

## № 1. 10 класс

**Задача 10-1.** В опыте по определению теплоты сгорания этилацетата был сожжен образец массой  $m$ . После полного сгорания повышение температуры в калориметре составило  $2,81^\circ$ . В калориметрическом опыте сожгли такой же по массе образец уксусной кислоты, при этом температура повысилась на  $1,60^\circ$ . Теплота сгорания  $\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{ж}}$ :  $Q_{\text{сг}} = 208,84$  ккал/моль.

1. Дайте определение теплоты сгорания. 2. Рассчитайте теплоту сгорания этилацетата. (При расчетах считать, что повышение температуры ( $\Delta T$ ) прямо пропорционально зависит от количества выделившейся теплоты  $Q = K\Delta T$ ).

3. Напишите термохимические уравнения сгорания  $\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{ж}}$  и  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5_{\text{ж}}$ .

4. В другом опыте сожгли образцы одинаковой массы  $m$  двух изомеров трихлорэтана.

Энтальпия образования изомера (I)  $\Delta_f H^\circ = -138,5$  кДж/моль.

Энтальпия образования изомера (II)  $\Delta_f H^\circ = -141,84$  кДж/моль.

В каком случае повышение температуры в калориметре будет больше: при сгорании изомера (I) или изомера (II)? Ответ обоснуйте. Напишите уравнение реакции горения трихлорэтана. Считать, что при сгорании изомеров образуются одинаковые продукты.

5. Нарисуйте графические формулы и назовите изомеры трихлорэтана.

**Задача 10-2.** «Завтрак Ридера». До введения в практику рентгенологии желудка рентгеноконтрастного вещества А для этой цели по предложению немецкого исследователя Ридера использовали манную кашу с порошком металлического Б. Этот состав и получил название «завтрака Ридера». Однако он не обеспечивал хорошей контрастности рентгеновского снимка и не давал достаточно интенсивную тень. К тому же Б в организме частично переходит в соединения, которые в больших количествах ядовиты.

Вещество А, встречающееся в природе в виде минерала барита, не растворяется в разбавленных кислотах.

Металл Б растворяется только в разбавленной азотной кислоте и царской водке. В первом случае получается нитрат, а во втором - хлорид металла. В других кислотах и щелочах металл Б нерастворим.

1. Установите вещество А. Напишите реакцию взаимодействия А с углем при нагревании. 2.

Установите металл Б, если массовая доля металла в соли, полученной при растворении металла в азотной кислоте составляет 52,91%.

3. Напишите реакцию взаимодействия металла Б с азотной кислотой и царской водкой. 4. Почему вещество А используют как рентгеноконтрастное вещество?

**Задача 10-3.** Зависимость константы скорости ( $k$ ) химической реакции от температуры ( $T$ ) и энергии активации ( $E_a$ ) выражается уравнением Аррениуса:  $k = A e^{-E_a/RT}$ ,  $A$  - предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры,  $e$  - основание натурального логарифма,  $R$  - газовая постоянная. Используя данные таблицы:

Реакция	$E_a$ кДж/моль		Катализатор
	Без катализатора	С катализатором	
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$	180	40	Платина (1)
		8	Медь на угле(2)

ответьте на следующие вопросы: 1. Каково название реакции?

2. Как называется механизм этой реакции? 3. Дайте определение катализатора.

4. Как называется вещество, уменьшающее скорость реакции?

5. Какой из приведенных катализаторов эффективнее (в большее число раз ускоряет скорость химической реакции)? Дайте обоснованный ответ, не производя вычислений.

6. Во сколько раз возрастет скорость химической реакции при использовании в качестве катализатора платины? (При  $T = 25^\circ\text{C}$ ).

7. Во сколько раз возрастет скорость химической реакции при использовании в качестве катализатора меди на угле? (При  $T = 25^\circ\text{C}$ ).

8. Зависит ли скорость реакции от количества взятого катализатора?

**Задача 10-4.** Навеску массой 4,46 г, состоящую из смеси двух металлов, один из которых хром, сожгли в избытке кислорода. Увеличение массы в результате реакции составило 1,6 г. Другую такую же навеску полностью растворили в растворе соляной кислоты, в результате чего выделилось 1467 мл водорода ( $25^\circ\text{C}$ , нормальное давление). 1. Определите неизвестный металл и

его массовую долю в смеси. Обоснуйте однозначность решения. 2. Напишите уравнения указанных реакций.

### Задача 10-5.

*Кристаллическая решетка – математическая абстракция – регулярное периодическое расположение точек (узлов) в пространстве.*

Большинство твердых веществ находятся в кристаллическом состоянии. Кристаллы – твердые вещества, характеризующиеся упорядоченным расположением в пространстве ионов, атомов или молекул. Расположение атомов, молекул или ионов в кристалле можно описывать на основе представления о кристаллической решетке.

Кристаллическая решетка построена из повторяющихся одинаковых структурных единиц – элементарных ячеек (ЭЯ), индивидуальных для каждого кристалла.

Элементарная ячейка кристаллической решетки хлорида натрия представлена на рис. 1

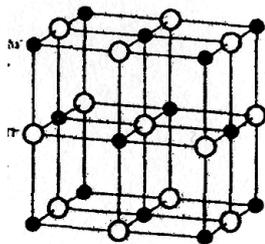


Рис.1.

Каждый ион натрия окружен 6 хлорид-ионами, а каждый хлорид-ион окружен 6 ионами натрия, т.е.  $KЧ(Na^+) = KЧ(Cl^-) = 6$ .

Имеется прямая связь между ЭЯ и стехиометрией соединения. Известно, что стехиометрическая формула хлорида натрия – NaCl. Следовательно, в ЭЯ соотношение числа атомов натрия и хлора должно быть 1:1.

На первый взгляд это не так. Для расчета стехиометрического состава по ЭЯ необходимо учитывать, что в кристаллической решетке много повторяющихся ЭЯ, соприкасающихся гранями, ребрами и вершинами. Поэтому

- ион в вершине куба обобществляется 8 ЭЯ.
- ион на грани куба обобществляется 4 ЭЯ.
- ион в центре грани куба обобществляется 2 ЭЯ.
- ион в центре куба принадлежит только данной ЭЯ.

В данной кристаллической решетке:  $N(Na^+) : N(Cl^-) = (12 \cdot 1/4 + 1) : (8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2) = 4 : 4 = 1 : 1$ .

1. Какие из перечисленных веществ имеют кристаллическое строение: железо, белый фосфор, сульфат бария, стекло, графит? 2. Определите координационные числа  $Cs^+$  и  $Cl^-$  в элементарной ячейке кристаллической решетки хлорида цезия (рис.2).

3. Покажите, что отношение Cs:Cl равно 1:1.

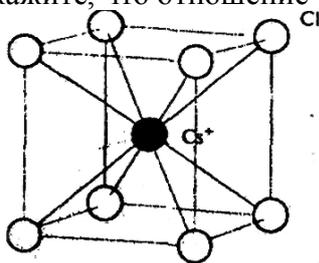


Рис.2.

**Задача 10-6.** Соединение А (формула  $C_7H_6O_2$ ) плохо растворяется в воде, но хорошо растворяется в водном растворе гидроксида натрия с образованием соли Б (формула  $C_7H_5O_2Na$ ). В результате взаимодействия соли Б с бромной водой было выделено соединение В, в котором массовая доля брома составляет 64,0%. Восстановлением 6,1 г соединения А водородом на платиновом катализаторе при 20°C получено 5,4 г соединения Г.

1. Установите формулу соединения А. Решение обоснуйте.
2. Напишите уравнение реакции А со щелочью и укажите вещество Б.
3. Напишите реакцию вещества Б с бромной водой в общем виде и установите формулу вещества В.
4. Определите выход в реакции получения вещества Г.
5. Изобразите структурные формулы веществ А, Б, В и Г.

### Решения.

- Задача 10-1. (Автор - Копылов Н. С).** 1. Теплота сгорания - теплота, выделяющаяся при сгорании 1 моль индивидуального вещества при стандартных условиях. В случае, если топливо имеет сложный состав (древесина, газ, нефть) тепловой эффект приводят на 1 кг или 1 м<sup>3</sup>.
2. В результате сгорания навески CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (AcOEt) выделилась теплота

$$Q_1 = \frac{Q_{\alpha}(\text{AcOEt}) \cdot m}{M(\text{AcOEt})} = K \Delta T_1,$$

где Q<sub>сг</sub> - искомая теплота сгорания AcOEt.

При сгорании CH<sub>3</sub>COOH (AcOH) выделилась теплота:

$$Q_2 = \frac{Q_{\alpha}(\text{AcOH}) \cdot m}{M(\text{AcOH})} = K \Delta T_2.$$

Выражая из этого равенства K:

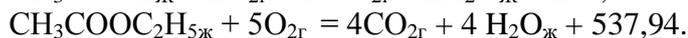
$$K = \frac{Q_{\alpha}(\text{AcOH}) \cdot m}{M(\text{AcOH}) \cdot \Delta T_2}$$

и подставляя в первое, получаем:

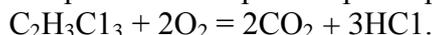
$$\frac{Q_{\alpha}(\text{AcOEt})}{M(\text{AcOEt})} = \frac{Q_{\alpha}(\text{AcOH}) \cdot \Delta T_1}{M(\text{AcOH}) \cdot \Delta T_2}$$

или

$$Q_{\alpha}(\text{AcOEt}) = \frac{Q_{\alpha}(\text{AcOH}) \cdot M(\text{AcOEt}) \cdot \Delta T_1}{M(\text{AcOH}) \cdot \Delta T_2} = \frac{208,84 \cdot 88 \cdot 2,81}{60 \cdot 1,6} = 537,94 \text{ ккал / моль.} \quad 3.$$



4. Уравнение сгорания трихлорэтана:



При сгорании изомеров образуются одинаковые вещества в одинаковых количествах, поэтому величина теплоты сгорания определяется величиной энтальпии образования изомеров:

$$\Delta H_{\text{сг}} = 2\Delta_f H(\text{CO}_2) + 3\Delta_f H(\text{HCl}) - \Delta_f H(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3)^1$$

или

$$Q_{\text{сг}} = 2Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) + 3Q_{\text{обр}}(\text{HCl}) - Q_{\text{обр}}(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3).$$

<sup>1</sup> Возможно образование и других продуктов сгорания, например, COCl<sub>2</sub>, CCl<sub>2</sub>.

Для изомера (I) теплота сгорания будет выше, т.е теплота образования его меньше, а, значит, больше повышение температуры, чем для изомера (II).

5. CHCl<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>Cl - 1,1,2-трихлорэтан,

CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>- 1,1,1 -трихлорэтан.

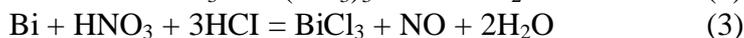
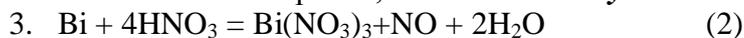
**Задача 10-2. (Автор - Лебедева О. К.).** 1. Из названия минерала следует, что в его состав входит барий. По химическим свойствам из условия задачи, следует, что А - *сульфат бария*.



2. Установите металл Б по его массовой доле в нитрате:

валентность	1	2	3	4
Металл	Ga	-	Bi	-

У галлия при взаимодействии с азотной кислотой получают нитраты в более высокой степени окисления. Таким образом, металл **Б - висмут**.



4. Использование сульфата бария в качестве рентгеноконтрастного вещества основано на его способности поглощать рентгеновское и гамма излучение.

**Задача 10-3. (Автор - Архангельская О. В.).** 1. Реакция гидрирования

2. Реакция электрофильного присоединения (A<sub>E</sub>).

3. Катализатор - вещество, изменяющее скорость химической реакции или вызывающее ее, но не входящее в состав продуктов (Химическая Энциклопедия).

4. Ингибитор.

5.  $E_1$  реакции с использованием меди на угле меньше  $E_2$  реакции с использованием платины. Поэтому, согласно уравнению Аррениуса, эффективнее медь на угле.

$$6. \quad k = Ae^{-E_1/RT} \quad k_1 = Ae^{-E_{0,1}/RT} \quad \frac{k_1}{k} = e^{\frac{1}{RT}(E_{0,1}-E_1)} = e^{\frac{180000-40000}{8,31 \cdot 298}} = 3,50 \cdot 10^{24}$$

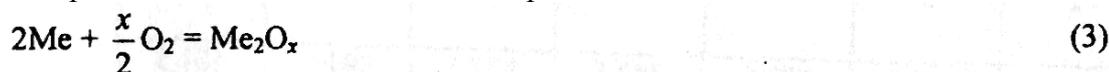
$$7. \quad \frac{k_1}{k} = e^{\frac{1}{RT}(E_{0,1}-E_0)} = e^{\frac{180000-8000}{8,31 \cdot 298}} = 1,46 \cdot 10^{30}$$

8. Ответы «да» или «нет» - неправильные. Скорость химической реакции будет зависеть от количества катализатора только в том случае, когда будет изменяться площадь поверхности катализатора. А это может произойти и при увеличении, и при уменьшении, и без изменения количества катализатора

Хром вступает в следующие реакции:



Для второго компонента смеси запишем реакции в общем виде:



$$n(\text{O}_2) = \frac{1,6}{32} = 0,05 \text{ (моль),}$$

$$n(\text{H}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{101,325 \cdot 1,467}{8,314 \cdot 298} = 0,06 \text{ (моль).}$$

Предположим, что степень окисления второго металла в  $\text{Me}_2\text{O}_x$  и  $\text{MeCl}_y$

одинаковая

Составим систему уравнений, выражающих  $n(\text{O}_2)$  и  $n(\text{H}_2)$  через количества и валентности металлов (см. уравнения 1-4):

$$\begin{cases} n(\text{O}_2) = \frac{3}{4}n(\text{Cr}) + \frac{x}{4}n(\text{Me}) = 0,05 \\ n(\text{H}_2) = n(\text{Cr}) + \frac{y}{2}n(\text{Me}) = 0,06 \end{cases}$$

Решая систему относительно  $n(\text{Cr})$ , получаем  $n(\text{Cr}) = 0,08$  (моль).

Выходит, что количество хрома превышает количество водорода. Это невозможно, поэтому остается принять, что второй металл, подобно хрому, в реакциях (3-4) проявляет разные степени окисления ( $x \neq y$ , точнее  $x > y$ , поскольку кислород - более сильный окислитель, чем соляная кислота).

$$\begin{cases} n(\text{O}_2) = \frac{3}{4}n(\text{Cr}) + \frac{x}{4}n(\text{Me}) = 0,05 \\ n(\text{H}_2) = n(\text{Cr}) + \frac{y}{2}n(\text{Me}) = 0,06 \\ m(\text{смеси}) = 52 \cdot n(\text{Cr}) + M(\text{Me}) \cdot n(\text{Me}) = 4,46 \end{cases}$$

Из системы уравнений можно выразить искомые величины через параметры  $x$  и  $y$ :

$$n(\text{Cr}) = \frac{0,12x - 0,2y}{2x - 3y}, \quad n(\text{Me}) = \frac{0,04}{2x - 3y},$$

$$M(\text{Me}) = \frac{4,46 \cdot (2x - 3y) - 52 \cdot (0,12x - 0,2y)}{0,04} = 67x - 7,3y.$$

Перебор различных значений  $x$  приводит к следующим результатам (в таблице приведены значения молярной массы металла):

X \ Y	2	3	4	5	6	7	8
1	59,5 (Co-Ni)	126,5 I	193,5 (Ir-Pt)	260,5 (Ir-Rf)	327,5 ?	394,5 ?	461,5 I
2	-	-	119 (Sn)	186 (Re)	253 (Es-Fra)	320 ?	387 ?
3	-	-	-	111,5 (Ag-Cd)	178,5 (Hf)	245,5 (Pu-Cm)	312,5 ?
4	-	-	-	-	104 (Rh-Pd)	171 (Tm-Yb)	238 (U)

В полях с прочерком задача не имеет положительных конечных решений. Формально  $x$  может принимать и дробные значения (в случае смешанных оксидов, таких как  $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$ ), однако поиск подобных решений не приводит к разумным результатам. Единственный приемлемый вариант - олово. Другие найденные элементы не проявляют приписанных им степеней окисления в указанных химических реакциях или вообще не являются металлами. К тому же большинство из них столь экзотичны, что вряд ли кто-нибудь будет смешивать их с хромом. Уравнения реакций с участием олова:



При высокой избыточной концентрации соляной кислоты образуются комплексные ионы  $[\text{SnCl}_4]^{2-}$ . Количество вещества и массовая доля олова в смеси:

$$n(\text{Sn}) = \frac{0,04}{2x - 3y} = \frac{0,04}{2 \cdot 4 - 3 \cdot 2} = 0,02 \text{ (моль)},$$

$$\omega(\text{Sn}) = \frac{0,02 \cdot 119}{4,46} = 0,5336.$$

**Задача 10-5 (Автор— Тюльков И. А.).** 1. Кристаллическое строение имеют железо, белый фосфор, сульфат бария и графит. Железо имеет металлическую кристаллическую решетку, белый фосфор - молекулярную, сульфат бария - ионную, графит - атомную. Стекло является аморфным веществом<sup>2</sup>.

2. Из рис. 2 условия видно, что ион цезия окружен 8 ионами хлора, следовательно,  $K_4(\text{Cs}^+) = 8$ . Если продолжить рисовать кристаллическую решетку хлорида цезия, то можно увидеть, что каждый хлорид-ион окружен 8 ионами цезия (см. рис. 1):

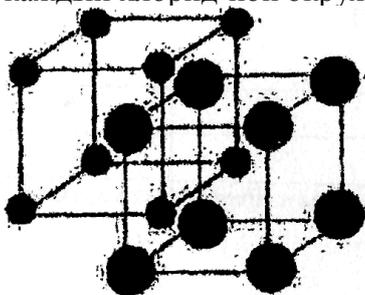


Рис. 1

Таким образом,  $K_4(\text{Cl}^-) = 8$ .

3. В кристаллической решетке  $\text{CsCl}$   $N(\text{Cs}^+):N(\text{Cl}^-) = 1 : (8 \cdot 1/8) = 1 : 1$

**Задача 10-6 (Автор - Теренин В. И.).** 1. Установим формулу вещества А:

- Практически равное число атомов углерода и водорода в молекуле и плохая растворимость вещества А в воде говорит о том, что А - ароматическое соединение. Любые неароматические структуры (циклические и нециклические) исходного соединения следует исключить, т.к. содержание брома в продуктах реакции таких соединений с бромной водой будет значительно больше

- По условию задачи, вещество А реагирует с водным раствором гидроксид натрия, значит в веществе имеется карбоксильная и (или) гидроксильная группы или фенольный гидроксил.

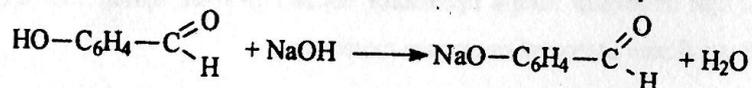
<sup>2</sup> Аморфное состояние - твердое состояние вещества, характеризующееся изотропией физических свойств, обусловленной неупорядоченным расположением атомов и молекул. В отличие от кристаллического состояния переход из твердого аморфного состояния в жидкое происходит постепенно

- В результате этого взаимодействия образуется соль Б, при этом только один водород, замещается на атом натрия ( $C_7H_6O_2 \rightarrow C_7H_5O_2Na$ ).

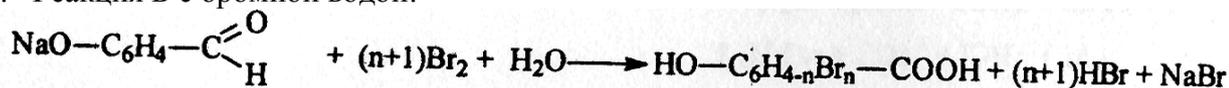
- С бромной водой при обычных условиях из ароматических соединений реагируют только фенол, анилин или их соли. Значит, вещество Б - натриевая соль замещенного фенола. Причем, исходя из бруттоформулы А, заместителем является альдегидная группа.

- Итак, формула вещества А -  $HO-C_6H_4-CHO$ .

2. В результате реакции вещества А со щелочью, получается вещество Б и вода:

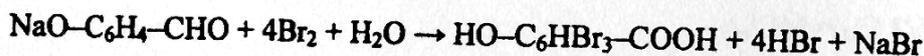


3. Реакция Б с бромной водой:



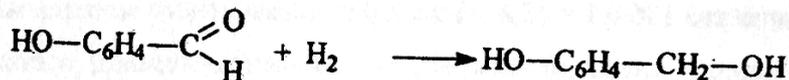
$$M(HO-C_6H_{4-n}Br_n-COOH) = 138 + 79n \quad 80n/(138 + 79n) = 0,64, \text{ отсюда } n = 3, \text{ фор-}$$

мула вещества В -  $HO-C_6HBr_3-COOH$



4.

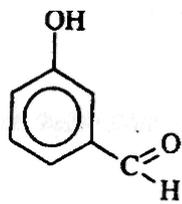
Реакция А с водородом при данных в задаче условиях - это восстановление альдегида до спирта, т.е. до образования вещества Г:



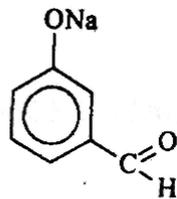
$M(HO-C_6H_4-CHO) = 122 \text{ г/моль}$ ,  $M(HO-C_6H_4CH_2OH) = 124 \text{ г/моль}$

При 100% выходе из 6,1 г вещества А получилось бы  $6,1 \cdot 124/122 = 6,2 \text{ г}$  вещества Г. Отсюда выход вещества Г равен  $5,4/6,2 = 0,871 = 87,1 \%$

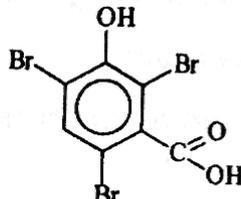
5. В веществе А группы располагаются в мета-положении, относительно друг друга, т.е. А - метагидроксибензальдегид. Только в этом случае в бензольном кольце могут заместиться ТРИ атома водорода на ТРИ атома брома. Отсюда графические формулы веществ:



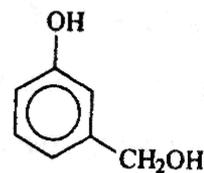
А



Б



В



Г

## СИСТЕМА ОЦЕНОК

### Задача 10-1.

Определение теплоты сгорания	1 балл
Расчет теплоты сгорания	4 балла
Термохимические уравнения	2-0,5 1 балл
Уравнение сгорания трихлорэтана	1 балл
Оценка $\Delta T$	1 балл
Строение и название изомеров	2-1 2 балла
<b>Итого за задачу</b>	<b>10 баллов</b>

### Задача 10-2.

Установление вещества А	2 балла
Уравнение 1	1 балл
Установление металла Б	4 балла
Уравнение 2 и 3	2·1 2 балла
Использование А	1 балл
<b>Итого за задачу</b>	<b>10 баллов</b>

### Задача 10-3.

Вопрос 1	0,5 балла
Вопрос 2	1 балл
Вопрос 3	1 балл
Вопрос 4	0,5 балла
Вопрос 5	2 балла
Вопрос 6	2 балла
Вопрос 7	2 балла
Вопрос 8	1 балл
<b>Итого за задачу</b>	<b>10 баллов</b>

### Задача 10-4. Уравнения реакций хрома с кислородом и кислотой

Уравнения реакций хрома с кислородом и кислотой	2·1 2 балла
Расчет количества водорода и кислорода	2·0,5 1 балл
Установление олова и обоснование выбора олова	5 баллов
Уравнения реакций олова с кислородом и кислотой	2-1 2 балла
<b>Итого за задачу</b>	<b>10 баллов</b>

### Задача 10-5. Определение веществ, имеющих кристаллическое строение (4\*1 балл)

Определение координационного числа $Cs^+$	2 балла
Определение координационного числа $Cl^-$	2 балла
Выведение стехиометрии $CsCl$	2 балла
<b>Итого за задачу</b>	<b>10 баллов</b>

### Задача 10-6.

Уравнение реакции А со щелочью	1 балл
Уравнение реакции Б с бромной водой	1
Расчет выхода вещества Г	1
Структурные формулы А - Г (4*1)	4
Установление и обоснование А	1
Установление Б	2
<b>Итого за задачу</b>	<b>10 баллов</b>

## № 2. 10 класс Приморский край 2000-2001 Краевая

### Задача 10-1.

Рассмотрите цепочку превращений

1.  $\underline{A} \rightarrow \underline{B} + \underline{B}$
2.  $\underline{B} + C_2H_5Cl \rightarrow \underline{Г}$
3.  $\underline{Г} + C_2H_5Cl \rightarrow \underline{Д} + \underline{A}$
4.  $\underline{B} + TiCl_4 \rightarrow \underline{A} + \underline{E}$



1. Расшифруйте вещества  $\underline{\text{А-И}}$ , если известно, что вещество  $\underline{\text{А}}$  придает горький вкус морской воде.  $\underline{\text{Б}}$ ,  $\underline{\text{В}}$  и  $\underline{\text{Е}}$  являются простыми веществами. Реакции 1 и 4 проходят при высокой температуре. Реакция 1 идет под действием электрического тока. Реакцию 2 проводят в диэтиловом эфире.
2. Напишите уравнения реакций 1-6.
3. Что может представлять собой вещество  $\underline{\text{Ж}}$ ? Назовите его.

#### Задача 10-2.

При взаимодействии с избытком концентрированной соляной кислоты 5.95 г эквимольной смеси оксида марганца(IV) и оксида  $\underline{\text{Х}}$ , не взаимодействующего с этой кислотой, выделилось 448 мл газа (н.у.)

1. Найдите массовую долю оксида марганца в исходной смеси.
2. Определите оксид  $\underline{\text{Х}}$ .
3. Объясните, почему  $\underline{\text{Х}}$  не растворяется в сильной соляной кислоте, но растворяется в слабой плавиковой кислоте.

#### Задача 10-3.

К 50 г раствора сульфата некоторого металла с массовой долей соли 4% прибавляли раствор карбоната натрия до прекращения выделения осадка. Затем осадок отделили, высушили и прокалили без воздуха при температуре 300°C. Остаток взвесили, и его масса составила 1.00 г. К другим 50 г такого же раствора сульфата прибавляли избыток водного раствора иодида калия. Полученный осадок отделили, промыли большим количеством спирта, высушили и растворили в насыщенном растворе KI. Для этого потребовалось 3.5 г раствора KI (растворимость на 100 г воды 148.6 г).

Определите, какое вещество образовалось в растворе (вещество  $\underline{\text{А}}$ ) и назовите его. Определите неизвестный металл.

#### Задача 10-4.

При растворении безводного бромида магния в воде выделяется в 9 раз больше теплоты, чем при растворении такой же массы гексагидрата бромида магния. Рассчитайте количество теплоты, которое выделится при образовании 2.5 г  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  из безводной соли, если энтальпия гидратации ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Br}^-$  составляют соответственно -2635.8 и 87.21 кДж/моль, а энергия кристаллической решетки  $\text{MgBr}_2$  составляет 2424 кДж/моль.

(Энергия кристаллической решетки или энергия структуры - это энергия, необходимая для разъединения твердого тела на отдельные атомы, ионы или молекулы, отнесенная к 1 моль кристаллического вещества).

#### Задача 10-5.

При исследовании присоединения бромистого водорода к соединению  $\underline{\text{А}}$  (в соотношении 1:1) образуются 2 изомерных продукта  $\underline{\text{В}}$  и  $\underline{\text{С}}$ , содержащих 79.2% Br, а также углерод и водород, причем  $\underline{\text{В}}$  содержит асимметрический атом углерода, а  $\underline{\text{С}}$  имеет в спектре ПМР два сигнала от двух типов протонов. Реакция была исследована различными группами ученых, которые получили разное соотношение продуктов. Обнаружено, что в присутствии гидрохинона образуется преимущественно только изомер  $\underline{\text{В}}$ .

1. Установите структуры соединений  $\underline{\text{А}}$ ,  $\underline{\text{В}}$ ,  $\underline{\text{С}}$ . Объясните однозначность вашего выбора.
2. Объясните, почему различными группами ученых были получены разные результаты. Какие условия необходимо соблюдать в данной реакции для преимущественного получения  $\underline{\text{С}}$ ?

#### Задача 10-6.

Юный химик Дима решил получить блестящие качественные пленки никеля. Посмотрев книгу, он приготовил электролит, содержащий 300 г/л  $\text{NiSO}_4$ , 150 г/л  $\text{NiCl}_2$ , 15 г/л  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Страница, где было написано об электродах, оказалась вырванной. Тогда Дима нашел дома никелевую и графитовую тонкие пластинки в виде квадратов со стороной 1 см.

Перед проведением электролиза он измерил pH раствора, температуру и атмосферное давление и обезжирил электроды. Оказалось, что pH=4, t=20°C и давление составило 745 мм.рт.ст.

Электролиз Дима проводил при плотности тока для катода 9 А/дм<sup>2</sup>, собирая над катодом газ. Через 10 минут он прекратил электролиз. Объем выделившегося газа составил 5 мл, и на катоде образовался блестящий слой, который, впрочем вскоре отвалился.

1. Почему среда раствора электролита оказалась кислой? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
2. Какой электрод должен быть катодом, а какой анодом? Ответ обоснуйте.
3. Какой газ мог собирать юный химик? Напишите реакции, происходящие на катоде и аноде.
4. Оцените выше какого значения не может быть выход по току для никеля.
5. Зачем необходимо, чтобы раствор обладал буферными свойствами? Какое вещество придает буферные свойства данному электролиту?
6. Предложите конструкцию для измерения объема выделяющегося газа.

### 10 класс Решения 2000-2001 Приморский край

#### Задача 10-1.

1. Горький вкус морской воде придают соединения магния. Поскольку при электролизе расплава вещества **А** получается два простых вещества, то очевидно, что это галогенид магния, а именно его хлорид, как это следует из реакции 4. При взаимодействии с хлорэтаном идет реакция присоединения (реакция 2). Поскольку галогены с предельными углеводородами (в том числе и замещенными) вступают в реакции замещения, то **Б** – это магний. Поскольку в реакции образуется только одно вещество, то вещество **Г** – это магнийорганическое соединение, реактив Гриньяра. **А** –  $MgCl_2$ , **Б** –  $Mg$ , **В** –  $Cl_2$ , **Г** –  $C_2H_5MgCl$ , **Д** –  $C_4H_{10}$ , **Е** –  $Ti$ , **Ж** –  $C_4H_8$ , **И** –  $Mg(NO_3)_3$   
(по 0.5 балла за соединение:  $8 \times 0.5 = 4$  балла)

2.  $MgCl_2 \rightarrow Mg + Cl_2$   $Mg + C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_5MgCl$   
 $C_2H_5MgCl + C_2H_5Cl \rightarrow C_4H_{10} + MgCl_2$   $2Mg + TiCl_4 \rightarrow 2MgCl_2 + Ti$   
 $C_4H_8Cl_2 + Mg \rightarrow C_4H_8 + MgCl_2$   $Mg + 2N_2O_4 \rightarrow Mg(NO_3)_2 + 2NO$   
(по 0.5 балла за уравнение:  $6 \times 0.5 = 3$  балла)

3. В зависимости от взаимного расположения атомов хлора в молекуле  $C_4H_8Cl_2$  могут получаться различные продукты. В случае, если атомы хлора расположены у одного атома углерода может в заметных количествах образовываться октен-4. Если атомы хлора расположены у двух соседних атомов углерода, получают непредельные углеводороды бутен-1 или бутен-2. Когда атомы хлора находятся через два атома углерода, могут получаться в незначительных количествах циклические углеводороды (циклобутан). (обсуждение состава и строения вещества **Ж** – 3 балла)

#### Задача 10-2.

$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$   
 $v(Cl_2) = 0.448/22.4 = 0.02$  моль  $\Rightarrow v(MnO_2) = v(\underline{X}) = 0.02$  моль  
 $m(MnO_2) = 0.02 \cdot 87 = 1.74$  г.  $\omega(MnO_2) = 1.74/5.95 = 0.292$  (29.2%) (3 балла)  
 $m(\underline{X}) = 5.95 - 1.74 = 4.21$  г.  $M(\underline{X}) = 4.21/0.02 = 210.5$  г/моль (2 балла)

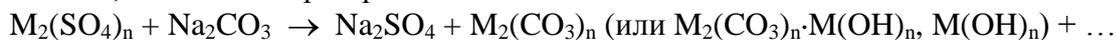
Перебором валентностей элемента (формулы оксидов  $Э_2O$ ,  $ЭO$ ,  $Э_2O_3$ ,  $ЭO_2$  и т.д.) находим, что условию задачи удовлетворяет оксид гафния(IV)  $HfO_2$ . (2 балла)

Свежеполученный оксид гафния растворим в минеральных кислотах, однако прокаленный оксид в них практически нерастворим из-за прочной кристаллической решетки оксида. Растворение практически проходит только в плавиковой кислоте (и в некоторых других кислотах, анионы которых являются лигандами) за счет образования прочных фторидных комплексов:



#### Задача 10-3.

1. В растворе содержится  $50 \cdot 0.04 = 2$  г сульфата. При добавлении карбоната натрия в осадок может выпасть средний или основной карбонат металла или гидроксид металла. Для расчетов возможность образования разных продуктов не имеет значения, так как при прокаливании любого из указанных веществ происходит образование оксида металла. Условия прокаливании позволяют предположить, что металл при прокаливании не изменяет степени окисления.



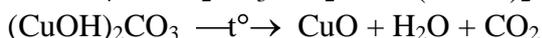
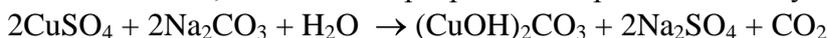
(за заключение об образовании оксида при прокаливании 2 балла)

2. Количества веществ сульфата и оксида равны друг другу:  $v(M_2(SO_4)_n) = v(M_2O_n)$   
 Обозначим атомную массу металла за  $X$ , тогда:  
 $2/(2X+96n) = 1/(2X+16n) \Rightarrow X = 32n$ . При  $n=2$   $X=64$  г/моль

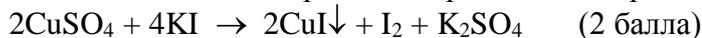
Следовательно, неизвестный металл – медь Cu (2 балла)

Для сульфата меди происходит образование основного карбоната  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  или  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$  (1 балл)

Следовательно, описанные превращения протекают следующим образом:



3. При взаимодействии солей меди(II) в растворе с иодид-ионом протекает окислительно-восстановительный процесс и происходит образование малорастворимого иодида меди(I):



4. При растворении иодида меди в концентрированном растворе иодида калия происходит образование координационного соединения:



$$v(\text{CuI}) = v(\text{CuSO}_4) = 2/160 = 0.0125 \text{ моль.}$$

$$m(\text{KI}) = 3.5 \cdot 148.6 / (148.6 + 100) = 2.09 \text{ г.} \quad v(\text{KI}) = 2.09 / 166 = 0.0126 \text{ моль.}$$

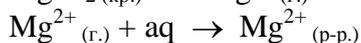
$v(\text{CuI}) = v(\text{KI}) \Rightarrow n = 1 \Rightarrow$  вещество А –  $\text{K}[\text{CuI}_2]$  - дииодокупрат(I) калия (дииодидокупрат(I) калия) (2 балла)

#### Задача 10-4.

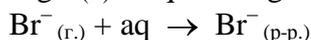
1. Запишем все термохимические уравнения (aq – вода):



$U_{\text{решетки}}$



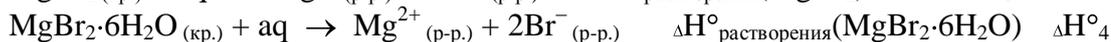
$\Delta H^\circ_{\text{гидратации}}(\text{Mg}^{2+}) \quad \Delta H^\circ_1$



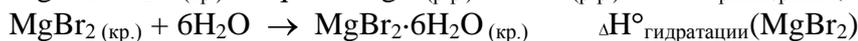
$\Delta H^\circ_{\text{гидратации}}(\text{Br}^-) \quad \Delta H^\circ_2$



$\Delta H^\circ_{\text{растворения}}(\text{MgBr}_2) \quad \Delta H^\circ_3$



$\Delta H^\circ_{\text{растворения}}(\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \quad \Delta H^\circ_4$



$\Delta H^\circ_{\text{гидратации}}(\text{MgBr}_2) \quad \Delta H^\circ_5$

2. Согласно следствию из закона Гесса энтальпия растворения безводного бромида:

$$\Delta H^\circ_3 = U_{\text{реш.}} + \Delta H^\circ_1 + 2\Delta H^\circ_2 = 2424 - 2635.8 + 2 \cdot 87.21 = -37.38 \text{ кДж/моль} \quad (5 \text{ балла})$$

3. Приняв во внимание, что в условии отношение энтальпий растворения безводной соли и ее кристаллогидрата дано для равных масс, а не количеств вещества, получим: (3 балла)

$$\Delta H^\circ_4 = \Delta H^\circ_3 \cdot M(\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) / M(\text{MgBr}_2) / 9 = -37.38 \cdot 292 / 184 / 9 = -6.59 \text{ кДж/моль}$$

4.  $\Delta H^\circ_6 = \Delta H^\circ_3 - \Delta H^\circ_5 = -37.38 + 6.59 = -30.79 \text{ кДж/моль} \quad (1 \text{ балл})$

$$Q = -\Delta H^\circ = -v(\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta H^\circ_6 = 2.5 / 292 \cdot 30.79 = 0.263 \text{ кДж} = 263 \text{ Дж} \quad (1 \text{ балл})$$

#### Задача 10-5.

Если полученные соединения содержат по одному атому брома, то молекулярная масса **В** и **С** будет  $80 / 0.792 = 101.01$ . Тогда на С и Н остается  $101 - 80 = 21$  - но такого вещества быть не может.

Если **А** содержало 1 атом брома, тогда **В** и **С** содержат по 2 атома брома, и молекулярная масса продуктов составит  $M = 160 / 0.792 = 202.02$ . В этом случае на С и Н остается  $202 - 160 = 42$ , что может соответствовать только  $\text{C}_3\text{H}_6$ . Тогда состав **А** -  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ . (2 балла)

Строение **А**, удовлетворяющее условие задачи:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Br}$  (1 балл)

Соединения **В** и **С** имеют структуры:  $\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$  и  $\text{BrCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$ , соответственно

(установление структур **В** и **С** (с использованием данных задачи -

оптической активности и спектров ПМР) по 2 балла за вещество - 4 балла)

Ученые получали разные соотношения продуктов, поскольку проводили реакции в разных условиях.

Органическая жидкость **А** достаточно хорошо растворяет кислород из воздуха, а, как известно, присутствие кислорода в реакционной смеси способствует течению реакции по радикальному механизму (антиморковниковское присоединение).

(объяснение роли кислорода - 1 балл)

Гидрохинон - сильный восстановитель, он взаимодействует с растворенным в растворе кислородом, подавляя тем самым радикальный процесс. Поэтому в присутствии гидрохинона преимущественно образуется **В**. (объяснение роли гидрохинона - 1 балл)

Соединение **С** преимущественно образуется в присутствии перекисей. (1 балл)

#### Задача 10-6.

1. Кислая среда обусловлена гидролизом солей никеля

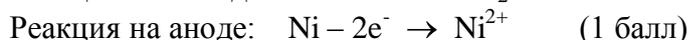
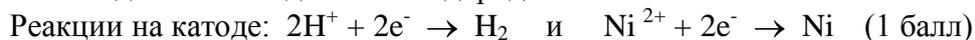


2. Катодом должен быть графит, а анодом никелевая пластина. Если в качестве анода выбрать графит, то на нем пойдут реакции:



Это приведет к быстрому разрушению анода и (или) отравлению хлором, так как среда раствора кислая и газ будет удаляться в атмосферу. (1 балл)

3. На катоде может выделяться водород.



4. По закону Кулона  $m = (M/n) \cdot I \cdot t / F$  (1), где  $m$  – масса выделившегося на электроде вещества,  $M$  – молярная масса,  $n$  – число электронов, участвующих в реакции,  $I$  – сила тока в А,  $t$  – время в секундах,  $F$  – число Фарадея (96500 Кл).

За время электролиза было пропущено  $Q = I \cdot t = i \cdot S \cdot t = 9 \cdot 0.02 \cdot 600 = 108$  Кл. (1 балл)

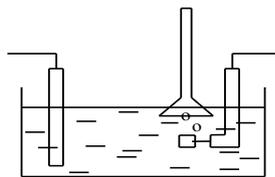
Масса выделившегося водорода по закону Клапейрона-Менделеева составляет:

$$m = M \cdot p \cdot V / R \cdot T = 2 \cdot 745 \cdot 0.005 / 293 \cdot 62.35 = 0.0004 \text{ г} \quad (2).$$

Тогда по уравнению (1) получаем, что на это количество водорода требуется 39.3 Кл. (1 балл)

Выход тока по никелю составит не более  $(108 - 39.3) / 108 = 0.636$ , то есть не более 63.6%. (1 балл)

5. Если раствор не обладает буферными свойствами, то при больших плотностях тока скорость подвода ионов водорода в растворе будет меньше, чем скорость их разряда и это приведет к возрастанию pH раствора и образованию гидроксида никеля:  $\text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Ni}(\text{OH})_2$ .



При уменьшении pH уменьшается выход тока по никелю, преобладающей становится реакция выделения водорода. В данном электролите буферное действие обеспечивает борная кислота. (1 балл)

6. Например, поместить над электродом воронку с бюреткой, заполненную раствором до нулевой отметки, как на рисунке. (2 балла)

### № 3. 10 класс Приморский край Краевая 2001-2002

#### Задача 10-1.

Кислотно-основные индикаторы представляют собой органические вещества, которые меняют свой цвет в зависимости от концентрации ионов  $\text{H}^+$  (pH среды). В общем виде можно записать, что  $\text{In}_a + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{In}_b + \text{H}_3\text{O}^+$  (1)

где  $\text{In}_a$  и  $\text{In}_b$  - соответственно кислотная и основная формы индикатора, которые окрашены различно. Считают, что цвет одной формы индикатора четко фиксируется, если ее концентрация в 10 раз превышает концентрацию другой формы. Изменение окраски происходит в области  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{In}} \pm 1$  (интервал перехода), где  $\text{pK}_{\text{In}} = -\lg K_{\text{In}}$ , а  $K_{\text{In}}$  константа равновесия реакции (1).

1. Установите брутто-формулу индикатора фенолфталеина, если при сгорании 1.59 г его образуется 2.24 дм<sup>3</sup>  $\text{CO}_2$  и 0.63 см<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}$  (н.у.), а молярная масса индикатора составляет 318 г/моль.

2. Напишите реакцию равновесия кислотной и основной формы фенолфталеина и выражение для константы этого равновесия.

3. Оцените величину  $K_{\text{In}}$  для фенолфталеина, если интервал перехода pH составляет 8.2 – 9.8.

4. Преподаватель (В.В. Загорский) перед тем как выпить чашку чая “Каркаде” решил измерить рН его заварки. С помощью рН-метра он установил, что рН = 2.7. Добавляя к заварке щелочь, он получил следующие результаты рН - цвет раствора:

2.7	ярко-красный	8.0	коричнево-зеленый
5.0	красный	10.5	болотный
6.0	красно-коричневый	12.0	ярко-зеленый
7.0	коричнево-черный		

К получившемуся зеленому раствору он начал добавлять кислоту и получил такие же результаты. На основании этого он пришел к выводу, что в чае содержится вещество, являющееся индикатором. По приведенным данным оцените интервал перехода “Каркаде”. Ответ обоснуйте.

5. Что будет наблюдаться, если к заварке “Каркаде” порциями прибавлять кристаллики стиральной соды? Ответ обоснуйте.

6. Какой индикатор (метилоранж, фенолфталеин или “Каркаде”) лучше выбрать, чтобы распознать 2М растворы  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ? Ответ обоснуйте соответствующими реакциями.

(Примечание: интервал перехода метилоранжа 3.1 - 4.4.)

#### Задача 10-2.

При термическом разложении 1 моль вещества **A** и 1 моль вещества **B** (оба – неорганические бесцветные кристаллические вещества) получены следующие результаты:

1) При 200°C как **A**, так и **B** разлагаются без твердого остатка с образованием смеси газов равных объемов и одинакового количественного состава;

2) При разложении при 600°C общие объемы газовых смесей, получившихся из **A** и **B**, соотносятся не как 1:1, а как 6:7, а после приведения к н.у. объемы газовых смесей как 2:3 .

3) При разложении 1 г вещества **A** при 200°C объем образующейся газовой смеси при этой температуре составляет 1.815 л ( $P = 101310 \text{ Па}$ ).

1. Установите формулы соединений **A** и **B**, если их молярные массы относятся как 1 : 1.25. Ответ подтвердите расчетами.

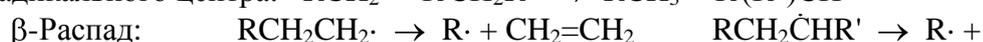
2. Напишите уравнения реакций разложения **A** и **B** при 200°C и 600°C.

#### Задача 10-3.

Как известно, при нагревании выше 500°C алканы подвергаются пиролизу с образованием сложной смеси продуктов. При этом происходит расщепление углерод – углеродных связей с образованием алкильных радикалов.

Для алкильных радикалов характерны два основных типа превращения: рекомбинация и диспропорционирование. При рекомбинации два радикала соединяются, образуя алкан. При диспропорционировании радикал либо отщепляет атом водорода от исходного алкана или алкана, образующегося в результате рекомбинации радикалов, либо претерпевает так называемый  $\beta$ -распад. При  $\beta$ -распаде разрывается связь между 2 и 3 атомами от радикального центра (это может быть как связь C-C, так и связь C-H), в результате чего получается алкен и новый радикал.

Эти реакции могут быть представлены нижеприведенными уравнениями



Рассмотрите пиролиз пропана, при котором первоначально образуются метильный и этильный радикалы.

1. Перечислите предполагаемые продукты пиролиза пропана в соответствии с предложенными выше механизмами (обоснуйте свой ответ).

2. Напишите уравнения радикальных реакций, приводящих к этилену из пропана (возможно несколько путей).

3. Используя данные таблицы, в которой приведены энергии связей углерод-углерод и углерод-водород, посчитайте тепловые эффекты каждой реакции из пункта 2. (Под энергией связи будем подразумевать энергию (теплоту), требующуюся для разделения 1 моль молекул на атомы или соответствующие фрагменты.)

4. Почему при повышении температуры крекинга вклад процесса рекомбинации сильно уменьшается по сравнению с процессами диспропорционирования?

Энергии связей углерод-углерод и углерод-водород (ккал/моль)

Н-Н	104	C <sub>перв</sub> -Н	98
C <sub>перв</sub> -C <sub>перв</sub>	88	C <sub>втор</sub> -Н	95
C <sub>перв</sub> -C <sub>втор</sub>	85	С-Н (при двойной связи)	108
С-Н (в метане)	104	С=С	146

#### Задача 10-4.

Расшифруйте цепочку превращений:

- $\underline{A} + \text{NaOH} \xrightarrow{1200^\circ\text{C}} \underline{B} + \underline{B}$
- $\underline{A} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{1200^\circ\text{C}} \underline{B} + \underline{Г}$
- $\underline{A} + \text{HCl} \rightarrow \underline{Д} + \underline{B}$
- $\underline{A} + \text{C}_{\text{графит}} \xrightarrow{t^\circ} \underline{E} + \underline{Ж}$
- $\underline{Ж} + \text{O}_2 \rightarrow \underline{Г}$
- $\underline{З} + \text{O}_2 \rightarrow \underline{A} + \underline{И}$
- $\underline{E} + \text{HCl} \rightarrow \underline{Д} + \text{H}_2$
- $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_4 + \underline{E} \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_8 + \underline{Д}$

Элемент, образующий простое вещество Е, в виде катиона входит в состав фермента карбоангидразы, который в человеческом организме обеспечивает взаимодействие В и Г.

Вещество А применяется в красках, используется как компонент косметических и лекарственных препаратов, зубных цементов, в виде аэрозоля ядовито. Вещество З в природе встречается в виде минерала сфалерита или вюрцита.

Установите вещества А-И. Напишите уравнения реакций 1-8. Какие реакции из перечисленных используют в промышленности для получения Е? Напишите реакцию В и Г, протекающую в организме человека.

#### Задача 10-5.

Ученик Вова нашел на свалке кусочек металла. Никто из его друзей не смог по внешнему виду определить, что бы это могло быть. Вовин учитель химии разрешил ему экспериментально решить эту проблему на базе оборудования химического кабинета. Вова отделил образец найденного металла, взвесил его ( $m = 3.646$  г) и растворил его в 62.500 г 24%-ного раствора соляной кислоты. Исследуемый кусочек полностью растворился с выделением бесцветного газа, а масса образовавшегося раствора составила 65.846 г. К полученному раствору Вова добавил избыток 2 М раствора гидроксида натрия, выпал белый осадок. Вова аккуратно отфильтровал полученный осадок, высушил и прокалил на газовой горелке до постоянной массы ( $m = 6.046$  г). Полученных данных хватило для достоверных выводов о составе образца.

- Как Вы думаете, на основе чего Вова решил, что найденный образец является металлом?
- Что нашел Вова?
- Вовин приятель Боря сделал предположение, что найденный образец мог бы быть сплавом. Но Вова аргументированно отверг это предположение. А Вы сможете?
- Приведите уравнения реакций экспериментов Вовы.
- Какой минимальный объем гидроксида натрия использовал Вова в своем эксперименте?

#### Задача 10-6.

Углеводород Б, получившийся из алкана А при нагревании в присутствии платины, реагирует с азотной кислотой с образованием тринитропроизводного В, содержащего 18.5 % азота по массе. При кипячении вещества Б с подкисленным раствором перманганата калия образуется соединение Д, содержащее в своем составе такое же количество атомов углерода, как Б.

Установите строение и назовите соединения А-Д.

Напишите уравнения упомянутых реакций.

*Решения:*

*10 класс*

#### Задача 10-1.

- Определим формулу фенолфталеина по данным его сгорания.  
 $v(\text{CO}_2) = 2.24/22.4 = 0.1$  моль.  $v(\text{H}_2\text{O}) = V \cdot \rho / M = 0.63 \cdot 1/18 = 0.035$  моль (считая, что вода при этих условиях - жидкость и не растворяет  $\text{CO}_2$ ).

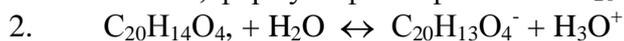
Следует определить, есть ли кислород в составе фенолфталеина:

$$m(\text{C}) + m(\text{H}) = v(\text{C}) \cdot A(\text{CO}_2) + 2v(\text{H}_2\text{O}) \cdot A(\text{H}) = 0.1 \cdot 12 + 0.07 \cdot 1 = 1.27 \text{ г, что меньше массы взятого фенолфталеина.}$$

$$\text{Тогда, } m(\text{O}) = 1.59 - 1.27 = 0.32 \text{ г. } v(\text{O}) = 0.32/16 = 0.02 \text{ моль.}$$

$v(\text{C}) : v(\text{H}) : v(\text{O}) = 0.1 : 0.07 : 0.02$ , т.е. простейшая формула вещества  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2$ , а брутто формула –  $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2)_n$ .  $n = 318 / (12 \cdot 10 + 7 + 16 \cdot 2) = 2$ .

Значит, формула фенолфталеина:  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . (3 балла)



$K = [\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4]$  (вода как растворитель не входит в выражение для константы). (1 балл)

3. Значение  $K_{\text{in}} = 10^{-8.2} \div 10^{-9.8}$ , а если быть более точным то  $K_{\text{in}} = 10^{-9.3}$ . (1 балл)

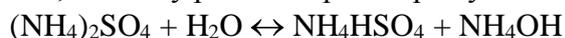
4. Интервал перехода для “Каркаде” находится в области  $\text{pH} 6 \div 8$ , т.к. согласно условию, в области перехода происходит наложение окраски кислотной и основной формы индикатора. Красный и зеленый – дополнительные цвета и при наложении дадут либо бесцветную, либо черную окраску. (1 балл)

5. Сначала, при добавлении малой порции соды будет наблюдаться выделение газа, т.к. среда достаточно кислая ( $\text{pH} = 2.7$ ), затем при добавлении следующих порций цвет будет последовательно переходить из красного через черный в зеленый. Это связано с гидролизом соды:  
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$  (1 балл)

6. Обе соли подвергаются гидролизу:



При гидролизе ацетата аммония одновременно образуются слабая кислота и слабое основание, поэтому  $\text{pH}$  этого раствора будет  $\approx 7$ . (1 балл)



При гидролизе сульфата аммония образуется слабое основание и сильная кислота, поэтому  $\text{pH}$  раствор  $< 7$  (если точно, то  $\text{pH} = 4.3$ ). (1 балл)

Предпочтительными являются “Каркаде” и метилоранж. “Каркаде” в этих растворах будет иметь окраску: коричнево-черный и ярко-красный, соответственно; метилоранж – желтый и оранжевый, соответственно. Фенолфталеин будет бесцветным в обоих случаях. (1 балл)

#### Задача 10-2.

Анализ результатов позволяет сделать следующие заключения:

1. Т.к. при приведении к нормальным условиям объем газовых смесей изменяется (по-видимому, уменьшается), то, вероятно, один из образующихся продуктов – вода. (За вывод о содержании в продуктах реакции воды: 1 балл)

2. Один из образующихся при  $200^\circ\text{C}$  продуктов термически неустойчив и разлагается при  $600^\circ\text{C}$ .

3. Вещества **A** и **B**, вероятно, не кристаллогидраты, и являются солями аммония, т.к. при их разложении не образуется твердый остаток.

(За вывод о том, что искомые соединения – соли аммония: 1 балл)

4. Определим количество газа, образовавшегося при разложении 1 г **A** при  $200^\circ\text{C}$  из уравнения  $PV = \nu RT$ :  $\nu(\text{газа}) = 1.013 \cdot 10^5 \cdot 1.815 \cdot 10^{-3} / (8.31 \cdot 473) = 0.0468$  моль.

(За использование уравнения Менделеева-Клапейрона или за пересчет к н.у.: 1 балл)

Пусть при разложении 1 моль вещества **A** получается  $m$  моль газообразных продуктов ( $m > 1$ ), тогда  $\nu(\text{A}) = \nu(\text{газа})/m$ ,  $M(\text{A}) = 1/0.0468 \cdot m = 21.367 \cdot m$  г/моль.

Определим возможную молярную массу вещества **A** подбором  $m$ . Учтем, что один из продуктов разложения вода.

$m = 2 \Rightarrow M(\text{A}) = 42.73$  г/моль. Молярная масса второго газа:

$42.73 - 18 = 24.73$  г/моль. Нетрудно убедиться, что такого газа нет.

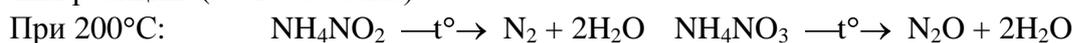
$m = 3 \Rightarrow M(\text{A}) = 64.10$  г/моль, здесь возможны два варианта состава газовой смеси: а) 2 моль газа и 1 моль воды, и б) наоборот, 2 моль воды и 1 моль газа.

а)  $M = (64.1 - 18) / 2 = 23.05$  г/моль. Такого газа нет.

б)  $M = 64.1 - 2 \cdot 18 = 28.1$  г/моль. Газы с такой молярной массой –  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$ . Из перечисленных газов подходит  $\text{N}_2$ . Тогда, вещество **A** – нитрит аммония ( $\text{NH}_4\text{NO}_2$ ). (3 балла)

5. Молярная масса вещества **B**:  $M(\text{B}) = 1.25 \cdot 64.1 = 80.1$  г/моль, т.е. его молярная масса больше на 16 г/моль, что соответствует 1 атому кислорода. Поэтому вещество **B** – нитрат аммония ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). (1 балл)

Уравнения реакций: ( $3 \times 1 = 3$  балла)



### Задача 10-3.

1. Рассмотрим реакции метильного радикала. Он способен оторвать атом водорода от любого алкана, присутствующего в реакционной смеси. Наиболее вероятно, что источником атома водорода станет пропан, так как его концентрация будет выше концентрации любого из алканов (которые получаются в ходе реакций, описанных ниже). В результате получается метан и радикалы пропила или изопропила.

Другая возможная реакция метильного радикала – рекомбинация с другими радикалами, например  $\text{H}\cdot$ ,  $\text{CH}_3\cdot$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$ , и  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ . Продуктами такой реакции станут алканы – метан, этан, пропан, бутан и изобутан.

Для этильного радикала характерны все те же реакции, что и для метильного, однако в дополнение к ним существует еще один путь превращения –  $\beta$ -распад (см. схему реакции в условии задачи). В результате получается этилен и атом водорода. При рекомбинации этильного радикала с другими могут получаться этан, пропан, бутан, пентан и изопентан.

При рекомбинации пропильного и изопропильного радикалов, присутствующих в смеси, с другими радикалами могут получаться пропан, бутан, изобутан, пентан, изопентан, 2,3-диметилбутан, 2-метилпентан и гексан.

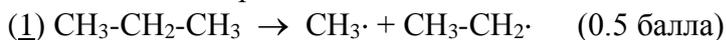
При  $\beta$ -распаде пропильного радикала получается метильный радикал и этилен, при  $\beta$ -распаде изопропильного радикала образуется пропилен и атомарный водород.

Стоит упомянуть о возможности рекомбинации двух атомов водорода, в результате чего получается молекула  $\text{H}_2$ .

В итоге, после охлаждения реакционной смеси, в ней будут присутствовать:

молекулярный водород, метан, этан, пропан, бутан, изобутан, пентан, изопентан, 2,3-диметилбутан, 2-метилпентан, гексан, этилен, пропилен (14x0.25 = 3.5 балла)  
и следовые количества алканов выше  $\text{C}_6$ . (0.5 балла)

2. Начальной реакцией, протекающей при пиролизе пропана, является его распад на метильный и этильный радикалы:

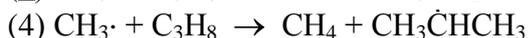
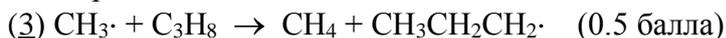


Далее можно написать две основные последовательности реакций, приводящих к этилену:

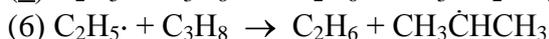
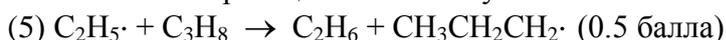
а) Этильный радикал может претерпевать  $\beta$ -распад:



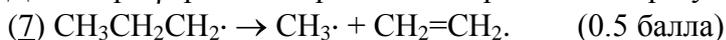
б) Метильный радикал отрывает водород от молекулы пропана, образуя пропильный или изопропильный радикалы:



В аналогичные реакции может вступать и этильный радикал:



Далее при  $\beta$ -распаде пропильного радикала образуется этилен и метильный радикал:



Реакции 4 и 6, приводящие к образованию изопропильного радикала, не являются промежуточными в получении этилена (поэтому эти реакции не оцениваются).

3. Тепловой эффект реакции (1) равен энергии связи  $\text{C}_{\text{перв}}\text{-C}_{\text{перв}}$ , взятой с обратным знаком, что, согласно таблице, составляет -85 ккал/моль. (0.5 балла)

Тепловой эффект реакции (2) можно подсчитать по закону Гесса: “разложим” этильный радикал на атомы водорода и углерода, а затем из четырех атомов водорода и двух атомов углерода “соберем” этилен (эти два процесса в сумме эквивалентны рассматриваемой реакции):  
 $\text{C}_2\text{H}_5\cdot \rightarrow 2\text{C} + 5\text{H}$ ,  $2\text{C} + 4\text{H} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2$

Тепловые эффекты процессов “разложения” и “сборки” равны соответственно:  $-\text{E}(\text{C}_{\text{перв}}\text{-C}_{\text{перв}}) - 5\text{E}(\text{C}_{\text{перв}}\text{-H}) = -578 \text{ ккал/моль}$ ,



Значит, тепловой эффект реакции (2) равен 0. (0.5 балла)

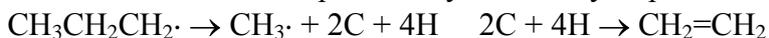
Тепловой эффект реакции (3) равен разности энергий связи  $\text{C}-\text{H}$  в метане и связи  $\text{C}_{\text{перв}}\text{-H}$ , что составляет 6 ккал/моль. (0.5 балла)

Аналогично, тепловой эффект реакции (4) является разностью между энергиями связи  $\text{C}-\text{H}$  в метане и связи  $\text{C}_{\text{втор}}\text{-H}$ , что составляет 9 ккал/моль.

Тепловой эффект реакции (5) равен 0, так как в процессе реакции одна связь  $C_{\text{перв}}-H$  разрывается, а другая образуется. (0.5 балла)

Тепловой эффект реакции (6) по аналогии с реакциями (3) и (4) равен разности между энергиями связей  $C_{\text{перв}}-H$  и  $C_{\text{втор}}-H$ , что составляет 3 ккал/моль.

Тепловой эффект реакции (7) можно также посчитать, используя закон Гесса: “разложим” пропильный радикал на 4 атома водорода, два атома углерода и один метильный радикал, а потом “соберем” из 4-х атомов водорода и двух атомов углерода этилен:



Тепловые эффекты процессов “разложения” и “сборки” равны соответственно:

$$-2E(C_{\text{перв}}-C_{\text{перв}})-2E(C_{\text{перв}}-H)-2E(C_{\text{втор}}-H) = -556 \text{ ккал/моль и } 578 \text{ ккал/моль (см. ранее).}$$

Отсюда тепловой эффект реакции (7) равен 22 ккал/моль. (0.5 балла)

4. Поскольку процесс рекомбинации является сильно экзотермическим, а процесс диспропорционирования либо не сопровождается выделением энергии, либо лишь слабо экзотермичен, то при высоких температурах предпочтительным является диспропорционирование. (1 балл)

#### Задача 10-4.

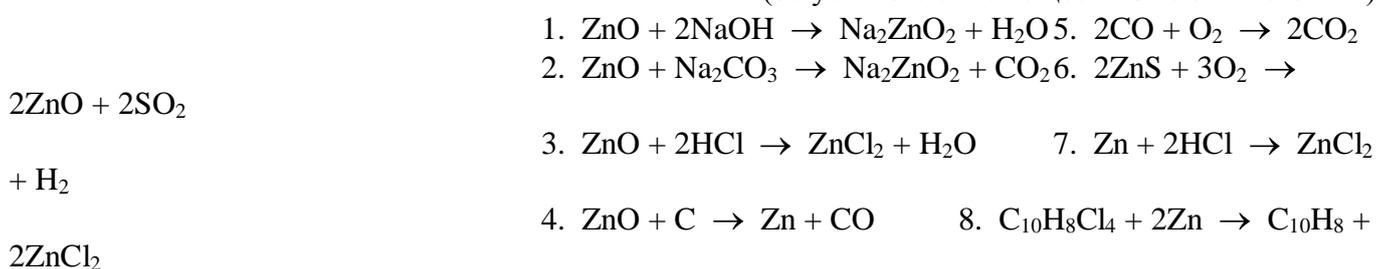
Подсказками являются названия минералов и фермента: Е – цинк.

Для тех, кому эти названия ничего не сказали, выбрать цинк можно по реакциям. Из реакций 1, 2 и 3, следует, что речь идет об амфотерном оксиде или гидроксиде. Из реакции 4, ясно, что А – амфотерный оксид, в случае гидроксида образовывались бы три вещества. Это не оксид меди (не вступает в реакцию 2). Оксиды бериллия или алюминия также не подходят, поскольку в промышленности эти металлы получают электролитическим методом и при взаимодействии с углем они дают соединения – карбиды. Железо также не подходит по применению вещества А и так как основные минералы железа – железняки, пирит. Остается цинк.

(За обоснование: 0.5 балла)

А – ZnO, Б –  $Na_2ZnO_2$ , В –  $H_2O$ , Г –  $CO_2$ , Д –  $ZnCl_2$ , Е – Zn, Ж – CO, З – ZnS, И –  $SO_2$ .

(За установление веществ:  $9 \times 0.5 = 4.5$  балла)



(За уравнения реакций:  $8 \times 0.5 = 4$  балла)

В промышленности для получения цинка используют реакции 6 и 4. (0.5 балла)

Фермент карбоангидраза, как подсказывает само название, служит в организме для связывания углекислого газа:  $CO_2 + H_2O \rightarrow HCO_3^- + H^+$  (или  $H_2CO_3$ ) (0.5 балла)

#### Задача 10-5.

1. Образец, найденный Вовой, мог быть серебристо-белого цвета (желтые медь и золото вряд ли смогли бы раствориться в соляной кислоте). В конце концов, он мог бы померить тестером электросопротивление. (1 балл)

2. Растворение металла в соляной кислоте сопровождается выделением водорода:  $M + xHCl \rightarrow MCl_x + \frac{x}{2}H_2 \uparrow$   
Из результатов взвешиваний мы можем определить массу водорода:  $m(H_2) = 3.646 + 62.500 - 65.846 = 0.300$  (г)

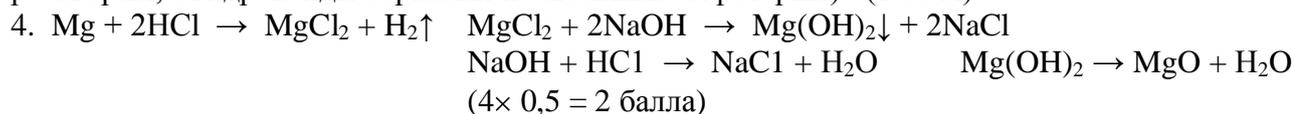
Количество выделившегося водорода составило:  $0.300/2 = 0.150$  моль. Тогда количество металла составляет  $0.150/(x/2) = 0.300/x$  моль. Атомная масса металла равна:

$3.646/(0.300/x) = 12.153x$  г/моль, что может соответствовать магнию ( $x=2$ ,  $A = 24.306$  г/моль) или близко к значению для титана ( $x=4$ ,  $A = 48.612$  г/моль). Но титан, растворяясь в соляной кислоте, образует  $Ti(III)$ , а, значит, водорода выделилось бы меньше.

Из этого количества металлического магния (0.150 моль) должно было бы образоваться 0.150 моль оксида магния (6.046 г), что хорошо согласуется с результатами эксперимента Вовы. (5 баллов)

3. Так как расчеты атомной массы по выделению водорода и оксиду хорошо согласуются между собой, то Вова был прав. Если бы образец содержал два или более металлов (сплав), то

один из металлов должен был бы иметь  $M/x < 12$ . Такими металлами могли бы быть только Li, Be, Al, но их соли не осаждаются количественно щелочью (гидроксид лития достаточно хорошо растворим, а гидроксиды бериллия и алюминия амфотерны). (1 балл)



5. Гидроксид натрия расходуется на нейтрализацию избытка соляной кислоты и на взаимодействие с хлоридом магния. Но общее количество щелочи соответствует количеству исходной соляной кислоты. Тогда:

$$v(\text{NaOH}) = v(\text{HCl}) = 62.500 \cdot 0.24 / 36.5 = 0.41 \text{ моль. Объем раствора NaOH составляет } 0.41 \cdot 1000 / 2 = 205 \text{ мл. (1 балл)}$$

#### Задача 10-6.

Так как  $\omega(\text{N}) = 3 \cdot 14 / M$ , то молярная масса  $\underline{C}$ :  $M = 3 \cdot 14 / \omega = 3 \cdot 14 / 0.185 = 227 \text{ г/моль}$ . Запишем формулу C как  $\text{C}_n\text{H}_m(\text{NO}_2)_3$  или  $\text{C}_n\text{H}_m\text{N}_3\text{O}_6$ .

$$\text{Тогда } M(\text{C}_n\text{H}_m) = 227 - 3 \cdot 14 - 6 \cdot 16 = 89 \text{ г/моль.}$$

Методом перебора можно доказать, что химический смысл имеют только следующие значения:  $n = 7, m = 5$ .

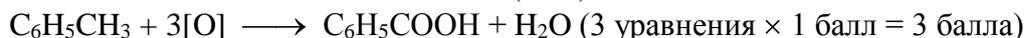
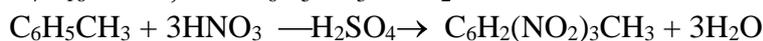
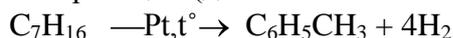
Очевидно, что соединения  $\underline{B}$ - $\underline{D}$  содержат бензольный цикл. (За расчет: 2 балла)

Поэтому:  $\underline{B}$  – толуол  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ,  $\underline{C}$  – 2,4,6-тринитротолуол  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{CH}_3$ ,  $\underline{D}$  – бензойная кислота  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ . (3 соединения × 1 балл = 3 балла)

Алкан  $\underline{A}$  –  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ . (1 балл)

Этой формуле и условию задачи соответствуют гептан, 2-метилгексан и 3-метилгексан. (За указание изомеров: 1 балл)

Уравнения реакций (должны быть записаны через структурные формулы):



№ 4.

*Область 2003-2004 учебный год*

*Условия заданий*

**ДЕСЯТЫЙ КЛАСС**

#### Задача 10-1.

Навеску минерала германита массой 1.956г обожгли на воздухе. Газ, полученный при обжиге, бил количественно поглощен 160 мл 0,05М подкисленного раствора  $\text{KMnO}_4$ . Масса твердого остатка составила 1,716 г. Другую навеску этого минерала массой 1,956 г обработали кипящей азотной кислотой и разбавили, получив при этом синий раствор и белый осадок массой 0,523 г. В состав минерала входят три элемента.

1. Определите состав минерала.

2. Напишите уравнения реакций обжига и с азотной кислотой. Напишите уравнение реакции газа с перманганатом.

3. Кто и когда открыл германий?

#### ЗАДАЧА 10-2.

Имеется углеводород  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , который:

а) легко реагирует с бромом, особенно в присутствии  $\text{FeBr}_3$ ;

б) легко присоединяет  $\text{H}_2$ ;

в) гидрируется на никелевом катализаторе в 3-метилпентан;

г) не реагирует на холоду с раствором  $\text{KMnO}_4$

1. Определите углеводород.

2. Напишите уравнения реакций.

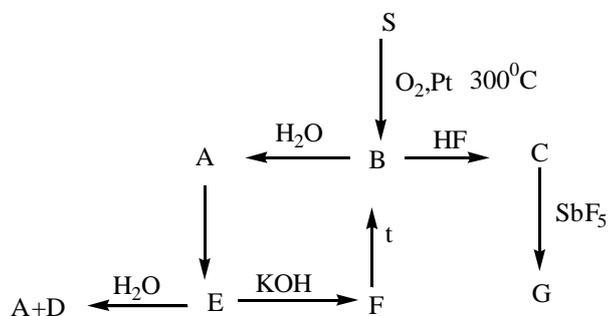
3. Напишите графические формулы соединений, получившихся в реакциях а, б, в.

#### ЗАДАЧА 10-3.

Слили раствор, содержащий 20г  $\text{NaOH}$ , и раствор, содержащий 29,4 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . После окончания реакции полученный раствор испарили при температуре, не превышающей  $32^\circ \text{C}$ , и получили твердый остаток А. Этот остаток А прокалили при  $t < 500^\circ \text{C}$  и его масса уменьшилась на 49.5% (остаток Б). Остаток Б прокалили при  $t > 600^\circ \text{C}$  и потеря массы составила 4г. Определите массу и состав остатков А и Б. Напишите уравнения всех **реакций**.

#### ЗАДАЧА 10-1.

На схеме представлены превращения соединений, содержащих в себе серу:



Определите неизвестные вещества и напишите уравнения реакций, если:

- окисление серы происходит и присутствии платины, как катализатора.
- в результате электролиза концентрированного раствора А образуется кислота Е, гидролиз которой даст кислоты А и D.
- Е, D, F- сильные окислители
- При нейтрализации Е образуется малорастворимая соль, нагревание которой, помимо других продуктов, даёт В и соль кислоты А.
- С присоединяет SbF<sub>5</sub> с образованием одной из самых сильных кислот G. -
- Превращение F в В происходит при температуре выше 600°C.

#### ЗАДАЧА 10-5.

При полном сгорании 12,84 г вещества В образовалось 8,1 л CO<sub>2</sub> (измеренного при температуре 25°C и давлении 110 кПа), 2,16 г воды и 8,28 г карбоната калия. Вещество В можно получить щелочным гидролизом препарата А, широко используемого в медицине. В 35,55 мг вещества В содержится 10<sup>20</sup> молекул.

1. Определите формулы веществ А и В.
2. Изобразите графические формулы, веществ А и В.
3. Какое тривиальное название имеет препарат А и для каких целей его назначают пациентам медики?
4. Напишите уравнение реакции получения В из А.

### Решения. Десятый класс.

#### Задача 10-1 (автор А.С.Белов)

Из названия минерала и вопросов задачи ясно, что минерал содержит германий. Газ, получившийся при обжиге минерала, обесцвечивающий перманганат калия – SO<sub>2</sub>

Реакция



$$n(\text{KMnO}_4) = 0.16 \cdot 0.05 = 0.008 \text{ моль}$$

$$n(\text{SO}_2) = 0.02 \text{ моль}$$

SO<sub>2</sub> при обжиге минералов получается из сульфидов. Значит в состав германита входит сера.

При взаимодействии минералов с азотной кислотой обычно получают растворимые в воде соли.

Некоторые элементы, в частности германий, дают нерастворимые оксиды.

При обжиге германита массой 1,956 г. получается GeO<sub>2</sub>, масса которого составляет 0,523 г. и 0,02 моль SO<sub>2</sub>.

Отсюда найдем массу неизвестного элемента (X) в навеске

$$m(\text{X}) = 1.956 - 0.363 - 0.64 = 0.953 \text{ г.}$$

$$n(\text{X}):n(\text{S}):n(\text{Ge}) = 0.953/M(\text{X}):0.64/32:0.363/72.6 = y:0.02:0.005 = 200y:4:1$$

Можно найти X методом перебора значений у

200у=1, тогда M(X)=190,6 ближе всего осмий, но его нитраты и сульфаты не имеют окраски

200у=2, тогда M(X)=95,3, ближе всего молибден, но его растворы бесцветны

200у=3, тогда M(X)=63,5, медь, растворы нитратов и сульфатов которой имеют голубую окраску.

Брутто-формула минерала германита Cu<sub>3</sub>GeS<sub>4</sub>

Состав минерала CuS\*Cu<sub>2</sub>S\*GeS<sub>2</sub>

Реакция обжига



Реакция с азотной кислотой



Винклер открыл германий в 1886 г.

Система оценок:

Уравнения реакций 1 и 2 – по 1 баллу

Уравнение 3 – 2 балла

Расчет количества SO<sub>2</sub> – 1 балл

Установление брутто-формулы минерала – 3 балла

Установление состава минерала – 1 балл

Открытие германия – 1 балл

#### ЗАДАЧА 10-2

Судя по брутто-формуле, углеводород может быть алкеном или циклоалканом. По свойству г) алкен отпадает – любой алкен обесцвечивает раствор  $\text{KMnO}_4$ . Значит, циклоалкан. Но тогда по свойствам а) и б) мы имеем дело с малым циклом – с производным циклопропана или циклобутана.

В этом случае все решает свойство в) – при гидрировании, очевидно, с разрывом малого цикла, образуется единственный продукт, стало быть, молекула максимально симметрична. Из структурной формулы 3-метилпентана очевидно, что перемычка должна быть между атомами 2 и 4. Тогда исходный углеводород – 1,2,3 –триметилциклопропан.

Продукты реакции также очевидны.

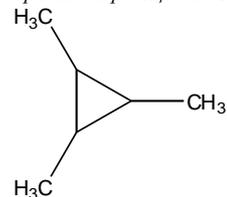
*Система оценок:*

Обоснование формулы  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  2 балла

Графическая формула  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  2 балла

Графические формулы продуктов 1-3 по 1 баллу

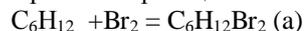
Уравнения реакций по 1 баллу



Продукты реакции также очевидны:

С бромом: (1) 2,4-дибром-3-метилпентан, С иодоводородом: (2) 2-иод-3-метилпентан, С водородом (3): 3-метилпентан

Уравнения реакций:



*Система оценок:*

Обоснование формулы  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  2 балла

Графическая формула  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  2 балла

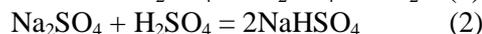
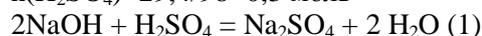
Графические формулы продуктов 1-3 по 1 баллу

Уравнения реакций по 1 баллу

### Задача 10-3 (автор С.А.Круподер)

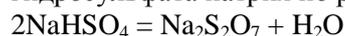
$$n(\text{NaOH}) = 20/40 = 0,5 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 29,4/98 = 0,3 \text{ моль}$$



По уравнению 1 в реакцию вступает 0,5 моль  $\text{NaOH}$  и 0,25 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , значит, получилось 0,25 моль  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и осталось 0,05 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В реакцию 2 вступают 0,05 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,05 моль  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и образуется 0,1 моль  $\text{NaHSO}_4$ . Таким образом, в получившемся растворе содержится 0,1 моль  $\text{NaHSO}_4$  и  $0,25 - 0,005 = 0,2$  моль  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Прокаливание при относительно невысокой температуре  $t < 500^\circ\text{C}$  должно приводить к разложению гидросульфата натрия по реакции

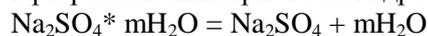


что дает потерю массы  $n(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = 0,05 \cdot 18 = 0,9$  г, которая явно меньше указанной в условии цифры.

Это, а также низкие температуры испарения раствора, позволяют заключить, что после испарения образуется кристаллогидрат. Примем массу остатка А за X, тогда

$$0,1 \cdot M(\text{NaHSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}) + 0,2 \cdot M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}) = X$$

При разложении кристаллогидрата сульфата натрия происходит реакция



При разложении кристаллогидрата гидросульфата натрия



Для сульфата натрия известен кристаллогидрат  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , тогда

Потеря в массе составила

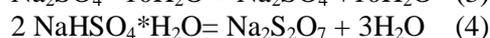
$$(2 + 0,1n + 0,05) \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = 0,495X$$

$$36 + 1,8n + 0,9 = (12 + 1,8n + 64,4) \cdot 0,495 = 0,89n + 37,82$$

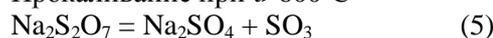
$$0,91n = 0,92$$

откуда  $n = 1$

Уравнения реакций



Прокаливание при  $t > 600^\circ\text{C}$



Состав остатка А:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$$\text{Масса остатка А: } m = 0,2M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) + 0,1M(\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,2 \cdot 322 + 0,1 \cdot 138 = 78,2 \text{ г}$$

*Система оценок*

За уравнения реакций 5\*1 балл  
 За установление сульфата и гидросульфата 0.5балла\*2  
 За установление глауберовой соли 2 балла  
 За установление кристаллогидрата гидросульфата 2балла

### Задача 10-4 (автор О.В.Чернов)

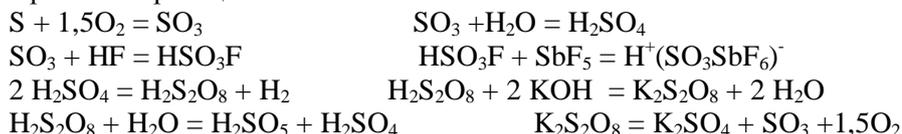
При окислении S на Pt при 300<sup>0</sup>C образуется SO<sub>3</sub>, тогда (B)-SO<sub>3</sub>



Понятно что (A) – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. При электролизе концентрированного раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> образуется пероксодисерная кислота H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> – (E), в результате гидролиза которой образуется H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> – (D).

Малорастворимая соль F – K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> при нагревании сначала отщепляет кислород с образованием K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, а затем SO<sub>3</sub> с образованием K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. При взаимодействии HSO<sub>3</sub>F с SbF<sub>5</sub> образуется кислота H<sup>+</sup>(SO<sub>3</sub>SbF<sub>6</sub>)<sup>-</sup>

Уравнения реакций:



Система оценок

За каждое верное вещество по(A,B,D,F) 0,5 балла

За каждую реакцию по 0,5 балла

За вещества E и C по 1 баллу

За молекулярную формулу G 1 балл

За формулу G 2 балла

### Задача 10-5 (автор О.В.Архангельская)

1. Брутто-формула вещества В : C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>K<sub>z</sub>O<sub>i</sub> (0,25 балла)

$$(\text{CO}_2) = PV/RT = 110 * 8,1/8,31 * 298 = 0,36 \text{ моль} = n_1(\text{C})$$

$$(\text{H}_2\text{O}) = 2,16/18 = 0,12 \text{ моль} \rightarrow n(\text{H}) = 0,24$$

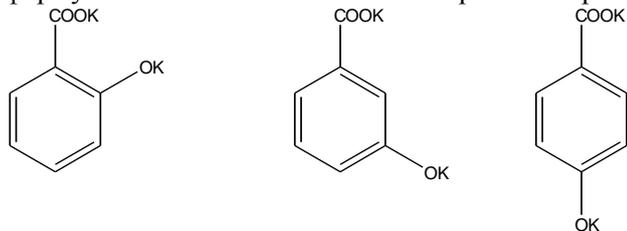
$$(\text{K}_2\text{CO}_3) = 8,28/138 = 0,06 \text{ моль} = n_2(\text{C}) \rightarrow n(\text{K}) = 0,12$$

$$n(\text{C}) = n_1(\text{C}) + n_2(\text{C}) = 0,36 + 0,06 = 0,42 \text{ моль}$$

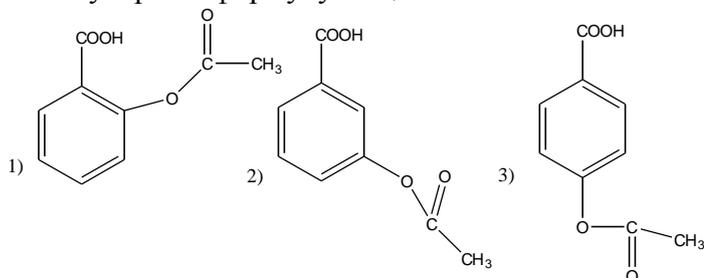
$$m(\text{O}) = 12,84 - 0,42 * 12 - 0,24 - 0,12 * 39 = 2,88 \quad n(\text{O}) = 2,88/16 = 0,18 \text{ моль}$$

x:y:z:i = 0,42:0,24:0,12:0,18 = 7:4:2:3, отсюда простейшая формула : C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>K<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Предположим, что простейшая формула совпадает с истинной.

Высокое содержание углерода, наличие трех атомов кислорода и двух атомов калия дает возможность предположить, что молекула В имеет ароматическое кольцо с двумя заместителями –COOK и –OK. И так формулой В может быть любой из трех изомеров:



Исходя из того, что А превращается в В при щелочном гидролизе, можно изобразить возможные молекулярные формулы вещества А:

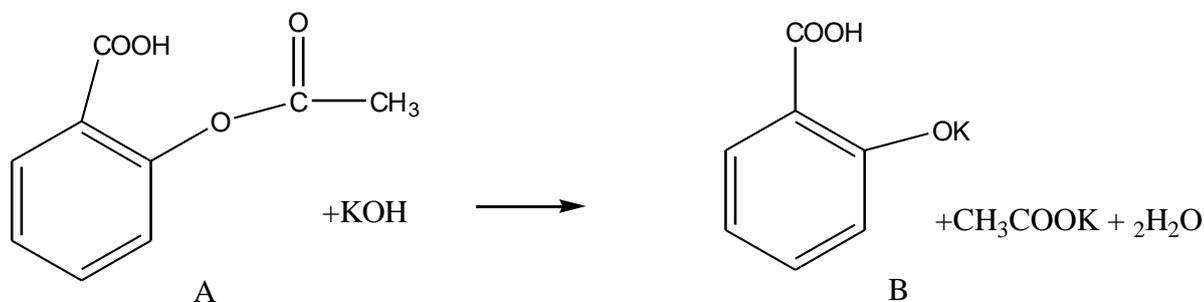


$$M(\text{A}) = 29,9 * 10^{-3} * 6,02 * 10^{23} / 10^{20} = 180 \text{ г/моль}, \text{ что совпадает с молярной массой приведенных изомеров.}$$

Значит предположение о совпадении истинной и простейшей формулы вещества В подтверждено.

Формула 1) отвечает формуле медицинского препарата аспирина (ацетилсалициловая кислота). То есть это и есть формула вещества А.

Аспирин (тривиальное название) применяется в медицине, как жаропонижающее или противовоспалительное средство.



№ 5

X класс

Задачи теоретического тура 10 класс Республика Мордовия

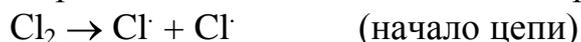
1. Почему реакция хлорирования метана, идущая на свету, резко замедляется в присутствии следов оксида азота (II)?
2. Как можно объяснить образование смеси алкенов C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> при нагревании изоамилового спирта (3-метилбутанола-1) с концентрированной серной кислотой?
3. Газ А, образующийся при реакции с водой твердого вещества В, реагирует с кислородом, образуя вещества С, Д, и Е с относительными молекулярными массами 18, 19 и 20 с преобладанием второго. Газ А при реакции с натрием образует эквимолекулярную смесь вещества В и F, реагирующую с водой с образованием смеси газов А и G, после сжигания которой в кислороде образуются те же вещества С, Д и Е со значительным преобладанием С и Д. О каких веществах идет речь? Объясните течение упомянутых реакций.
4. При прокаливании навески смеси нитратов натрия и серебра ее масса уменьшается в 1,382 раза. При этом выделяется 2,8 л газообразных веществ ( в пересчете на нормальные условия). Вычислите массовые доли солей в исходной смеси и массу твердого продукта после промывания продуктов разложения водой и высушивания.

## Х класс

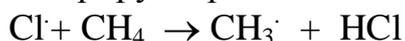
### Решение задач теоретического тура.

#### Задача 1.

Хлорирование метана на свету протекает по радикальному механизму. Молекула хлора под действием кванта света превращается в два радикала:



Радикалы хлора, сталкиваясь с молекулами метана, генерируют метильные радикалы, которые в свою очередь, сталкиваясь с молекулами хлора, снова генерируют радикалы хлора:



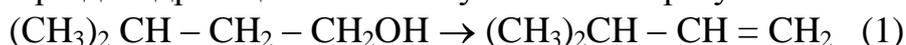
Молекула NO имеет один неспаренный электрон (NO парамагнетик) и является свободным радикалом. Ее столкновение с радикалами Cl· приводит к образованию стабильной молекулы хлористого нитрозила NOCl; при этом цепь обрывается:



Из-за этого в присутствии даже очень малых количеств NO скорость цепной радикальной реакции резко уменьшается. Оксид азота (II) является ингибитором данной реакции.

#### Задача 2.

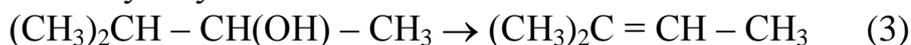
При дегидратации 3-метилбутанола-1 образуется 3-метилбутен-1:



Однако серная кислота в присутствии образующейся воды может вызвать гидратацию 3-метилбутена-1 по правилу Марковникова:



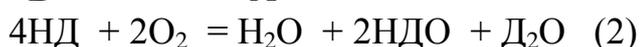
Дегидратация образующегося 3-метилбутанола-2 в тех же условиях приводит к 3-метилбутену-2:

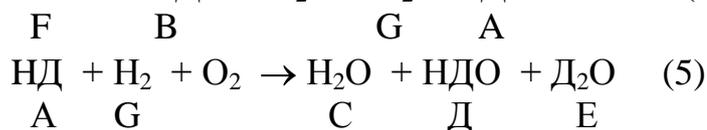
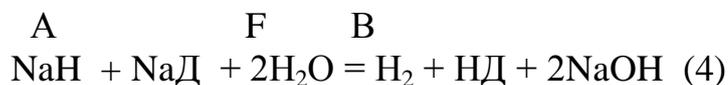


#### Задача 3.

Ключ к решению задачи-то, что газ А реагирует с натрием и затем выделяется снова при реакции с водой. Такие свойства указывают на водород.

Очевидно, что В и F-гидриды, С-вода. Различие в молекулярных массах на единицу наводят на мысль, что С, Д и F-оксиды водорода с различным изотопным составом – H<sub>2</sub>O, НДО и D<sub>2</sub>O. Уравнения упомянутых реакций:





Преобладание HDО в реакции (2) объясняется статистическим фактором при любом механизме получения воды при сжигании водорода вероятность образования HDО выше. Теми же причинами объясняется малое количество D<sub>2</sub>O среди продуктов реакции (5)

Задача 4.

Термическое разложение данных солей протекает согласно следующим уравнениям:



Пусть в смеси X моль NaNO<sub>3</sub> (M=85) и Y моль AgNO<sub>3</sub> (M=170); тогда масса исходной смеси равна 85X + 170Y, а масса продуктов разложения (Ag, M=108 и NaNO<sub>2</sub>, M=69) 69X + 108Y. По условию  $(85x + 170y)/(69x + 108y) = 1,382$ ; отсюда  $x/y=2$  и массовая доля, к примеру, нитрата натрия, составляет в исходной смеси:  $85x/(85x + 170y) = 0,5$ ; следовательно, массовая доля нитрата серебра также составляет 0,5.

Из уравнений реакций следует, что при прокаливании смеси выделяется  $0,5x+1,5y$  моль газов. По условию это составляет  $2,8/22,4=0,125$  моль т.е.  $0,5x+1,5y=0,125$ .

Решаем это уравнение, памятуя, что  $x=2y$  и получаем  $y=0,05$  и массу серебра  $108y=5,4\text{г}$ .