO_3$ ;
4.  $HNO_3 + NaOH = NaNO_3 + H_2O$ ;
5.  $2H_3PO_4 + 6NaOH + 3AgNO_3 = 2Ag_3PO_4\downarrow + 6NaNO_3 + 3H_2O$ .

**Система оценивания:**

- |   |           |
|---|-----------|
| 1. Определение веществ $X_1 - X_5$ по 2 балла | 10 баллов |
| 2. Уравнения реакций по 2 балла               | 10 баллов |
| <b>ИТОГО: 20 баллов</b>                       |           |

**Решение Задачи 9-5 (автор: Ерёмин В. В.)**

1. Найдём молярную массу газа.

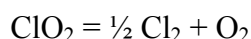
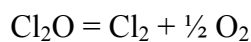
$$M = \frac{\rho RT}{P} = \frac{0.968 \cdot 8.314 \cdot 288}{30} = 77.3 \text{ г/моль}$$

Газы состава XY (по условию, число атомов обоих элементов – одно и то же) с такой молярной массой нет, следовательно он представляет собой смесь газов. Оба газа поглощаются щёлочью, поэтому весьма вероятно, что это – кислотные оксиды, поэтому один из двух элементов – кислород.

Один из газов имеет молярную массу больше, чем 77.3 г/моль, и представляет собой кислотный оксид. Можно предположить  $Cl_2O$ , тогда второй газообразный оксид –  $ClO_2$ . Из условия  $N(Cl) = N(O)$  находим, что  $N(Cl_2O) = N(ClO_2)$ , т.е. газ представляет собой эквимольную смесь  $Cl_2O$  и  $ClO_2$ . Проверяем:

$$M_{cp}(Cl_2O, ClO_2) = 0.5M(Cl_2O) + 0.5M(ClO_2) = 77.25 \text{ г/моль} - \text{подходит.}$$

2. а) При освещении давление увеличивается в 1.5 раза. Это соответствует полному разложению обоих оксидов на простые вещества:



В результате разложения образуется эквимольная смесь  $Cl_2$  и  $O_2$ . При добавлении щёлочи весь хлор поглощается, окраска исчезает, и давление уменьшается в 2 раза:



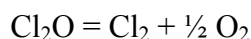
(газ – холодный, поэтому образуется гипохлорит).

б) При нагревании давление меняется как вследствие увеличения температуры, так и за счёт химической реакции. Пересчитаем давление на исходную температуру 15 °С:

$$39.5 \text{ кПа} \cdot 288 \text{ К} / 303 \text{ К} = 37.5 \text{ кПа.}$$

Это означает, что за счёт химической реакции оно увеличилось на  $\frac{1}{4}$  по сравнению с

первоначальным. Следовательно, при 30 °С разложился только один из двух оксидов. Какой именно? Допустим, исходная смесь содержала по  $x$  моль  $\text{Cl}_2\text{O}$  и  $\text{ClO}_2$ , всего  $2x$  моль. После нагревания общее количество вещества увеличилось на  $\frac{1}{4}$  и составило  $2.5x$  моль, а после добавления щёлочи осталось всего  $0.5x$  моль газа (давление уменьшилось в 5 раз). И хлор, и неразложившийся оксид хлора поглощаются раствором щёлочи, следовательно остался кислород  $\text{O}_2$ . В таком количестве ( $0.5x$  моль) он образуется при разложении  $\text{Cl}_2\text{O}$ :



Реакции со щёлочью:



(в этом случае можно принимать и образование  $\text{KClO}_3$ , так как температура более высокая),



*Ответы.*

1. По 50 %  $\text{Cl}_2\text{O}$  и  $\text{ClO}_2$ .
2. а) При освещении оба оксида разложились на простые вещества.  
б) При нагревании разложился только  $\text{Cl}_2\text{O}$ .

***Система оценивания:***

- |   |          |
|---|----------|
| 1. Расчёт молярной массы газа   | 1 балл   |
| Идея о том, что газ представляет собой смесь  | 1 балл   |
| Определение формул газов  | 2 балла  |
| Определение соотношения<br>(неважно, по молярной массе или по мольной доле)   | 2 балла  |
| 2. 4 Уравнения реакций по 2 балла<br>(2 реакции разложения, реакции $\text{Cl}_2$ и $\text{ClO}_2$ со щёлочью)<br>если продукты правильные, но реакция не уравнена – 1 балл | 8 баллов |
| Объяснение эксперимента с освещением, с расчётами<br>(идея полного разложения без расчётов – 1 балл)  | 2 балла  |
| Объяснение эксперимента с нагреванием<br>Из них<br>за идею разложения только одного из оксидов – 1 балл<br>за пересчёт давления к исходной температуре – 1 балл             | 4 балла  |

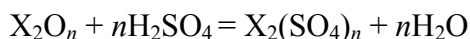
***ИТОГО: 20 баллов***

## Десятый класс

### Решение Задачи 10-1 (автор: Белоусов Ю. А.)

1. Газ **Б** с плотностью по гелию 16 имеет молярную массу 64 г/моль, что соответствует оксиду серы (IV). Можно предположить, что минерал – сульфид неизвестного металла **X**, а **В** – оксид того же металла. Поскольку при обжиге образуются эквимольные количества продуктов, можно заключить, что состав минерала **XS**.

При растворении оксида **В** в серной кислоте образуется сульфат **X**. Проверим это предположение:



$$\omega(X) = \frac{2M(X)}{2M(X) + n \cdot M(SO_4^{2-})} \Rightarrow M(X) = \frac{\omega(X) \cdot \frac{n}{2} \cdot M(SO_4^{2-})}{1 - \omega(X)}$$

$$M(X) = M(SO_4^{2-}) \cdot n/2 \cdot \omega(X) / (1 - \omega(X)) = 96 \cdot n/2 \cdot (1 - 0.2089)$$

При  $n = 1$   $M(X) = 12,68$  г/моль (нет соответствия)

При  $n = 2$   $M(X) = 25,35$  г/моль (нет соответствия)

При  $n = 3$   $M(X) = 38,03$  г/моль (нет соответствия),

При  $n = 4$   $M(X) = 50,70$  г/моль (V, но из водного раствора выделяется  $VO_2SO_4$ ).

Таким образом, сульфат состава  $X_2(SO_4)_n$  не подходит. При упаривании водного раствора может образоваться кристаллогидрат сульфата **X**:  $X_2(SO_4)_n \cdot mH_2O$ . В данном случае придётся перебирать все возможные значения  $n$  и  $m$ .

$$\omega(X) = \frac{2M(X)}{2M(X) + n \cdot M(SO_4^{2-}) + m \cdot M(H_2O)} \Rightarrow M(X) = \frac{\omega(X) \cdot \frac{n}{2} \cdot M(SO_4^{2-}) + m \cdot M(H_2O)}{1 - \omega(X)}$$

$M_2(SO_4)_n$

$n$	$m$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1		15,05	17,43	19,80	<b>22,18(Na)</b>	24,56	26,93	29,31	31,69	34,06
3		40,40	42,78	<b>45,15(Sc)</b>	47,53	49,91	52,28	54,66	57,04	59,41

$2(M(SO_4)_{n/2} \cdot m/2 H_2O)$

$n$	$m$	2	4	6	8	10	12	14	16
2		30,10	34,86	<b>39,61(Ca)</b>	44,36	49,12	53,87	<b>58,62(Co, Ni)</b>	<b>63,38(Cu)</b>
4		<b>55,45(Mn)</b>	60,21	64,96	<b>69,71(Ga)</b>	74,47	79,22	83,97	88,73

Этот способ не оптимален, т. к. требует много расчётов, но не даёт однозначный ответ в силу большого числа возможных вариантов, для рассмотрения которых необходимо привлечение дополнительных данных. Разумнее сначала выбрать круг возможных металлов на основании дополнительных данных, а затем проводить для них расчёт.



Рассмотрим свойства описываемых соединений. Зелёный цвет кристаллогидрата сульфата можно ожидать для солей ванадия (III), хрома (III), и никеля (II). Добавление к раствору сульфата щёлочи должно приводить к образованию осадка гидроксида металла, а при его растворении в аммиаке образуется комплекс фиолетового цвета, что характерно для меди (II) и никеля (II).

Из предыдущей таблицы видно, что из упомянутых металлов условию соответствуют  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CuSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Последний не существует, т. к. сульфат меди кристаллизуется с 5 молекулами воды ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , медный купорос) и имеет голубую окраску.

Таким образом, **А** – сульфид никеля  $\text{NiS}$ , **Б** – оксид серы  $\text{SO}_2$ , **В** – оксид никеля  $\text{NiO}$ , **Г** – гептагидрат сульфата никеля,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Осадок **Д** – гидроксид никеля  $\text{Ni(OH)}_2$ .

Молярная масса галогена в галогениде калия  $\text{KHal}$  (вещество **З**) может быть вычислена:

$$\omega(\text{Hal}) = \frac{M(\text{Hal})}{M(\text{Hal}) + M(\text{K})} \Rightarrow M(\text{Hal}) = \frac{\omega(\text{Hal}) \cdot M(\text{K})}{1 - \omega(\text{Hal})} = \frac{0,6714 \cdot 39,0983}{1 - 0,6714} \approx 79,9$$

Вещество **З** – это бромид калия  $\text{KBr}$ .

Установим формулу вещества **Ж**. По условиям его получения в результате взаимодействия образующегося в реакции 4 комплексного катиона **Е** с бромидом калия, можно заключить, что формула **Ж**  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]\text{Br}_2$ . Определим  $n$ :

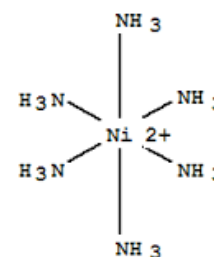
$$\omega(\text{Ni}) = \frac{M(\text{Ni})}{M(\text{Ni}) + n \cdot M(\text{NH}_3) + 2 \cdot M(\text{Br})} \Rightarrow n = \frac{(1 - \omega(\text{Ni})) \cdot M(\text{Ni})}{\omega(\text{Ni}) \cdot M(\text{NH}_3)} - \frac{2 \cdot M(\text{Br})}{M(\text{NH}_3)} =$$

$$= \frac{(1 - 0,1830) \cdot 58,6934}{0,1830 \cdot 17,031} - \frac{2 \cdot 79,904}{17,031} \approx 6$$

Значит вещество **Ж** –  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ . **Е** – катион аминокомплекса  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . Бинарное соединение **И**, получаемое при разложении **Ж** – это бромид никеля  $\text{NiBr}_2$ .

2. Уравнения реакций:

1.  $\text{NiS} + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{NiO} + \text{SO}_2$ ;
2.  $\text{NiO} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;
3.  $\text{NiSO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ;
4.  $\text{Ni(OH)}_2 + 6\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2\text{OH}^-$  или  
 $\text{Ni(OH)}_2 + 6\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ ;
5.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2\text{Br}^- \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$  или  
 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2 + 2\text{KBr} \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2 + 2\text{KOH}$ ;
6.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2 \rightarrow \text{NiBr}_2 + 6\text{NH}_3$ .



Строение катиона гексааминникеля – октаэдр, что следует из состава.

**Система оценивания**

1	Определение элемента <b>X</b>	1.5 балла
	Определение соединений <b>A–И</b> (по 0.5 за вещество)	4.5 балла
	Расчёт состава <b>Б, Г, Ж, З</b> (по 1 б за в-во).	4 балла
2	Уравнения реакций (6 реакций по 1,5 б)	9 баллов
3	Строение катиона <b>E</b>	1 балл
<b>ИТОГО:</b>		<b>20 баллов</b>

**Решение Задачи 10-2 (авторы: Медведев И. Н., Долженко В. Д.)**

1) В опыте 1 одно из трёх простых веществ **B** не растворилось в щёлочи.

В опыте 2 получен раствор нитрата **B** с непрореагировавшим избытком азотной кислоты (раствор 2). После упаривания раствора (опыт 3) удалили избыток азотной кислоты, твёрдый остаток растворили в воде при этом в растворе содержится только нитрат. Из него при реакции с сульфидом калия выпадает чёрный осадок **E**, вероятно, сульфида **B**. Пусть **E** имеет формулу  $B_2S_n$ . Тогда, исходя из того, что нам известны массы исходного **B** (0,5180 г) и получившегося **E** (0,5982 г), можно определить массовую долю **B** в сульфиде:

$$\omega = \frac{0,5180}{0,5982} = 0,8659 = \frac{2M(B)}{2M(B) + 32n}$$

Значит  $M(B) = 103,3 \cdot n$ , где  $n$  принимает целые значения. Тогда для различных  $n$  получаем варианты:

$n = 1$ .  $M(B) = 103,3$  – близко к родию, но в условиях реакции образование сульфида  $Rh(I)$  невозможно.

$n = 2$ .  $M(B) = 206,6$  – близко к свинцу. Свинец имеет чёрный нерастворимый сульфид  $PbS$ .

$n = 3$  и выше –  $M(B)$  больше 300, таких элементов нет.

Значит, **B** – **Pb**, **E** – **PbS**. Свинец находится в 14 группе. В силу того, что углерод нерастворим в щёлочи, возможные кандидаты на оставшиеся простые вещества – это кремний, германий и олово.

В опыте 4 при нейтрализации образуется смесь гидратированных оксидов, один из которых по условию задачи растворяется в концентрированной соляной кислоте. Прокаливание оставшегося гидратированного оксида должно приводить к обезвоживанию и образованию оксида вида  $AO_2$ . Его масса равна 0,1803 г, значит  $m(A) = \frac{M}{M + 32} \cdot 0,1803$   $M$  – молярная масса **A**.

В **опыте 5** описано получение сульфида **Б**. Его масса равна 0,1828 г. Значит,  $m(\text{Б}) = \frac{X}{X + 64} \cdot 0,1828$ , где  $X$  – молярная масса **Б**. Нам также известна общая масса **А** и **Б** в исходной навеске: она равна  $0,7210 - 0,5180 = 0,2030$  г. Получаем:

$$m(\text{А}) + m(\text{Б}) = \frac{M}{M + 32} \cdot 0,1803 + \frac{X}{X + 64} \cdot 0,1828 = 0,2030,$$

$$\text{Значит } M \text{ и } X \text{ связаны соотношением: } M = \frac{415,744 + 0,6464 \cdot X}{0,1601 \cdot X - 1,4528}$$

Теперь можно рассмотреть три случая:

Если **Б** – это кремний, то  $X = 28,09$ , тогда  $M = 142,52$ . Элементов с такой массой в группе углерода нет. Значит, **Б** – не кремний.

Если **Б** – это германий, то  $X = 72,61$ , тогда  $M = 45,49$ . Элементов с такой массой в этой группе тоже нет. Значит, **Б** – не германий.

Если **Б** – это олово, то  $X = 118,71$ , тогда  $M = 28,06$ . Значит, **А** и **Б** – это **Sn** и **Si**. (в любом порядке), вещества: **И** – это  $\text{SiO}_2$ , **К** – это  $\text{SnS}_2$ .

Бесцветный, лёгкий газ **Г**, образующийся при растворении кремния и олова в концентрированном растворе щёлочи, это  $\text{H}_2$ .

Найдём молярную массу газа **Д**:

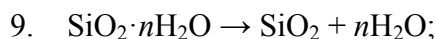
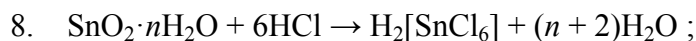
$$M(\text{Д}) = M(\text{H}_2) \cdot D_{\text{H}_2} = 2,016 \cdot 14,88 = 30,0 \text{ г/моль}$$

Из всех существующих оксидов азота, один из которых должен выделяться в ходе реакции свинца с азотной кислотой, такую молярную массу имеет только оксид азота (**И**). Следовательно **Д** – это  $\text{NO}$ .

При отжиге на воздухе сульфида свинца (**Е**) образуется газ **Ж** и твёрдое оранжевое вещество **З**. Значит, газ **Ж** – это  $\text{SO}_2$ . А **З** – это один из оксидов свинца – либо  $\text{PbO}$ , либо  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ . Массовая доля свинца в **З** равна  $0,5180 : 0,5713 = 0,9067$ , что соответствует массовой доле свинца в  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ . Значит, **З** – это  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ .

## 2) Уравнения реакций:

- $\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2$ ;
- $\text{Sn} + 2\text{NaOH} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + 2\text{H}_2\uparrow$ ;
- $3\text{Pb} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ ;
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{S} \rightarrow 2\text{KNO}_3 + \text{PbS}\downarrow$ ;
- $3\text{PbS} + 5\text{O}_2 \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_2$ ;
- $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HCl} + (n - 1)\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}\downarrow + 2\text{NaCl}$ ;
- $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + 2\text{HCl} + (n - 4)\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}\downarrow + 2\text{NaCl}$ ;



3) Масса свинца в навеске нам дана: она равна  $m_1 \Rightarrow 0,5180$  г.

Масса  $\text{SiO}_2$  равна 0,1803 г, значит, масса кремния равна

$$m(\text{Si}) = \frac{M(\text{Si})}{M(\text{SiO}_2)} \cdot m(\text{SiO}_2) = \frac{28,086}{60,084} \cdot 0,1803 = 0,0843 \text{ г}$$

Масса  $\text{SnS}_2$  равна 0,1828 г, можно провести аналогичный расчёт для массы олова:

$$m(\text{Sn}) = \frac{M(\text{Sn})}{M(\text{SnS}_2)} \cdot m(\text{SnS}_2) = \frac{118,71}{182,842} \cdot 0,1828 = 0,1187 \text{ г или}$$

$$m(\text{Sn}) = m(\text{смеси}) - m(\text{Pb}) - m(\text{Si}) = 0,7210 - 0,5180 - 0,0843 = 0,1187 \text{ г}$$

Массовые доли:

$$\omega(\text{Si}) = \frac{0,0843}{0,7210} = 0,1169 = 11,69 \%$$

$$\omega(\text{Sn}) = \frac{0,1187}{0,7210} = 0,1646 = 16,46 \%$$

$$\omega(\text{Pb}) = \frac{0,5180}{0,7210} = 0,7184 = 71,84 \%$$

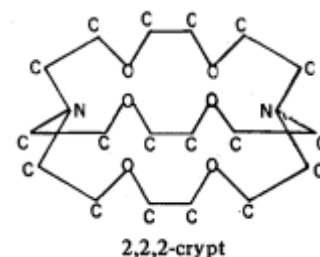
4) Состав вещества Y не исчерпывается указанными элементами, т. к. сумма их долей не равна 100 %. Найдём разницу:  $\omega = 100 - 2,506 - 56,459 - 23,564 - 3,053 - 3,955 = 10,463 \%$

Определим мольное отношение элементов, содержащихся в Y:

	Na	Pb	C	N	H
$\omega$	2,506	56,459	23,564	3,055	3,955
M	22,989	207,2	12,011	14,007	1,008
$\nu = \omega / M$	0,1090	0,2725	1,9619	0,2181	3,9236
$\nu / \nu_{\text{Na}}$	1,0	2,5	18,0	2,0	36,0

Если привести к целым значениям, то  $\text{Na} : \text{Pb} : \text{C} : \text{N} : \text{H} = 2 : 5 : 36 : 4 : 72$ .

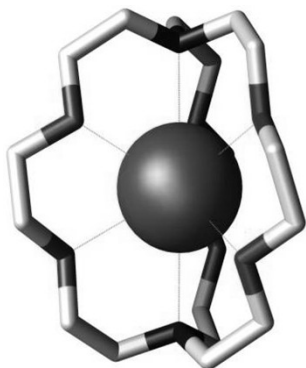
Молекула *2,2,2-crypt* имеет формулу  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$ . Значит, Y содержит 2 молекулы *2,2,2-crypt*. Соотношение  $\text{C} : \text{N} : \text{H} = 18:2:36$ , совпадает с таковым для *2,2,2-crypt*, но молекула криптана содержит ещё и кислород рассчитаем массовую долю кислорода в соединении Y исходя из состава *2,2,2-crypt*:



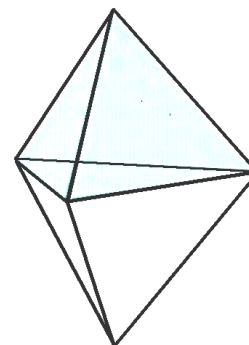
$$\nu_{\text{O}} = 6 \cdot \nu_{\text{Na}} = 0,6540 \Rightarrow \omega(\text{O}) = \nu_{\text{O}} \cdot M_{\text{O}} = 10,464 \%,$$

что совпадает с рассчитанным ранее остатком, т. е. состав **Y** выражается формулой  $\text{Na}_2\text{Pb}_5\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{O}_{12}$ <sup>1</sup> или  $\text{Na}_2\text{Pb}_5(2,2,2\text{-crypt})_2$ .

- 5) Из того факта, что на один атом натрия приходится одна молекула криптанда, а в состав аниона входят только атомы одного сорта, можно предположить образование комплексного катиона  $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]^+$  и аниона  $\text{Pb}_5^{2-}$ .



Согласно правилу октета свинец, который имеет 4 валентных электрона, может образовать 4 одинарные связи, наличие у аниона заряда «2-» говорит о том, что 2 атома из пяти смогут образовать только 3 связи. Таким образом, в анионе содержится 2 атома свинца с тремя связями Pb–Pb и 3 атома с четырьмя связями Pb–Pb, этому условию отвечает тригональная бипирамида.



**Система оценивания:**

1. Определение веществ <b>A – 3</b> по 0,5 балла	4 балла
Расчёты $\text{PbS}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{SnS}_2$ , $\text{Pb}_3\text{O}_4$ по 0,5 балла	2 балла
2. Уравнения реакций по 1 баллу	10 баллов
3. Расчёт массовых долей элементов	1 балла
4. Расчёт состава <b>Y</b>	2 балла
5. Строение аниона $\text{Pb}_5^{2-}$ . (0,5 балла), обоснование (0,5 балла)	1 балл
<b>ИТОГО: 20 баллов</b>	

**Решение Задачи 10-3 (авторы Гүлевич Д. Г., Емельянов В. А.)**

1. Мольное соотношение **Г/В** в равновесной смеси при температуре 25 °С и давлении 1 атм. составляет 2,16/1. Это значит, что на 1 моль **В** в такой смеси приходится 2,16 моль **Г**, то есть из суммарного числа молей  $1 + 2,16 = 3,16$  количество **В** составляет 1 моль, а количество **Г** 2,16 моль. Отсюда находим мольные доли:

$$x_{\text{В}} = 1/3,16 = 0,316 \text{ или } 31,6 \%, \quad x_{\text{Г}} = 2,16/3,16 = 0,684, \text{ или } 68,4 \%$$

Для реакции димеризации  $2\text{В} = \text{Г}$  константа равновесия  $K = p_{\text{Г}}/p_{\text{В}}^2$ , где  $p_{\text{Г}}$  и  $p_{\text{В}}$  –

<sup>1</sup> P. A. EDWARDS, J. D. CORBETT *Stable Homopolyatomic Anions. Synthesis and Crystal Structures of Salts Containing the Pentaplumbide(2-) and Pentastannide(2-) Anions* // *Inorganic Chemistry* (1977), Vol. 16, No. 4, pp. 903–907.

равновесные парциальные давления газов **Г** и **В**. Поскольку  $p_{\text{Г}} = x_{\text{Г}} \cdot p_{\text{общ}}$ ,  $p_{\text{В}} = x_{\text{В}} \cdot p_{\text{общ}}$ , а общее давление 1 атм, получаем  $p_{\text{Г}} = 0,684$  атм.,  $p_{\text{В}} = 0,316$  атм.

$$\text{Тогда } K = 0,684/0,316^2 = 6,85.$$

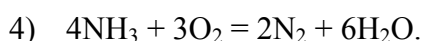
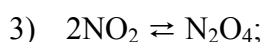
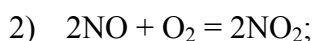
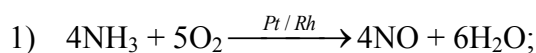
2. Из данных о плотности газовой смеси по воздуху определяем её среднюю молярную массу:  $M_{\text{ср.}} = D_{\text{возд.}} \cdot M_{\text{возд.}} = 2,67 \cdot 29 \text{ г/моль} = 77,43 \text{ г/моль}$ . Средняя молярная масса газовой смеси равна сумме молярных масс компонентов, умноженных на их мольные доли. Поскольку **Г** является димером **В**, его молярная масса ровно в 2 раза превышает молярную массу **В**. Получаем уравнение с одним неизвестным:  $M_{\text{ср.}} = 0,316 \cdot M_{\text{В}} + 0,684 \cdot 2 \cdot M_{\text{В}} = 1,684M_{\text{В}} = 77,43$ , откуда  $M_{\text{В}} = 46 \text{ г/моль}$ .

Поскольку понижение температуры приводит к смещению равновесия в сторону димеризации, из этого можно сделать вывод, что реакция димеризации **В** экзотермическая.

3. Основные компоненты воздуха – азот, кислород, аргон и углекислый газ. Кислород и аргон не могут образоваться при сжигании **А**, а для образования только воды и углекислого газа надо было сжигать углеводород, который не подходит по условию. Тогда **Д** – это азот. Водородное соединение азота **А**, удовлетворяющее условию (газ при н. у., водный раствор которого окрашивает лакмусовую бумагу в синий цвет) – аммиак.

Тогда газ **В** с молярной массой 46 г/моль – диоксид азота (оксид азота (IV)), газ **Г** – тетраоксид диазота (димер оксида азота (IV)), а газ **Б** – монооксид азота (оксид азота(II)).

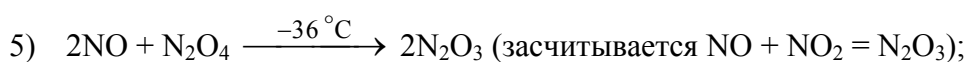
**Уравнения реакций:**

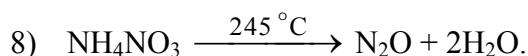
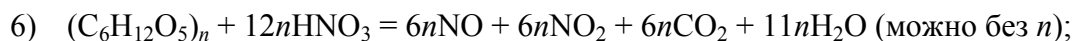


4. Объёмное (оно же мольное) содержание азота в сухом воздухе составляет 78 %. Тогда парциальное давление азота в описанных условиях составит  $p_{\text{N}_2} = 0,78 \cdot 101,325 = 79 \text{ кПа}$ .

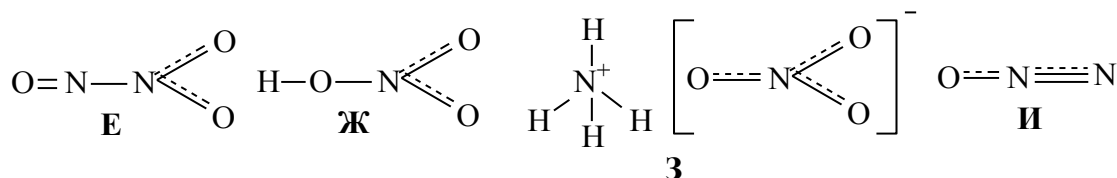
5. Смесь монооксида азота и диоксида азота (если более точно, то его димера) при сильном охлаждении реагирует с образованием оксида азота (III). Единственная распространённая азотсодержащая кислота (из которой, к тому же, можно приготовить 50%-ный водный раствор) – азотная. При взаимодействии аммиака и азотной кислоты образуется нитрат аммония, термическое разложение которого даёт оксид азота (I).

**Уравнения реакций:**





Структурные формулы:



**Система оценивания:**

- |  |            |
|--|------------|
| 1. Расчёт мольных долей 1 балл, константы равновесия 1,5 балла   | 2,5 балла  |
| 2. Расчёт молекулярной массы 1 балл, знак теплового эффекта с обоснованием 1 балл (без обоснования 0,5 балла)  | 2 балла    |
| 3. Уравнения реакций по 1 баллу, <b>названия</b> веществ А–Д по 0,5 балла (формулы А–Д не оцениваются; баллы за их распознавание в неявном виде входят в оценку уравнений реакций) | 6,5 баллов |
| 4. Расчёт парциального давления азота  | 1 балл     |
| 5. Уравнения реакций по 1 баллу, <b>структурные формулы Е–И</b> по 1 баллу (молекулярные формулы Е–И не оцениваются)   | 2 балла    |

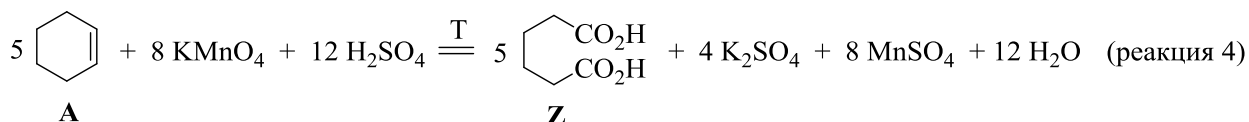
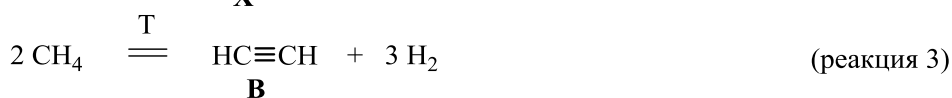
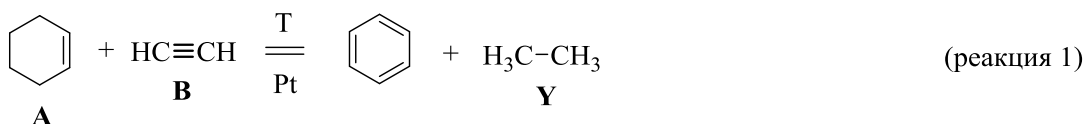
**ИТОГО: 20 баллов**

**Решение Задачи 10-4 (авторы: Андреев П. А., Трушков И. В.)**

1. Вещество **В** образуется при пиролизе метана и используется для газовой сварки и резки металлов. Легко догадаться, что **В** – ацетилен,  $C_2H_2$ . Окисление ацетилена избытком перманганата калия в серной кислоте при нагревании приводит к образованию  $CO_2$  и  $H_2O$ .

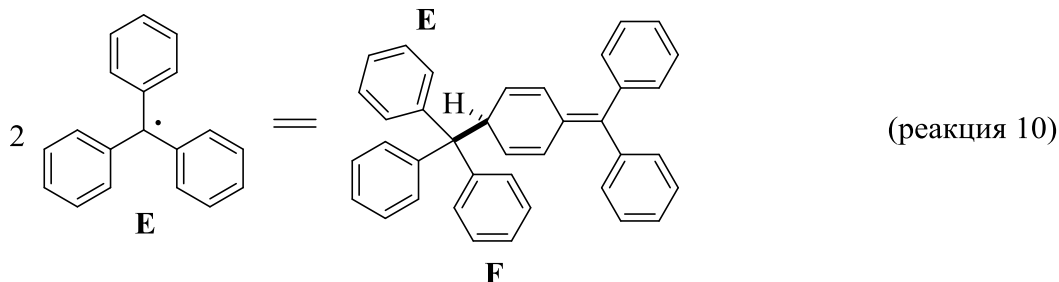
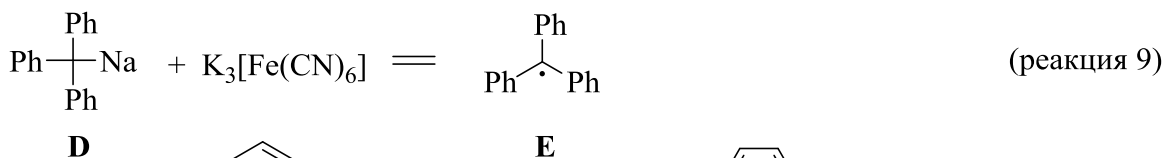
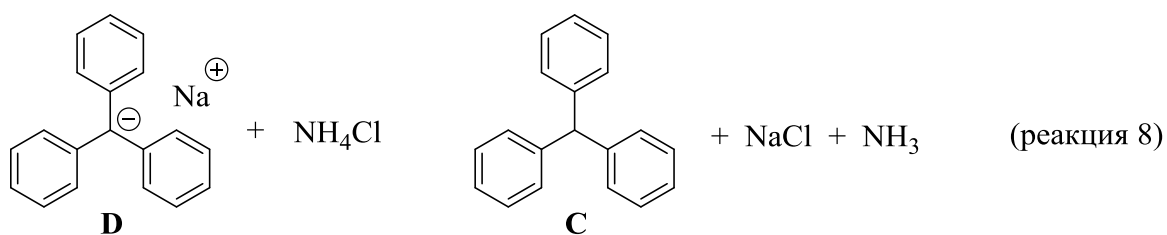
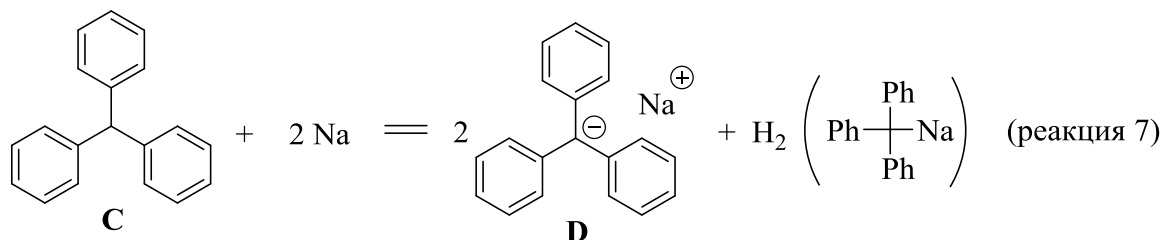
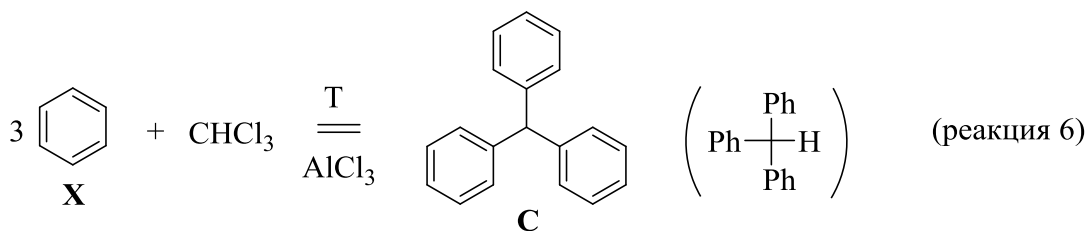
Следовательно, единственное органическое соединение **З**, образующееся при окислении смеси **А** и **В**, является продуктом окисления **А**. На нейтрализацию 2.19 г **З** требуется  $3.75 \cdot 0.32 = 1.2$  г NaOH, что соответствует 0.03 моль NaOH. Если **З** – одноосновная кислота, то её молекулярная масса равна 73 а. е. м. Это невозможно, поскольку молекулярная масса соединений формулы  $C_xH_yO_z$  должна быть чётным числом. Если **З** – двухосновная кислота, то её молекулярная масса равна 146. Она соответствует формуле  $C_4H_8(CO_2H)_2$ . Отсюда можно сделать вывод, что **А** – циклоалкен. Поскольку **З** не содержит третичных атомов углерода, это либо адипиновая (гександиовая) кислота, либо 2,2-диметилантарная (2,2-диметилбутандиовая кислота). Однако последняя должна получаться из крайне

нестабильного 3,3-диметилциклобутена. Адипиновая кислота образуется при окислении циклогексена, который при нагревании в присутствии платинового катализатора может подвергаться дегидрированию с образованием бензола. Выделяющийся при этом водород (2 эквивалента) гидрирует ацетилен с образованием этана. Действительно, и бензол, и этан не окисляются перманганатом калия в кислой среде, а бензол можно получить тримеризацией ацетилена. Таким образом, **A** – циклогексен, **Z** – адипиновая кислота, **X** – бензол, **Y** – этан.



Реакция бензола с хлороформом в присутствии  $\text{AlCl}_3$  представляет собой пример алкилирования по Фриделю–Крафтсу. Поскольку продуктом реакции является углеводород, можно сделать вывод, что в хлороформе все три атома хлора замещены на фенильные группы, то есть образовался трифенилметан,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$ . При действии на него натрия выделяется водород и образуется соль. Вывод – трифенилметан проявляет слабые кислотные свойства, а солью является трифенилметанид натрия,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNa}$  (**D**).  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – одноэлектронный окислитель, превращающий трифенилметильный анион в соответствующий радикал **E**, который может димеризоваться двумя путями: а) с образованием гексафенилэтана и б) в результате атаки радикального центра одной частицы по фенильному кольцу другой. Гексафенилэтан содержит только три типа атомов углерода, следовательно, это не димер **F**. Димер имеет 9 типов атомов водорода, если трифенилметильный радикал атакует другой радикал по *para*-положению одной из фенильных групп.





2. При увеличении давления по принципу Ле-Шателье равновесие должно сдвигаться в сторону димера. Следовательно, интенсивность окраски должна ослабевать.

**Система оценивания:**

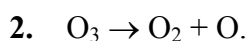
1. 9 структурных формул – по 1 баллу **19 баллов**  
10 уравнений реакций по 1 баллу
2. Ответ с обоснованием – 1 балл. **1 балл**  
Правильный ответ без обоснования – 0.5 балла

**ИТОГО: 20 баллов**

**Решение Задачи 10-5 (автор: Ерёмин В. В.)**

При решении задачи предполагаем, что поглощение света может привести к разрыву связи, если энергия света больше или равна энергии связи.

1. Длине волны 400 нм соответствует энергия  $12 \text{ Дж/моль} \cdot 1 \text{ см} / 400 \text{ нм} = 300 \text{ кДж/моль}$ , а длине волны 700 нм – энергия 170 кДж/моль. Свет с такой энергией может разложить на атомы молекулы  $\text{Br}_2$  и  $\text{I}_2$ .



Связь  $\text{OO}$  в молекуле озона – промежуточная между одинарной  $\text{O-O}$  и двойной  $\text{O=O}$ . Если предположить, что энергия такой связи равна среднему арифметическому:  $(497 + 146) / 2 = 321.5 \text{ кДж/моль}$ , то такой энергии соответствует длина волны света:  $12 / 321500 \cdot 10^7 \text{ нм} = 373 \text{ нм}$ . (На самом деле, пик поглощения озона приходится на 260 нм, так как образуется возбуждённый молекулярный кислород).

3. Энергию  $\pi$ -связи можно оценить как разность между энергиями двойной и одинарной связи:  $612 - 348 = 264 \text{ кДж/моль}$ . Такой энергии соответствует длина волны света:  $12 / 264000 \cdot 10^7 \text{ нм} = 455 \text{ нм}$ . Эта оценка – грубая, реально требуется УФ излучение, для разных алкенов 300–330 нм.

4. а) Длине волны 500 нм соответствует энергия 240 кДж/моль, её недостаточно для разрыва связей в  $\text{CBrF}_3$ . Молекула не распадается.

б) 300 нм  $\sim$  400 кДж/моль. Может разорваться связь  $\text{C-Br}$ . Продукты:  $\text{CF}_3$  и  $\text{Br}$ . (В качестве правильного ответа принимаются также  $\text{C}_2\text{F}_6$  и  $\text{Br}_2$ ).

в) 200 нм  $\sim$  600 кДж/моль. Может разорваться любая связь. Возможные продукты:  $\text{CF}_3$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{CF}_2\text{Br}$ ,  $\text{F}$ . В качестве правильного ответа принимаются также продукты рекомбинации этих частиц.

**Ответы:**

1.  $\text{Br}_2$  и  $\text{I}_2$ .

2. 373 нм.

3. 455 нм.

4. а) Ничего.

б)  $\text{CF}_3$  и  $\text{Br}$ .

в)  $\text{CF}_3$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{CF}_2\text{Br}$ ,  $\text{F}$ .

**Система оценивания:**

- |   |                  |
|---|------------------|
| 1. <i>Расчёт энергии света – 2 балла.<br/>Выбор молекул – 2 балла.<br/>За каждую неправильную молекулу минус 1 балл</i>   | <b>4 балла</b>   |
| 2. <i>Уравнение реакции – 1 балл<br/>Оценка энергии связи – 2 балла<br/>Расчёт длины волны – 2 балла.<br/>За правильный расчёт длины волны ставится 2 балла даже, если энергия определена неверно.</i>  | <b>5 баллов</b>  |
| 3. <i>Оценка энергии связи – 2 балла<br/>Расчёт длины волны – 2 балла.<br/>За правильный расчёт длины волны ставится 2 балла даже, если энергия определена неверно.</i>   | <b>4 балла</b>   |
| 4. <i>а) Расчёт энергии – 1 балл.<br/>Вывод о том, что ничего не будет – 1 балл.<br/>(верный ответ без расчёта – 0 баллов).<br/>б) Расчёт энергии – 1 балл.<br/>Продукты – 1 балл (по 0.5 балла за каждый)<br/>в) Расчёт энергии – 1 балл.<br/>Продукты – 2 балла (по 1 баллу за продукты с разрывом каждой связи).</i> | <b>7 баллов</b>  |
| <b>ИТОГО:</b>   | <b>20 баллов</b> |

## Одиннадцатый класс

### Решение Задачи 11-1 (авторы: Сапарбаев Э. С., Емельянов В. А.)

1. Зная плотность газа **D**, можно рассчитать его молярную массу:

$$M_r(\mathbf{D}) = 1,518 \text{ г/л} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 34 \text{ г/моль.}$$

Из газообразных веществ такую массу имеют сероводород ( $\text{H}_2\text{S}$ ) и фосфин ( $\text{PH}_3$ ), причём известно, что оба они пахнут плохо. Тем не менее, гнилой рыбой пахнет именно фосфин. Это позволяет сделать вывод о том, что кислоты **B<sub>H</sub>** и **C<sub>H</sub>**, а, следовательно, и соли **A** – C содержат фосфор. Если не получилось выбрать газ по запаху, то у нас ещё будет возможность отказаться от серы по другому критерию.

Теперь попробуем вычислить формулы солей, исходя из информации о массовой доле натрия и из того, что в их состав входит фосфор (или сера).

Допустим, в состав соли **A** входит только один атом натрия, тогда  $M_r(\mathbf{A}) = 23 / 0,3239 = 71$  г/моль. Вычитаем атомную массу натрия (23 г/моль), получается, что молярная масса кислотного остатка 48 г/моль. Это либо сера и кислород, либо фосфор, водород и кислород. Тогда формула соли будет  $(\text{NaSO})_n$  или  $(\text{NaHPO})_n$ .

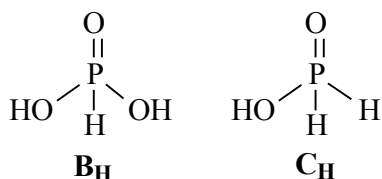
Предположим, что в состав соли **A** входит два атома натрия, тогда  $M_r(\mathbf{A}) = 23 \cdot 2 / 0,3239 = 142$  г/моль. Молярная масса кислотного остатка будет равна  $142 - 2 \cdot 23 = 96$  г/моль, что соответствует остаткам  $\text{SO}_4$  и  $\text{HPO}_4$ . Тогда формула соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

Аналогичный расчёт для соли **B** даёт формулы  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ , для соли **C** –  $\text{NaHSO}_2$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ .

Самый очевидный критерий, по которому сера точно не подходит под условие задачи – отличие качественного состава соли **C** (наличие водорода) от состава солей **A** и **B**. Помимо этого, серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 20 °C жидкость, сернистой кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3$  безводной не бывает (так называют раствор сернистого газа в воде), а сульфоксиловую кислоту  $\text{H}_2\text{SO}_2$  в свободном состоянии и вовсе не выделена, существуют только её соли.

Наличие фосфора в солях **A–C** и газе **D**, напротив, полностью удовлетворяет условию задачи. Таким образом, **A** –  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  – гидрофосфат натрия, **B** –  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$  – фосфит натрия, **C** –  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  – гипофосфит натрия, **D** –  $\text{PH}_3$  – фосфин.

2. Солям  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$  (**B**) и  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  (**C**) соответствуют фосфористая кислота  $\text{H}_3\text{PO}_3$  (**B<sub>H</sub>**) и  $\text{H}_3\text{PO}_2$  (**C<sub>H</sub>**). Структурные формулы:



3. Уравнения реакций:

1.  $2\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 3\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_3\text{PO}_4\downarrow + \text{NaH}_2\text{PO}_4 + 3\text{NaNO}_3$  ;
2.  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 + 2\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_2\text{HPO}_3\downarrow + 2\text{NaNO}_3$  ;
3.  $\text{Ag}_2\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^0} 2\text{Ag}\downarrow + \text{H}_3\text{PO}_4$  ;
4.  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 + 4\text{AgNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ag}\downarrow + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaNO}_3 + 3\text{HNO}_3$  ;
5.  $4\text{H}_3\text{PO}_3 \xrightarrow{t^0} 3\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{PH}_3\uparrow$  ;
6.  $2\text{H}_3\text{PO}_2 \xrightarrow{t^0} \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{PH}_3\uparrow$  или  $3\text{H}_3\text{PO}_2 \xrightarrow{t^0} 2\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{PH}_3\uparrow$  ;
7.  $2\text{Na}_2\text{HPO}_4 \xrightarrow{t^0} \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  ;
8.  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 + 2\text{HgCl}_2 + 3\text{NaOH} = \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  ;
9.  $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{HI}$  или  $\text{H}_3\text{PO}_2 + 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{HI}$  ;
10.  $\text{PH}_3 + \text{HI} = \text{PH}_4\text{I}$  ;
11.  $\text{PH}_3 + 4\text{Cl}_2 \xrightarrow{t^0} \text{PCl}_5 + 3\text{HCl}$ .

**Система оценивания:**

- |   |                  |
|---|------------------|
| 1. Формулы <b>A–D</b> по 1 баллу, названия по 0,5 балла   | <b>6 баллов</b>  |
| 2. Структурные формулы кислот <b>B<sub>H</sub></b> и <b>C<sub>H</sub></b> по 1 баллу, названия по 0,5 балла | <b>3 балла</b>   |
| 3. Уравнения реакций (по 1 баллу)   | <b>11 баллов</b> |
| <b>ИТОГО: 20 баллов</b>   |                  |

**Решение Задачи 11-2 (автор: Беззубов С. И.)**

1. Водным аммиаком можно осадить гидроксиды металлов, проявляющие слабые по сравнению с аммиаком основные свойства, при условии, что соответствующий металл не образует аммиачные комплексы. Если **A** – гидроксид элемента **X** бурого цвета, тогда соль **B** – сульфат, так как она получается при действии серной кислоты на этот гидроксид. Сульфат **B** проявляет окислительные свойства по отношению к сильным восстановителям ( $\text{SO}_2$ , иодид, сульфид ионы). Значит, **X** – переходный элемент. (Это следует из того, что соль **C** – тоже сульфат, так как растворимые в воде сульфиты дают только непереходные металлы.) То есть **X** образует сульфаты в двух разных степенях окисления, причём водные растворы **B** окрашены в характерный для этой степени окисления **X** жёлтый цвет. Смешанный сульфат **D** – по всей вероятности, квасцы, которые дают только трёхзарядные катионы, значит **B** содержит  $\text{X}^{+3}$ . Учитывая все эти соображения, элементом **X** может быть только железо. Кроме того, щелочное окисление хлором гидроксида железа (III) приводит именно к красно-фиолетовым растворам, содержащим анионы феррата (IV). Хром и марганец в таких условиях давали бы, соответственно, жёлтые растворы хромата (IV)  $\text{CrO}_4^{2-}$  и зелёные

манганата (IV)  $\text{MnO}_4^{2-}$ . Впрочем, и в низких степенях окисления в водных растворах Cr(III) и Mn(III) имеют отличную от жёлтой окраску.

Бурый гидроксид железа (III), образующийся непосредственно после осаждения, например, аммиаком, называется также ферригидритом. Вокруг его структуры до сих пор идут споры в связи с чрезвычайно малым размером образуемых частиц ( $< 10$  нм). Попытки вырастить более крупные частицы, к сожалению, приводят к образованию более стабильных модификаций гидроксида железа (III). Ферригидрит входит в состав белкового комплекса ферритина, имеющего колоссальное физиологическое значение для организма животных и человека.

2. Таким образом, описанные превращения касаются элемента железа.

X – Fe

A –  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (или  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , или  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )

B –  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

C –  $\text{FeSO}_4$

D –  $2\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

E –  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  (принимается любой феррат (VI), в том числе и в ионной форме  $\text{FeO}_4^{2-}$ )

F –  $\text{BaFeO}_4$

Расчёт молярной массы феррата (VI) бария:

Молярная масса удушливого жёлто-зелёного газа  $M_r(\text{газа}) = 22,4 \cdot 3,17 = 71$  (г/моль) – это хлор.  $\nu(\text{Cl}_2) = 0,179/22,4 = 0,0080$  (моль).

Используя уравнение реакции 9) (см. пункт 3),  $\nu(\text{феррата бария}) = 0,008 \cdot 2/3$  (моль).

$M_r(\text{феррата бария}) = 1,37 \cdot 3/0,008/2 = 257$  (г/моль). Молярная масса соответствует формуле  $\text{BaFeO}_4$ .

Определение формулы кристаллогидрата C:

Формула кристаллогидрата сульфата железа (II) –  $\text{FeSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . Найдём  $y$ .  $M_r(\text{FeSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}) = 56 + 96 + y \cdot 18 = 152 + 18y$  (г/моль).

$\omega(\text{H}_2\text{O}) = 18y/(152 + 18y) = 0,453$ . Отсюда  $y = 7$ . Формула  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Определение формулы кристаллогидрата F:

Смешанный сульфат содержит ионы железа (III), калия, сульфат и молекулы воды. Из условия электронейтральности молекулы соли формула –  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ . Найдём  $z$ .  $M_r(\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}) = 39 + 56 + 2 \cdot 96 + z \cdot 18 = 287 + 18z$  (г/моль).

$\omega(\text{H}_2\text{O}) = 18z/(287 + 18z) = 0,429$ . Отсюда  $z = 12$ . Формула  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

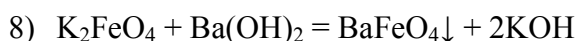
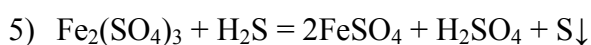
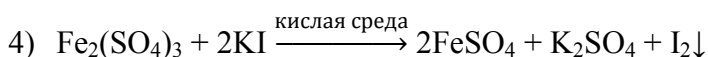
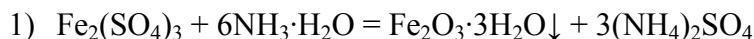
Проверка массовых долей железа:

кристаллогидрат С:  $\omega(\text{Fe}) = 56/278 = 0,201$

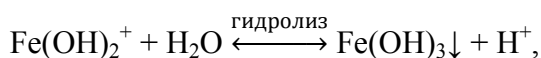
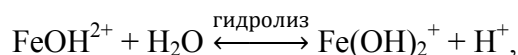
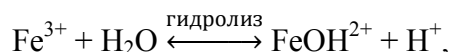
F:  $\omega(\text{Fe}) = 56/503 = 0,111$ .

Всё сходится с условием задачи.

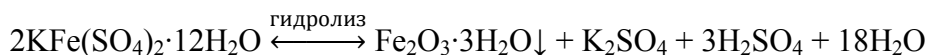
3. Уравнения реакций (засчитывается также  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ):



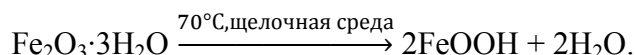
4. При растворении квасцов в воде происходит гидролиз по катиону. В действительности,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  начинает осаждаться уже при pH 1, поэтому в водных растворах всех солей железа (III) в высокой концентрации представлены различные продукты гидролиза, которые и обуславливают жёлтую окраску. В данном пункте засчитывается уравнение реакции гидролиза  $\text{Fe}^{3+}$  по любой ступени, например:



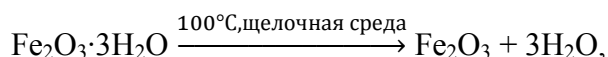
или реакция в молекулярной форме:



5. Речь идёт о превращении ферригидрита при  $70^\circ\text{C}$  в щелочном растворе в более стабильную модификацию: гётит (**G**, Göthite), что сопровождается потерей части воды:



При более высокой температуре идёт полная дегидратация:



с образованием оксида железа (III), наиболее известный минерал которого гематит (**H**,

Нematite).

Проверка массовых долей железа:

$$\mathbf{G}: \omega(\text{Fe}) = 56/89 = 0,629$$

$$\mathbf{H}: \omega(\text{Fe}) = 112/160 = 0,700.$$

Всё сходится с условием задачи.

**Система оценивания:**

1. За обоснованное определение железа 2 балла, установление металла без пояснений – 1 балл; **2 балла**
2. За правильные формулы веществ **A–F** по 0,5 балла, за расчёт состава кристаллогидратов **C** и **D** по 1 баллу; **5 баллов**
3. За правильные уравнения реакций 1–9 по 1 баллу; **9 баллов**
4. За указание причин жёлтой окраски с уравнением гидролиза 2 балла, без уравнения – 1 балл; **2 балла**
5. За правильные формулы **G** и **H** по 0,5 балла, за уравнения реакций образования гётита и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  по 0,5 балла; **2 балла**

**ИТОГО: 20 баллов**

**Решение Задачи 11-3 (автор: Седов И. А.):**

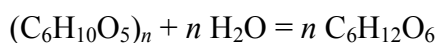
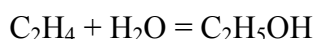
1. Исходя из массовых долей элементов, определим простейшие формулы веществ:

$$\mathbf{A}: (85.6 / 12) : (14.4 / 1) = 1 : 2, (\text{CH}_2)_n;$$

$$\mathbf{B}: (44.6 / 12) : (6.2 / 1) : (49.3 / 16) = 6 : 10 : 5, (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n;$$

$$\mathbf{C}: (40 / 12) : (6.7 / 1) : (53.3 / 16) = 1 : 2 : 1, (\text{CH}_2\text{O})_n.$$

Формула **A** соответствует циклоалканам и алкенам. Из последних при реакции с водой получают спирты. Формулы **B** и **C** соответствуют углеводам, причём формула **B** – либо продуктам дегидратации гексоз, либо полисахаридам  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ . С учётом распространённости в природе и относительной сложности гидролиза можно сделать вывод, что это целлюлоза (а изомер из пункта 5 – крахмал). Тогда **C** – глюкоза,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , которая, как известно, под действием ферментов превращается в этиловый спирт  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (**X**). Значит, **A** – этилен  $\text{C}_2\text{H}_4$ .



2. Найдём стандартные мольные энтальпии образования веществ **A–C**:

$$\mathbf{A} \quad \Delta H^\circ (\text{C}_2\text{H}_4) = 1.87 \cdot 28 = 52 \text{ кДж/моль};$$



$$\mathbf{B} \Delta H^\circ (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) = -5.93 \cdot 162 = -961 \text{ кДж/моль};$$

$$\mathbf{C} \Delta H^\circ (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -7.07 \cdot 180 = -1273 \text{ кДж/моль}.$$

Для удобства обозначим  $\Delta H^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = x$ ,  $\Delta H^\circ (\text{H}_2\text{O}) = y$ ,  $\Delta H^\circ (\text{CO}_2) = z$ . Тогда:

$$x - 52 - y = -43.7;$$

$$-1273 + 961 - y = -26.2;$$

$$2x + 2z + 1273 = -67.7.$$

Решая эту систему, находим  $\Delta H^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = x = -278 \text{ кДж/моль}$ .

Кроме того, для дальнейших расчётов нам понадобятся полученные значения  $y = -286 \text{ кДж/моль}$ ,  $z = -393 \text{ кДж/моль}$ .

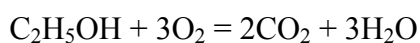
3. Гомолог – пропен  $\text{C}_3\text{H}_6$ , из которого получается пропанол-2  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ . (Пропанол-1 не оценивается).

4. Исходя из приведённых цифр, себестоимость производства 1 тонны этанола из этилена в России составляет  $15000 \cdot M(\text{C}_2\text{H}_4) / M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 9130$  рублей, в Европе  $1000 \cdot M(\text{C}_2\text{H}_4) / M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 609$  евро; из целлюлозы в России  $40000 \cdot M(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) / M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 36000$  рублей, в Европе  $600 \cdot M(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) / M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 540$  евро. В Европе выгоднее производство спирта из целлюлозы, а в России из этилена.

(Однако ещё более выгодно, с учётом приведённых выше цен, ничего не производить, а продавать этилен в Европу.)

5. Крахмал также является полимером глюкозы, но с  $\alpha$ -гликозидными связями. Гидролиз крахмала протекает в гораздо более мягких условиях.

6. Рассчитаем теплоту сгорания 1 литра этанола по реакции



Стандартная энтальпия сгорания равна  $-2 \cdot 393 - 3 \cdot 286 + 278 = -1366 \text{ кДж/моль}$ , или  $29.7 \text{ МДж/кг}$ . Такое количество энергии выделяет  $29.7/33 = 0.9 \text{ л}$  бензина. Чтобы конкурировать с ним, цена этанола должна быть не более  $0.9 \cdot 8 = 7.2$  рубля за кг или  $7200$  рублей за тонну.

#### **Система оценивания:**

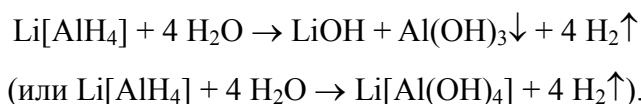
- |  |                 |
|--|-----------------|
| 1. Верные формулы А–С по 1.5 балла;<br>за названия по 0.5 балла;   | <b>8 баллов</b> |
| 2. Расчёт стандартной энтальпии образования вещества X – 4 балла<br>(за верную систему уравнений при неверном ответе – 2 балла); | <b>4 балла</b>  |
| 3. Верная формула примеси;   | <b>1 балл</b>   |

4. Выбор более выгодного метода для России и Европы по 1 баллу 2 балла  
(вывод без расчётов – 0 баллов);
5. Название изомера вещества **В** – 1 балл; 2 балла  
указание на более мягкие условия – 1 балл;
6. Расчёт энтальпии сгорания 2 балла; 3 балла  
определение максимальной цены – 1 балл.

**ИТОГО: 20 баллов**

**Решение Задачи 11-4 (авторы: Сальников О. Г., Ильин М. А.)**

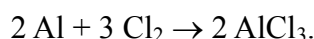
1. Получение  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  осуществляют в безводных условиях, поскольку он реагирует с водой с выделением водорода:



2. а) Концентрированная соляная кислота – это водный (~36–38 %) раствор хлороводорода. При взаимодействии металлического алюминия с соляной кислотой образуется раствор хлорида алюминия, из которого безводный  $\text{AlCl}_3$  закристиаллизовать не удастся:



б) При взаимодействии металлического алюминия с хлором образуется безводный хлорид алюминия:

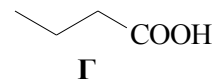
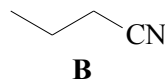
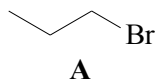
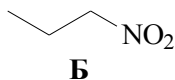


в) Попытка получить безводный  $\text{AlCl}_3$  при прокаливании кристаллогидрата  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  окажется неудачной, поскольку будет протекать гидролиз:

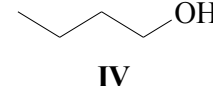
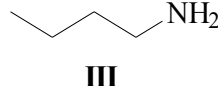
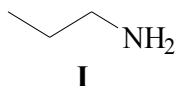


(или при более высокой температуре:  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{350-400^\circ\text{C}} \text{Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{HCl} \uparrow + 9 \text{H}_2\text{O} \uparrow$ ).

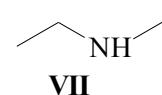
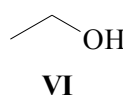
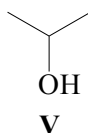
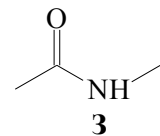
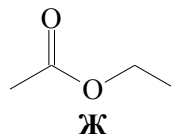
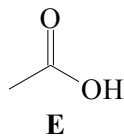
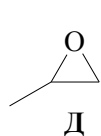
3. Рассмотрим верхнюю часть приведённой схемы превращений. Присоединение бромоводорода к алкенам в присутствии пероксида бензоила происходит по радикальному механизму против правила Марковникова, т. е. из пропена получается 1-бромпропан (**А**). При взаимодействии 1-бромпропана с нитритом серебра и цианидом калия происходит нуклеофильное замещение, в результате чего получаются 1-нитропропан (**Б**) и бутиронитрил (**В**). Гидролиз соединения **В** в кислой среде при нагревании даёт масляную кислоту (**Г**).



Алюмогидрид лития восстанавливает нитросоединения и нитрилы до первичных аминов, карбоновые кислоты – до первичных спиртов, а первичные алкилгалогениды – до алканов. Структурные формулы соединений I–IV:



При действии трифторнадуксусной кислоты пропен окисляется до пропиленоксида (Д), который при восстановлении алюмогидридом лития даёт изопропанол (V). Окисление пропена перманганатом калия в кислой среде приводит к образованию уксусной кислоты (Е), которая при нагревании с этанолом в присутствии концентрированной серной кислоты превращается в этилацетат (Ж). Взаимодействие последнего с метиламином приводит к образованию *N*-метилацетамида (З). При восстановлении алюмогидридом лития этилацетат превращается в этанол (VI), а соединение З – в *N*-метил-*N*-этиламин (VII).



4. Уравнение реакции окисления пропена перманганатом калия в сернокислой среде:



**Система оценивания:**

1. Уравнение реакции гидролиза  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  1 балл
2. Возможность получения безводного  $\text{AlCl}_3$ : 3 балла
  - а)  $\text{Al} + \text{HCl}_{\text{конц}}$  (уравнение реакции + пояснения) – 1 балл
  - б)  $\text{Al} + \text{Cl}_2$  (уравнение реакции + пояснения) – 1 балл
  - в)  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ}$  (любое из уравнений реакции, в том числе без указания температуры + пояснения) – 1 балл
3. Структурные формулы А–З и I–VII по 1 баллу 15 баллов

**Примечание:** если участником Олимпиады на первой стадии (присоединение  $\text{HBr}$  в присутствии  $\text{R}_2\text{O}_2$ ) в структуре А допущена ошибка

(т. е. получен 2-бромпропан вместо 1-бромпропана), то структурная формула А оценивается в 0 баллов, а последующие стадии получения соединений Б–Г и I–IV (в случае полностью правильных дальнейших превращений функциональных групп в синтезе) оцениваются по 0.75 балла.

4. Уравнение реакции окисления пропена 1 балл

**Примечание:** если в уравнении реакции нет стехиометрических коэффициентов, но указаны все реагенты и продукты – 0.5 балла; в иных вариантах (нет коэффициентов и указаны не все вещества-участники реакции) – ответ оценивается в 0 баллов.

**ИТОГО: 20 баллов**

**Решение Задачи 11-5 (автор: Каргов С. И.)**

1. Пусть  $p_A$ ,  $p_B$  и  $p_C$  – парциальные давления веществ,  $x_A$ ,  $x_B$ ,  $x_C$  – их равновесные мольные доли,  $p$  – общее давление в равновесной газовой смеси. Тогда

$$K_1 = \frac{p_B}{p_A} = \frac{x_B \cdot p}{x_A \cdot p} = \frac{x_B}{x_A}.$$

Аналогично

$$K_2 = \frac{x_C}{x_A},$$

$$K_3 = \frac{x_C}{x_B}.$$

2. Для расчёта состава равновесной смеси в указанной системе необходимы две константы равновесия. Третья константа не является независимой, а представляет собой комбинацию двух других. Например,  $K_3 = \frac{K_2}{K_1}$ .

3. Сумма равновесных мольных долей всех изомеров равна единице:

$$x_A + x_B + x_C = 1.$$

Подставляем  $x_B = x_A \cdot K_1$  и  $x_C = x_A \cdot K_2$  и получаем

$$x_A + x_A \cdot K_1 + x_C = x_A \cdot K_2 = 1.$$

Отсюда

$$x_A = \frac{1}{1 + K_1 + K_2},$$
$$x_B = x_A \cdot K_1 = \frac{K_1}{1 + K_1 + K_2},$$
$$x_C = x_A \cdot K_2 = \frac{K_2}{1 + K_1 + K_2}.$$

4. Пусть изначально в системе было  $a$  моль изомера А. Тогда к моменту достижения равновесия образовалось  $0.28a$  моль изомера В,  $0.56a$  моль изомера С и осталось  $a - 0.28a - 0.56a = 0.16a$  моль изомера А. Общее число молей в системе равно  $a$  моль.

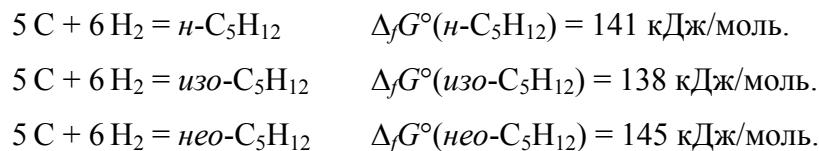
Равновесные мольные доли изомеров равны:

$$x_A = \frac{0.16a}{a} = 0.16,$$
$$x_B = \frac{0.28a}{a} = 0.28,$$
$$x_C = \frac{0.56a}{a} = 0.56.$$

Константы равновесия равны:

$$K_1 = \frac{x_B}{x_A} = \frac{0.28}{0.16} = 1.75,$$
$$K_2 = \frac{x_C}{x_A} = \frac{0.56}{0.16} = 3.5,$$
$$K_3 = \frac{x_C}{x_B} = \frac{0.56}{0.28} = 2 \quad (\text{или } K_3 = \frac{K_2}{K_1} = \frac{3.5}{1.75} = 2).$$

5. Запишем реакции образования изомерных пентанов:



Реакция  $n\text{-C}_5\text{H}_{12} \rightleftharpoons \text{изо-C}_5\text{H}_{12}$  (то есть  $A \rightleftharpoons B$ ) получается вычитанием первой реакции из второй.

$$\text{Следовательно, } \Delta G_1^\circ = 138 - 141 = -3 \text{ кДж/моль и } K_1 = \exp\left(\frac{3000}{8.314 \cdot 600}\right) = 1.82.$$

Аналогично, реакция  $n\text{-C}_5\text{H}_{12} \rightleftharpoons \text{нео-C}_5\text{H}_{12}$  (то есть  $A \rightleftharpoons C$ ) получается вычитанием первой реакции из третьей.

Следовательно,  $\Delta G_2^\circ = 145 - 141 = 4$  кДж/моль и  $K_2 = \exp\left(-\frac{4000}{8.314 \cdot 600}\right) = 0.448$ .

Тогда  $K_3 = \frac{K_2}{K_1} = 0.246$ .

$$x_A = \frac{1}{1 + K_1 + K_2} = 0.306,$$

$$x_B = \frac{K_1}{1 + K_1 + K_2} = 0.557,$$

$$x_C = \frac{K_2}{1 + K_1 + K_2} = 0.137 \text{ (или } x_C = 1 - x_A - x_B = 0.137\text{)}.$$

**Система оценивания:**

<b>1.</b>	<i>За каждое правильное выражение константы по 1 баллу</i>	<b>3 балла</b>
<b>2.</b>	<i>За правильный ответ с объяснением 2 балла, без объяснения 0 баллов</i>	<b>2 балла</b>
<b>3.</b>	<i>За каждую правильно выведенную формулу 1.5 балла</i>	<b>4.5 балла</b>
<b>4.</b>	<i>За каждое правильное значение константы по 1 баллу</i>	<b>3 балла</b>
<b>5.</b>	<i>За каждое правильное значение константы по 2 балла</i> <i>За правильный расчёт каждой мольной доли (даже с неправильно найденными значениями констант) по 0.5 балла</i>	<b>6 баллов</b> <b>1.5 балла</b>
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20 баллов</b>

## Решение задач экспериментального тура

### Девятый класс

(Саморукова О. Л.)

Так как вариантов обнаружения соединений может быть много, то здесь мы разберём один из вариантов, который показывает взаимодействие каждого из веществ со всеми другими веществами и позволяет правильно заполнить таблицу. Предположим, что в пробирках вещества находятся под следующими номерами: 1 –  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 2 –  $\text{KI}$ , 3 –  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , 4 –  $\text{BaCl}_2$ , 5 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 6 –  $\text{AgNO}_3$ , 7 –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В шесть чистых пробирок отбираем глазной пипеткой по 10 – 15 капель раствора из пробирок 2 – 7. Чистые пробирки пронумерованы аналогично пробиркам с веществами. В каждую из этих пробирок будем по каплям добавлять раствор из первой пробирки и наблюдать эффекты реакций. В пробирках №3 и №6 будут выпадать осадки. В пробирке №3 – осадок белого цвета, нерастворимый в избытке реактива. В пробирке №6 – осадок белый, буреющий на воздухе и растворяющийся в избытке реактива. На основании имеющегося набора анализируемых соединений, делаем вывод, что буреть может только  $\text{AgOH}$ , переходящий в  $\text{Ag}_2\text{O}$  и растворяющийся в избытке  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Осадок, находящийся в другой пробирке, может быть только  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , который не растворяется в избытке аммиака;  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  аммиаком не осаждается. Делаем вывод, что в пробирке №1 –  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , в пробирке №6 –  $\text{AgNO}_3$ , в пробирке №3 –  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Для более полного подтверждения сделанных выводов и определения других веществ в шесть чистых пробирок переносим по 10 – 15 капель растворов из пробирок №1, 3 – 7. В каждую из них добавляем по каплям раствор из пробирки №2. Наблюдаем выпадение жёлтых осадков в пробирках №3 и №6. Осадок в пробирке №3 имеет игольчатую форму и растворяется в избытке реактива и горячей воде. Из всех соединений только ионы  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$  дают жёлтые осадки с  $\text{KI}$ . Таким образом мы подтвердили, что в пробирках №3 и №6 находятся –  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{AgNO}_3$  и доказали, что в пробирке №2 –  $\text{KI}$ . В шесть чистых пробирок переносим по 10 – 15 капель растворов из пробирок №1, 2, 3 и 5, 6, 7. В каждую из них добавляем по каплям раствор из пробирки №4. В пробирках №3, 5, 6, 7 выпадают белые осадки. Вещества в пробирках №3 и 6 определены. Из оставшихся веществ в пробирках №5 и 7 могут быть только  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В пробирке № 4 может быть только  $\text{BaCl}_2$ , так как осадок, образующийся в пробирке № 3 при добавлении к нему раствора из пробирки № 4, растворяется при нагревании и выпадает вновь при охлаждении раствора. Такими свойствами обладает только соль  $\text{PbCl}_2$ . Мы доказали, что в пробирке № 4 –  $\text{BaCl}_2$ . В шесть чистых пробирок переносим по 10 – 15 капель растворов из пробирок №1 – 4 и 6, 7. В

каждую из них добавляем по каплям раствор из пробирки №5. Наблюдаем выпадение белых осадков в пробирках № 3, 4 и 6. Так как в пробирке № 6 осадок белого цвета, то это значит, что в пробирке № 5 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , а не  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (так как  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  имеет жёлтую окраску). Подтвердим наши предположения дальнейшим экспериментом. В шесть чистых пробирок переносим по 10 – 15 капель растворов из пробирок №1 – 5 и 7. В каждую из них добавляем по каплям раствор из пробирки № 6. Наблюдаем выпадение осадков во всех пробирках, кроме пробирки № 3. В пробирках № 2 и 7 осадки жёлтого цвета, в остальных пробирках осадки имеют белый цвет. Так как мы доказали, что в пробирке № 2 –  $\text{KI}$ , то в пробирке № 7 –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Таким образом, мы обнаружили соединения во всех пробирках.

Вариант решения в виде таблицы:

	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{KI}$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{BaCl}_2$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{AgNO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		–	↓ белый, нераств. в изб.	–	–	↓ $\text{Ag}_2\text{O}$ бурый, раств. в изб. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	–
$\text{KI}$			↓ жёлтый, раств. в изб. $\text{KI}$ и горячей воде	–	–	↓ жёлтый	–
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$				↓ белый, раств. при нагревании	↓ белый	–	↓ белый
$\text{BaCl}_2$					↓ белый	↓ белый, раств. в изб. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	↓ белый
$\text{Na}_2\text{SO}_4$						↓ белый	–
$\text{AgNO}_3$							↓ жёлтый
$\text{Na}_2\text{CO}_3$							

**Уравнения реакций:**

- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Pb}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$
- $2\text{AgNO}_3 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{недост.}) = \text{Ag}_2\text{O} \downarrow + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{AgNO}_3 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{изб.}) = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$



**Ответ на теоретический вопрос**

$Pb(NO_3)_2$  в избытке аммиака растворяться не будет.  $AgNO_3$  при взаимодействии с аммиаком образует гидроксид, который на воздухе переходит в оксид. В избытке  $NH_3 \cdot H_2O$  будет растворяться только  $Ag_2O$ , так как он образует с аммиаком растворимое комплексное соединение.

**Система оценивания:**

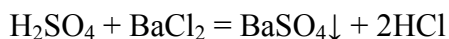
1.	Открытие 7 соединений по 3 балла	21 балл
2.	Таблица	5 баллов
3.	Уравнения реакций взаимодействия $Pb(NO_3)_2$ и $AgNO_3$ с аммиаком по 1 баллу	3 балла
4.	Ответ на теоретический вопрос	1 балл
	<b>ИТОГО:</b>	<b>30 баллов</b>

**Методические указания:** Чистые пробирки должны иметь такую же нумерацию, что и растворы с веществами.

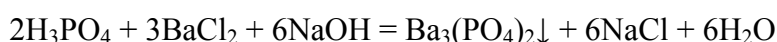
## Десятый класс

(Саморукова О. Л.)

1. Определение склянок с кислотами. В три пробирки переносим глазной пипеткой по 10 – 15 капель растворов кислот. В каждую пробирку добавляем по каплям раствор хлорида бария и наблюдаем, что происходит. Только в пробирке с  $H_2SO_4$  выпадает белый осадок:



К оставшимся растворам добавляем несколько капель гидроксида натрия. В пробирке с фосфорной кислотой выпадает осадок:



В пробирке с раствором  $HCl$  осадок не образуется.

2. Стандартизация раствора  $NaOH$ . С помощью воронки заполняем бюретку раствором  $NaOH$ . В колбу для титрования переносим пипеткой Мора 10 мл раствора  $H_2C_2O_4$ , добавляем 2–3 капли индикатора фенолфталеина и при перемешивании титруем раствором  $NaOH$  до появления бледно-розовой окраски раствора. Записываем объём раствора щёлочи, израсходованный на титрование. Титрование повторяем несколько раз до появления не менее трёх сходящихся результатов. Расчёт концентрации щёлочи проводим по формуле:

$$c(NaOH) = \frac{2 \cdot c(H_2C_2O_4) \cdot V(H_2C_2O_4)}{V(NaOH)}, \text{ где}$$

$c(NaOH)$  – концентрация щёлочи, моль/л;

$c(H_2C_2O_4)$  – концентрация стандартного раствора щавелевой кислоты, моль/л;

$V(NaOH)$  – объём щёлочи, израсходованный на титрование, мл;

$V(H_2C_2O_4)$  – объём раствора щавелевой кислоты, взятый для титрования, 10 мл.

3. Определение концентрации  $H_2SO_4$ . Заполняем бюретку раствором  $NaOH$ . В колбу для титрования переносим пипеткой Мора 10 мл раствора  $H_2SO_4$  из склянки с кислотой, добавляем 2–3 капли индикатора фенолфталеина и при перемешивании титруем раствором  $NaOH$  до появления бледно-розовой окраски раствора. Записываем объём раствора щёлочи, израсходованный на титрование. Титрование повторяем несколько раз до появления не менее трёх сходящихся результатов. Расчёт концентрации кислоты проводим по формуле:

$$c(H_2SO_4) = \frac{c(NaOH) \cdot V(NaOH)}{2 \cdot V(H_2SO_4)}, \text{ где}$$

$c(H_2SO_4)$  – концентрация раствора серной кислоты, моль/л;

$c(NaOH)$  – точная концентрация щёлочи, моль/л;

$V(NaOH)$  – объём щёлочи, израсходованный на титрование, мл;

$V(\text{H}_2\text{SO}_4)$  – объём раствора серной кислоты, взятый для титрования, 10 мл.

**Система оценивания:**

1.	<i>Определение кислот в склянках по 5 баллов</i>	<b>15 баллов</b>
2.	<i>Уравнения реакций по 1 баллу</i>	<b>2 балла</b>
3.	<i>Расчёт концентрации кислоты</i>	<b>3 балла</b>
4.	<i>Точность определения кислоты (Максимальный балл за относительную погрешность <math>\leq 2\%</math> при больших ошибках снижать по одному баллу за каждый процент свыше 2 %)</i>	<b>10 балл</b>
	<b>ИТОГО:</b>	<b>30 баллов</b>

**Методические указания:** Желательно приготовить 2–3 варианта раствора серной кислоты с близкой концентрацией. Точная концентрация серной кислоты, установленная тем же способом, что и в задаче, сообщается проверяющим.

## Одиннадцатый класс

(Апери В. В.)

Поскольку, как сказано в условии, при взаимодействии ионов металлов с ЭДТА образуются комплексы состава 1 : 1, то расчёт концентрации ЭДТА и ионов свинца может быть осуществлён по формулам:

$$C_{\text{ЭДТА}} = \frac{C_{\text{ZnSO}_4} V_{\text{ZnSO}_4}}{V_{\text{ЭДТА}}} \text{ и } C_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{C_{\text{ЭДТА}} V_{\text{ЭДТА}}}{V_{\text{Pb}^{2+}}}, \text{ где:}$$

$C_{\text{ЭДТА}}$  – концентрация раствора ЭДТА (моль/л);

$V_{\text{ЭДТА}}$  – объём раствора ЭДТА, пошедший на титрование (мл);

$C_{\text{ZnSO}_4}$  – концентрация раствора  $\text{ZnSO}_4$  (моль/л);

$V_{\text{ZnSO}_4}$  – объём раствора  $\text{ZnSO}_4$ , взятый на титрование (мл);

$C_{\text{Pb}^{2+}}$  – концентрация раствора  $\text{Pb}^{2+}$  (моль/л);

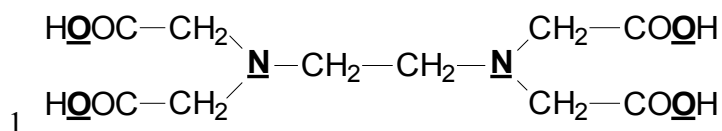
$V_{\text{Pb}^{2+}}$  – объём анализируемого раствора, взятого на титрование (мл).

Далее рассчитывают массовую концентрацию свинца по формуле:

$$C_{\text{Pb}^{2+}} (\text{г/л}) = C_{\text{Pb}^{2+}} (\text{моль/л}) \cdot M_{\text{Pb}}, \text{ где:}$$

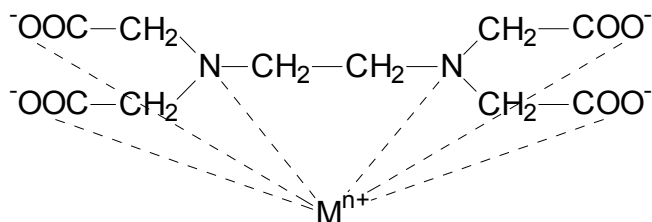
$M_{\text{Pb}}$  – молярная масса свинца (207,2 г/моль).

### Ответы на теоретические вопросы

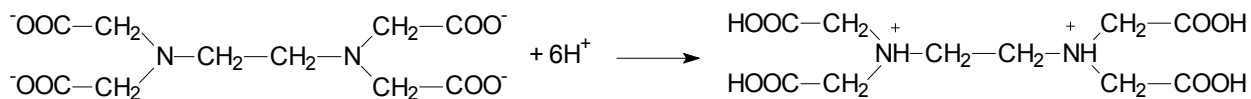


В образовании связей с комплексообразователем участвует 6 атомов (выделены жирным подчёркиванием).

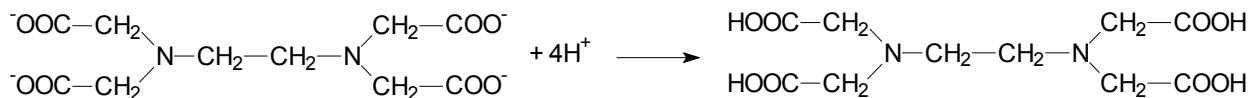
2. В структуре комплексов с ЭДТА можно выделить пять 5-членных циклов с участием комплексообразователя. 6-членных циклов в данном случае нет:



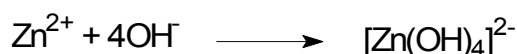
3. Комплексонометрическое титрование не проводят в сильноокислой среде, поскольку в этих условиях происходит протонирование основных центров ЭДТА, образующих связь с ионом металла и прочность комплекса уменьшается:



или



Комплексонометрическое титрование  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  не проводят и сильнощелочной среде, поскольку в этих условиях данные ионы образуют прочные гидроксокомплексы:



**Система оценивания:**

<p><b>Точность определения концентрации свинца:</b> Максимальный балл при погрешности в пределах <math>\pm 0,1</math> г/л, далее снимать по 1 б за каждые лишние <math>\pm 0,1</math> г/л;</p>	<b>20 баллов</b>
<p><b>Ответы на теоретические вопросы:</b></p> <p>1. Указание донорных атомов в структуре ЭДТА – 1 б Подсчёт количества донорных атомов – 1 б</p> <p>2. Подсчёт количества циклов – 2 б</p> <p>3. Обоснование для сильноокислой среды: 1 уравнение (любое из указанных) – 2 б Обоснование для сильнощелочной среды: 2 уравнения по 2 балла – 4 б</p>	<b>10 баллов</b>
<b>ИТОГО:</b>	<b>30 баллов</b>

**Методические указания:** Следует приготовить 2–3 варианта раствора свинца с массовой концентрацией по свинцу 4–6 г/л. Точная концентрация свинца фиксируется до  $\pm 0,1$  г/л и проверяется тем же способом, что и в задаче.