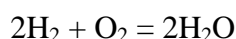
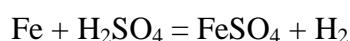


Девятый класс

Задача 9-1 (автор – Жиров А. И.)

1. Пусть было 100 г концентрированного раствора. (Содержание «купоросной водки» – серной кислоты – 98 г) Тогда масса добавленной воды составит 400 г. Общая масса раствора – 500 г. Массовая доля серной кислоты составит $98 : 5 = 19,6$ (%).

2. При взаимодействии железа с разбавленной серной кислотой образуется сульфат железа (II) и водород:



3. При более высокой концентрации кислоты наряду с водородом могут выделяться сероводород и сера:



Концентрированная серная кислота образует оксид серы (IV) и сульфат железа (III):



4. Литр разбавленного раствора серной кислоты имеет массу 1200 г и содержит $0,196 \cdot 1200 = 235,2$ г серной кислоты, что составляет 2,4 моль кислоты. Тогда при полном взаимодействии кислоты с железом выделяется 2,4 моль водорода или $2,4 \cdot 22,4 = 53,76$ (л). Объём выделяющегося водорода в 53,76 раз больше объёма разбавленной серной кислоты (или объём кислоты в 53,76 раз меньше объёма водорода).

Система оценивания

1. Расчёт концентрации – 5 баллов

2. Реакция с железом – 2 балла

3. Горение водорода – 1 балл

4. Три реакции по 2 балла – 6 баллов

5. Соотношение объёмов – 6 баллов

ИТОГО: 20 баллов

Задача 9-2 (автор – Антонов А. А.)

1. Нитрат свинца и нитрат серебра являются качественными реагентами на галогены. При этом фторид серебра является растворимым. Значит, зашифрованные элементы являются

галогенами. Фторид серебра, как указано выше, является растворимым, значит $KX_3 - KF$. Белый осадок при взаимодействии с нитратом серебра образуют хлориды, значит $KX_2 - KCl$. Самыми интенсивно окрашенными являются йодиды серебра и свинца, тогда $KX_1 - KI$, а $KX_4 - KBr$.

$KX_1 - KI$, $KX_2 - KCl$, $KX_3 - KF$, $KX_4 - KBr$.

2.

	$AgNO_3$	$Pb(NO_3)_2$	$Hg(NO_3)_2$
KI	$AgNO_3 + KI \rightarrow$ $\rightarrow AgI\downarrow + KNO_3$	$Pb(NO_3)_2 + 2KI \rightarrow$ $\rightarrow PbI_2\downarrow + 2KNO_3$	$Hg(NO_3)_2 + 2KI \rightarrow$ $\rightarrow HgI_2\downarrow + 2KNO_3$
KCl	$AgNO_3 + KCl \rightarrow$ $\rightarrow AgCl\downarrow + KNO_3$	$Pb(NO_3)_2 + 2KCl \rightarrow$ $\rightarrow PbCl_2\downarrow + 2KNO_3$	—
KF	—	$Pb(NO_3)_2 + 2KF \rightarrow$ $\rightarrow PbF_2\downarrow + 2KNO_3$	—
KBr	$AgNO_3 + KBr \rightarrow$ $\rightarrow AgBr\downarrow + KNO_3$	$Pb(NO_3)_2 + 2KBr \rightarrow$ $\rightarrow PbBr_2\downarrow + 2KNO_3$	$Hg(NO_3)_2 + 2KBr \rightarrow$ $\rightarrow HgBr_2\downarrow + 2KNO_3$

3. KX_1 : $2KI + 3H_2SO_4 \rightarrow 2KHSO_4 + I_2 + SO_2 + 2H_2O$ или

$6KI + 7H_2SO_4 \rightarrow 6KHSO_4 + 3I_2 + S + 4H_2O$ или

$8KI + 9H_2SO_4 \rightarrow 8KHSO_4 + 4I_2 + H_2S + 4H_2O$

KX_2 : $KCl + H_2SO_4 \rightarrow KHSO_4 + HCl\uparrow$

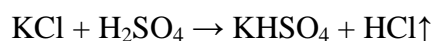
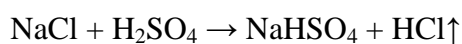
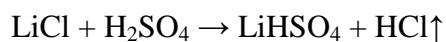
KX_3 : $KF + H_2SO_4 \rightarrow KHSO_4 + HF$

KX_4 : $KBr + H_2SO_4 \rightarrow KHSO_4 + HBr\uparrow$ или

$2KBr + 3H_2SO_4 \rightarrow 2KHSO_4 + Br_2 + SO_2 + 2H_2O$

Во всех случаях будет образовываться кислая соль, так как используется концентрированная серная кислота, т. е. имеется значительный избыток кислоты.

4. Запишем уравнения всех реакций:



Пусть во взаимодействия вступило x моль серной кислоты, тогда в результате выделилось x моль хлороводорода. Масса реакционной смеси до взаимодействия $5,85 + 98x$, а после взаимодействия $12 + 36,5x$. По закону сохранения массы

$$5,85 + 98x = 12 + 36,5x,$$

откуда $x = 0,1$ моль. Значит $V = \nu RT/p = 0,1 \cdot 8,31 \cdot 303 : 130 = 1,94$ л

Система оценивания:

1. По 1 баллу за верное определение каждого вещества (элемента) 4 балла.

Примечание для проверяющих: если угадана группа (т. е. что зашифрованы галогены), но в неправильном порядке, то не более 1 балла за данный пункт.

2. 9 уравнений по 1 баллу. 9 баллов.

3. 4 уравнения по 1 баллу. 4 балла

Примечание для проверяющих: в реакции с бромом и йодом засчитывать любую одну реакцию. Если вместо гидросульфатов указаны сульфаты, то 0,5 балла за реакцию.

4. По 0,5 балла за уравнения с хлоридами лития и натрия. За расчёт числа молей 1,5 балла.

За расчёт объёма 0,5 баллов.

всего 3 балла.

ИТОГО:

20 баллов

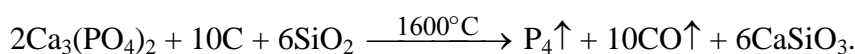
Задача 9-3 (авторы – Архангельская О. В., Ильин М. А.)

1 – 2. Заметим, что сумма содержания указанных элементов в кислотах 3 и 4 отлична от 100 %. Поскольку перечисленные кислоты являются кислородсодержащими, следовательно, помимо водорода и элемента X в их состав входит кислород. Для кислоты 3 соотношение H : O = 3,09/1,01 : 65,3/16,0 = 3,06 : 4,08 = 3 : 4, т. е. её формула – H₃XO₄. Руководствуясь данными о содержании элемента X в кислоте 3, найдём его

атомную массу: $\omega(\text{X}) = \frac{A_r(\text{X})}{67,0 + A_r(\text{X})} = 0,316 \Rightarrow A_r(\text{X}) = 30,99$, т. е. элемент X – фосфор.

Кислота 3 – H₃PO₄.

В промышленности фосфор получают при нагревании смеси фосфорита, песка и угля:



Установим молекулярные формулы остальных кислот. Для кислоты 4:

$$\text{H} : \text{P} : \text{O} = \frac{2,27}{1,01} : \frac{34,8}{31,0} : \frac{62,93}{16,0} = 2,25 : 1,12 : 3,93 = 2 : 1 : 3,5 = 4 : 2 : 7, \text{ т. е. } \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7.$$

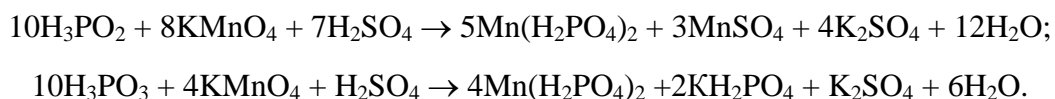
Поскольку в состав молекул кислот 1–3 входит по три атома водорода, а число атомов кислорода в ряду кислот 1–3 увеличивается на единицу, кислота 1 имеет молекулярную формулу H₃PO₂, а кислота 2 – H₃PO₃.

Теперь мы можем заполнить пропуски в таблице:

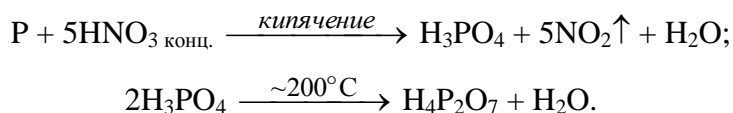
Кислота	Формула кислоты		Название	Основность	Степень окисления X
	молекулярная	графическая (структурная)			
1	H ₃ PO ₂	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{O} \\ \\ \text{P}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Фосфорноватистая кислота	1	+1
2	H ₃ PO ₃	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{O} \\ \\ \text{P}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Фосфористая кислота	2	+3
3	H ₃ PO ₄	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{O} \\ \\ \text{P}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{O} \\ \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$	Фосфорная кислота	3	+5
4	H ₄ P ₂ O ₇	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad // \quad \diagdown \\ \text{P} \quad \text{O} \quad \text{P} \quad \text{O}-\text{H} \\ \diagup \quad \diagup \quad \diagup \\ \text{H}-\text{O} \quad \text{O}-\text{H} \end{array}$	Пирофосфорная кислота	4	+5



4. Фосфорноватистая и фосфористая кислоты проявляют восстановительные свойства и обесцвечивают раствор перманганата калия:



5. Приведём один из возможных методов получения ортофосфорной и пирофосфорной кислот из фосфора:



Система оценивания:

- | | |
|-------------------------------------|--------------------------|
| 1–2. Элемент X | 1,5 балла; |
| уравнение реакции получения фосфора | 0,5 балла; |
| молекулярные формулы кислот 1–4 | 0,5 балла × 4 = 2 балла; |
| графические формулы кислот 1 и 2 | 1 балл × 2 = 2 балла; |
| графические формулы кислот 3 и 4 | 0,5 балла × 2 = 1 балл; |

название кислот	0,5 балла × 4 = 2 балла;
основность кислот 1 и 2	1 балл × 2 = 2 балла;
основность кислот 3 и 4	0,5 балла × 2 = 1 балл;
степень окисления фосфора в кислотах	0,5 балла × 4 = 2 балла;
3. Уравнения реакций кислот 1 – 4 с КОН	0,5 балла × 4 = 2 балла;
4. Уравнения реакций взаимодействия кислот с $KMnO_4$	1 балл × 2 = 2 балла;
Уравнения считать правильными, если в качестве продуктов написаны как кислоты, так и средние соли ортофосфорной кислоты.	
5. Уравнения реакций получения кислот 3 и 4	1 балл × 2 = 2 балла;
ИТОГО	20 баллов.

Задача 9-4 (автор – Лебедева О. К.)

1. Условиям задания соответствуют кислород (O_2) и оксид азота (I) (N_2O). Реакция **X** с NO позволяет заключить, что газ **X** – кислород. Для наркоза и анестезии используют N_2O (**Y**) (или смесь кислорода с циклопропаном). Таким образом

X – O_2 – кислород, дикислород

Y – N_2O – веселящий газ, гемиоксид азота, оксид диазота, оксид азота (I), закись азота.

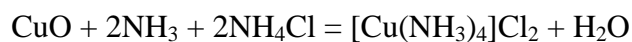
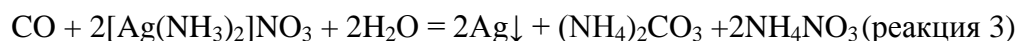
По методу валентных связей молекулу кислорода можно представить как $O=O$. Для молекулы N_2O можно представить следующие формы записи



Любая вышеприведённая форма записи может считаться правильной, кроме $N \equiv N = O$, поскольку азот не может образовывать более четырёх ковалентных связей. Формула $N-O-N$ также не подходит, поскольку в молекуле остаётся четыре неспаренных электрона.

2. Почернение раствора $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ говорит о том, что вещество **A** или образует с ионами серебра осадки (коллоидные) чёрного цвета, или восстанавливает ионы серебра до металла. Осадок чёрного цвета с ионами серебра даёт сульфид-ион, но сероводород не подходит по описанию (запах, тяжелее кислорода). Значит, вещество **A** – это **восстановитель**. Типичным восстановителем является оксид углерода (II) – CO . Относительно вещества **B** ясно, что это оксид углерода (IV) – CO_2 , который вызывает помутнение баритовой воды, и не имеет запаха.

Уравнения реакций



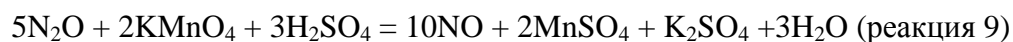
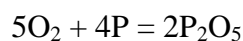
Можно записать суммарное уравнение



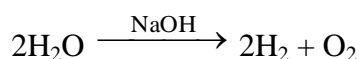
3. Реакции кислорода



или

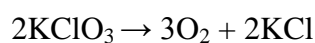


4. Следует иметь в виду, что речь идёт о получении медицинских препаратов, поэтому не все реакции получения кислорода пригодны для этой цели. Кислород получают из воздуха путём его сжижения. Возможные примеси – азот, инертные газы. Другая промышленная реакция – электролиз водных растворов щёлочи



Возможные примеси – пары воды (со следами щёлочи).

В лабораторных условиях



(при каталитическом разложении возможно образование следов ClO_2).

Удобными источниками кислорода могут быть так называемые «хлоратные свечи»

($\text{NaClO}_3 + \text{Fe} + \text{BaO}_2$), кислород при этом образуется по реакции: $2\text{NaClO}_3 = 3\text{O}_2 + 2\text{NaCl}$

(возможно образование следов ClO_2).

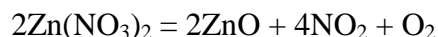
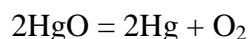
Можно получать кислород из таблеток, содержащих хлорную известь и пероксид натрия

$\text{CaOCl}_2 + \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl} + \text{O}_2$ (в примесях может быть небольшое содержание хлора)

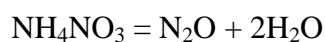
Достаточно **чистый** кислород получают по реакции:



Непригодны для получения препарата реакции

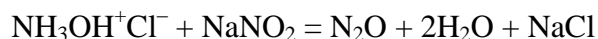


Чаще всего N_2O получают термическим разложением нитрата аммония



Образующийся газ загрязнён азотом и оксидом азота (II) NO .

Более **чистый** N_2O получают по реакции



Система оценивания.

1. Установление <i>X</i> и <i>Y</i> по 1 баллу	2 балла
Название (одно из возможных) по 1 баллу	2 балла
Строение (одно из возможных) по 1 баллу	2 балла
2. Установление <i>A</i>	1 балл
(если указано только, что <i>A</i> – восстановитель, без формулы) 0,5 балла	
Установление <i>B</i>	1 балл
3. Уравнения десяти реакций по 1 баллу	10 баллов
4. По одному способу получения <i>X</i> и <i>Y</i> с указанием примесей	
или с указанием отсутствия примесей	2 балла
ИТОГО	20 баллов

Примечание: реакция 5 может быть засчитана как два уравнения по 0,5 балла или одно уравнение – 1 балл.

Задача 9-5 (автор – Каргов С. И.)

1. $\pi = cRT = \frac{n}{V} RT = \frac{m}{MV} RT$, откуда

$$M = \frac{mRT}{V\pi} = \frac{20 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot 8,31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 298 \text{ К}}{1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot 7,52 \cdot 10^{-3} \cdot 101325 \text{ Па}} = 65,0 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

2. Температура раствора повысилась, потому что реакция связывания кислорода с гемоглобином протекает с выделением теплоты, так как образуется химическая связь.

3. Общее количество выделившейся теплоты:

$$q = C_p \cdot V \cdot \Delta T = 4,18 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{мл}^{-1} \cdot 100 \text{ мл} \cdot 0,031 \text{ К} = 13 \text{ Дж}.$$

Тепловой эффект реакции на моль кислорода:

$$Q = \frac{q}{4n} = \frac{q}{4 \frac{m}{M}} = \frac{13 \text{ Дж}}{4 \cdot \frac{5 \text{ г}}{65000 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}}} = 42,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Система оценивания

- | | |
|--|------------------|
| 1. За правильный расчёт молярной массы гемоглобина | 8 баллов |
| 2. 2 балла за правильный ответ (выделение теплоты),
2 балла за правильное объяснение (образование химической связи) | 4 балла |
| 3. За правильный расчёт теплового эффекта реакции | 8 баллов |
| ИТОГО | 20 баллов |

Десятый класс

Задача 10-1 (автор – Емельянов В. А.)

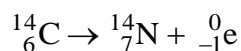
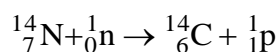
1. А – алмаз, Б – каменный уголь, В – сажа, Г – древесный уголь, CaCO_3 – кальцит, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ – доломит.

2. На долю углерода в атмосферном углекислом газе, масса которого $2,4 \cdot 10^{12}$ т, приходится $12 : 44 \cdot 2,4 \cdot 10^{12} = 6,5 \cdot 10^{11}$ т. Это 0,0027 масс. % от всего углерода на нашей планете. Отсюда масса всего углерода $100 \cdot 6,5 \cdot 10^{11} : 0,0027 = 2,4 \cdot 10^{16}$ т. По условию, эта величина составляет около 0,087 масс. % земной коры. Следовательно, масса земной коры около $100 \cdot 2,4 \cdot 10^{16} : 0,087 = 2,8 \cdot 10^{19}$ т. Масса атмосферы рассчитывается из содержания в ней углекислого газа: $100 \cdot 2,4 \cdot 10^{12} : 0,046 = 5,2 \cdot 10^{15}$ т.

3. Масса радиоизотопа ^{14}C в природе $10^{-2} \cdot 10^{-12} \cdot 2,4 \cdot 10^{16} = 2,4 \cdot 10^2$ т = $2,4 \cdot 10^8$ г. Его количество в молях $2,4 \cdot 10^8 : 14 = 1,7 \cdot 10^7$, в штуках $1,7 \cdot 10^7 \cdot 6 \cdot 10^{23} = 1 \cdot 10^{31}$ шт.

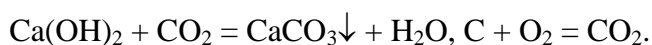
При таком низком содержании ^{14}C (10^{-12} %) его вклад в атомную массу углерода проявится лишь в районе 12-го знака после запятой. Следовательно, масса углерода, приведённая в периодической системе, складывается из масс ^{12}C и ^{13}C с мольными долями, соответствующими их природному соотношению. Обозначив за x мольную долю ^{13}C в природной смеси, составим уравнение: $13x + 12(1 - x) = 12,011$, откуда $x = 0,011$. Общая масса углерода в земной коре $2,4 \cdot 10^{16}$ т = $2,4 \cdot 10^{22}$ г, его количество $2,4 \cdot 10^{22} : 12,011 = 2,0 \cdot 10^{21}$ моль или $2,0 \cdot 10^{21} \cdot 6 \cdot 10^{23} = 1,2 \cdot 10^{45}$ атомов. Количество ^{13}C $1,2 \cdot 10^{45} \cdot 0,011 = 1,3 \cdot 10^{43}$ шт, количество ^{12}C $1,2 \cdot 10^{45} \cdot (1 - 0,011) \approx 1,2 \cdot 10^{45}$ шт.

4. Уравнения ядерных реакций:

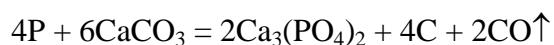


За каждый период полураспада остаётся половина от имевшихся атомов, соответственно за два – четверть и т. д. За $28500 / 5700 = 5$ периодов полураспада содержание ^{14}C уменьшится в $2^5 = 32$ раза.

5. Реакции Блёка:



Реакции Теннанта:



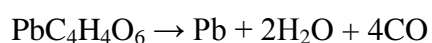
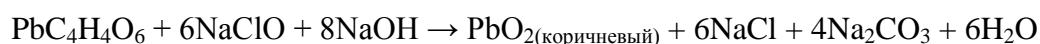
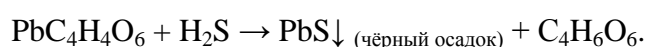
Углерод можно отмыть от фосфата кальция раствором сильной кислоты (только не серной): $Ca_3(PO_4)_2(тв) + 4HCl(раствор) = Ca(H_2PO_4)_2(раствор) + 2CaCl_2(раствор)$.

Система оценивания:

1. Названия А – Г 0,5 б. × 4, формулы кальцита и доломита 1 б. × 2	4 балла
2. Расчёт масс углерода, земной коры и атмосферы 1 б. × 3	3 балла
3. Количество каждого из трёх изотопов углерода 1 б. × 3	3 балла
4. Уравнения ядерных реакций 1 б. × 2 расчёт уменьшение содержания углерода 2 б.	4 балла
5. Уравнения реакций Блэка и Теннанта 1 б. × 5 реакция выделения углерода из смеси с фосфатом кальция 1 б.	6 баллов
ИТОГО	20 баллов

Задача 10-2 (автор – Дроздов А. А.)

1. Из описания химических свойств можно предположить, что речь идёт о соединениях свинца. Так, именно для свинца характерно выпадение чёрного осадка сульфида, который при действии перекиси водорода окисляется в белый сульфат, окисление гипохлоритом до оксида свинца (IV). Этот вывод можно подтвердить выводом формулы оксида. В общем случае для оксида MO_x , где $x = 0,5; 1; 1,5; 2$ и т. д. имеем $16x / (M + 16x) = 0,0717$. При $x = 1$, $M = 207$, свинец. Выделяющийся при действии на вещество **Б** газ – углекислый ($M = 1,97 \cdot 22,4 = 44$ г/моль). Значит, вещество **В** – карбонат свинца $PbCO_3$ (минерал церуссит). Проверяем по массовой доле углерода: $12 / (207 + 60) = 0,045$. Органическая кислота **А**, по-видимому, содержит в своём составе углерод, водород и кислород, её формула $C_xH_yO_z$. Массовая доля углерода равна $12x / (12x + y + 16z) = 0,32$. Получаем $25,5x = y + 16z$. Перебором ($x = 2, 3, 4$; $y = 3, 4, 4, 6$; $z = 2, 3, 4$) получаем $x = 4$, $y = 6$, $z = 6$, что соответствует двухосновной винной кислоте $C_4H_6O_6$: $HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH$. Вещество **В** – тартрат свинца $Pb(C_4H_4O_6)$.



А – винная кислота

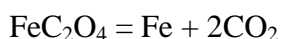
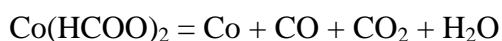
Б – карбонат свинца

В – тартрат свинца

Г – свинец

Д – оксид свинца(IV)

2. Можно получить пирофорные железо и кобальт разложением оксалатов, формиатов, цитратов, например



Система оценивания

1. Определение металла (свинец)	2 балла
доказательство расчётом	2 балла
определение каждого из веществ А, Б, В, Д по 1 баллу	4 балла
За каждое из пяти уравнений реакций по 2 балла	10 баллов
2. За два примера получения пирофорных порошков других металлов по 1 баллу	2 балла
ИТОГО	20 баллов

Задача 10-3 (автор – Куриленко К. А.)

1. Рассчитываем молярную массу газа В

$$M(\text{B}) = 35,5 \cdot 2 = 71 (\text{г/моль}),$$

учитывая, что этот газ получен при взаимодействии соли X с соляной кислотой, им может быть хлор. В – Cl₂.

Рассчитаем молярную массу газа А.

$$M(\text{A}) = 33,75 \cdot 2 = 67,5 (\text{г/моль})$$

Исходя из дробной молярной массы А, его бурой окраски и удушающего запаха, можно предположить, что данный газ содержит хлор, тогда на оставшиеся элементы приходится $67,5 - 35,5 = 32$ г/моль. Это соответствует 2 атомам кислорода, тогда возможная формула А – ClO₂.

Зная молярную массу А и молярное соотношение, можно определить газ С.

$$M(\text{смеси}) = \frac{\nu(\text{A}) \cdot M(\text{A}) + \nu(\text{C}) \cdot M(\text{C})}{\nu(\text{A}) + \nu(\text{C})} = \frac{2 \cdot \nu(\text{C}) \cdot M(\text{A}) + \nu(\text{C}) \cdot M(\text{C})}{3 \cdot \nu(\text{C})} = \frac{2 \cdot M(\text{A}) + M(\text{C})}{3} = 29,83 \cdot 2 = 59,66$$

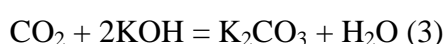
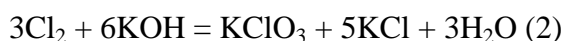
$M(C) = 59,66 \cdot 3 - 2 \cdot 67,5 = 44$ г/моль. Газом с такой молярной массой, выделяющимся из раствора щавелевой кислоты, может быть лишь CO_2 . **C** – CO_2 .

A – ClO_2

B – Cl_2

C – CO_2 .

2. Уравнения реакций взаимодействия газов со щёлочью в соответствии с условием задачи:



3. По окраске пламени и выделении двуокси хлора при взаимодействии соли **X** с концентрированной H_2SO_4 можно судить о наличии в её составе калия и хлора. По реакции 1 рассчитаем молярную массу **X**.

$$v(\text{KOH}) = \frac{1,092 \cdot 0,1 \cdot 20,51}{56} = 0,04 \text{ моль}, \text{ по уравнению реакции } v(\text{ClO}_2) = 0,04 \text{ моль}$$

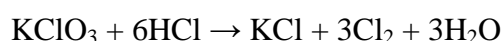
Составим таблицу

Соотношение $v(\mathbf{X}) : v(\text{ClO}_2)$	$M(\mathbf{X})$	X
1:1	$\frac{7,35}{0,04} = 183,75$	–
2:1	$\frac{7,35}{0,08} = 91,875$	–
3:2	$\frac{7,35}{0,06} = 122,5$	KClO_3
1:2	$\frac{7,35}{0,02} = 367,5$	–

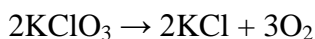
Из таблицы видно, что единственной солью с данной молярной массой, в которой присутствуют хлор и калий, может являться хлорат калия.

X – KClO_3

4. Уравнения взаимодействия KClO_3 с кислотами.



5. Разложение KClO_3 начинается уже при 400°C . Так, в присутствии катализатора (MnO_2 и др.) разложение преимущественно идёт по следующей реакции:



В отсутствие катализатора образуются хлорид и перхлорат калия:



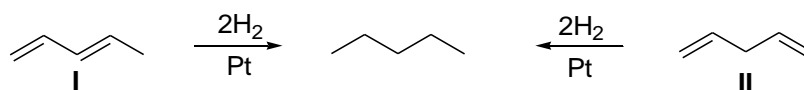
б) Тривиальное название соли **X** – бертолетова соль. Она применяется в спичечном производстве, при изготовлении взрывчатых веществ и сигнальных ракет. Смеси этой соли с восстановителями (серой, фосфором и др.) легко взрываются от удара (видимо, это вызвало опасения Юры, и он **аккуратно** убрал банку с бертолетовой солью глубоко в сейф).

Система оценивания:

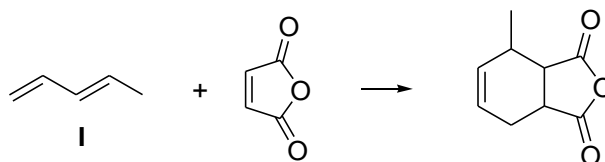
1. 3 газа + 3 расчёта = 3·2 балла + 3·0,5 балла	7,5 баллов
2. 3 уравнения по 1 баллу	3 балла
3. соль + расчёт = 2 балла + 0,5 балла	2,5 балла
4. 3 уравнения по 1 баллу	3 балла
5. 2 уравнения по 1 баллу	2 балла
6. Объяснение опасений Юры + применение 2·0,5 балла + название 1 балл	2 балла
ИТОГО	20 баллов

Задача 10-4 (автор – Бахтин С.)

1. При гидрировании как **I**, так и **II** образуется *n*-пентан:



С малеиновым ангидридом (МА) реагирует только **I** (реакция Дильса–Альдера):



$$2. \nu(\text{I}) = \nu(\text{МА}) = \frac{73,5 \cdot 0,2}{98} = 0,15 \text{ моль.}$$

$$v(\mathbf{I} + \mathbf{II}) = \frac{v(\text{H}_2)}{2}; \quad v(\text{H}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{110,2 \cdot 9,6}{8,314 \cdot 318} = 0,4 \text{ моль}; \quad v(\mathbf{I} + \mathbf{II}) = 0,2 \text{ моль};$$

$$v(\mathbf{II}) = 0,2 - 0,15 = 0,05 \text{ моль. Найдём мольные доли: } \chi(\mathbf{I}) = \frac{0,15}{0,2} \cdot 100\% = 75\%; \quad \chi(\mathbf{II}) = 25\%$$

3. Запишем схемы гидрирования диенов:



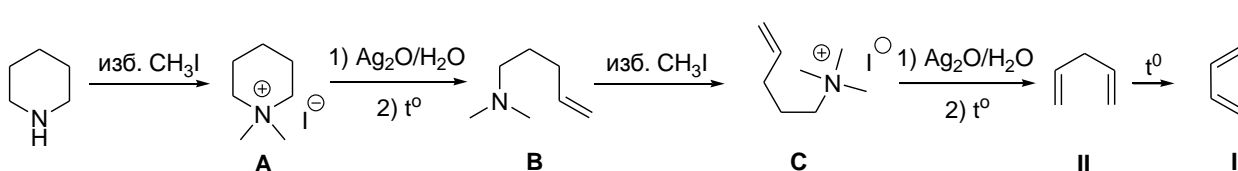
и составим систему уравнений:

$$\begin{cases} 0,15 Q_1 + 0,05 Q_2 = 46,7 \\ 0,1 Q_1 + 0,1 Q_2 = 48,1 \end{cases}$$

Решая, находим: $Q_1 = 226,5$ кДж/моль, $Q_2 = 254,6$ кДж/моль.

$$4. \Delta E = Q_2 - Q_1 = 28,1 \text{ кДж/моль.}$$

5.



Система оценивания

- | | |
|--|------------|
| 1. 3 уравнения реакции по 2 балла за каждое. | 6 баллов. |
| 2. Расчёт состава смеси | 4 балла. |
| 3. Энергии гидрирования каждого соединения – по 2 балла. | 4 балла. |
| 4. Расчёт | 1,5 балла. |
| 5. Структуры соединений А–С по 1,5 балла. | 4,5 балла. |

ИТОГО

20 баллов

Задача 10-5 (авторы – Егельская Л. А., Ерёмин В. В.)

1. Пусть формула минерала M_xS_y , а молярная масса элемента М равна M . Тогда массовая доля серы равна:

$$\omega(\text{S}) = \frac{32y}{32y + Mx} = 0,533, \text{ откуда } M = \frac{28y}{x}.$$

Перебором при $x = 1$ и $y = 2$ получаем химически разумное решение $M = 56$, то есть формула минерала FeS_2 . Обычное название минерала – пирит. Название происходит от

греческого «pyrites lithos», что означает «камень, высекающий огонь». Другие названия: железный или серный колчедан, марказит, бравоит.

2. При обжиге пирита образуются твёрдый и газообразный продукты. Твёрдый продукт – один из оксидов железа: FeO, Fe₂O₃ или Fe₃O₄. По условию задачи при обжиге масса твёрдого вещества уменьшается на треть. В случае образования каждого из трёх перечисленных оксидов отношение масс твёрдых веществ равно:

$$\frac{M(\text{FeO})}{M(\text{FeS}_2)} = \frac{72}{120} = 0,600,$$

$$\frac{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{2M(\text{FeS}_2)} = \frac{160}{240} = \frac{2}{3},$$

$$\frac{M(\text{Fe}_3\text{O}_4)}{3M(\text{FeS}_2)} = \frac{232}{360} = 0,644.$$

Следовательно, твёрдый продукт обжига – Fe₂O₃.

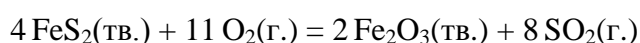
Газообразный продукт – один из оксидов серы: SO₂ или SO₃. По условию задачи масса газообразного продукта на 60 % (т. е. в 1,6 раза) больше массы твёрдого остатка (Fe₂O₃). Тогда с учётом стехиометрии (на 2 атома железа приходится 4 атома серы) молярная масса газообразного продукта равна

$$\frac{M(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 1,6}{4} = \frac{160 \cdot 1,6}{4} = 64 \text{ г/моль}.$$

Следовательно, газообразный продукт обжига – SO₂.

Примечание для проверяющих: учащиеся могут сразу выбрать в качестве продуктов Fe₂O₃ и SO₂. В этом случае они должны проверить соответствие отношений масс условиям задачи.

Уравнение реакции обжига пирита:



Для обжига 1 моля пирита требуется $11 / 4 = 2,75$ моль O₂.

Объём воздуха (н. у.) равен $2,75 / 0,2 \cdot 22,4 = 308$ л.

В нём содержится $308 \cdot 0,8 = 246,4$ л N₂.

При обжиге образуется $8 / 4 \cdot 22,4 = 44,8$ л SO₂.

Общий объём полученной газовой смеси (н. у.) равен $246,4 + 44,8 = 291,2$ л.

Объёмные доли компонентов газовой смеси составляют:

$$\varphi(\text{SO}_2) = 44,8 / 291,2 = 15,4 \text{ \%}.$$

$$\varphi(\text{N}_2) = 246,4 / 291,2 = 84,6 \text{ \%}.$$

3. По закону Гесса

$$2 Q_{\text{обр}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 8 Q_{\text{обр}}(\text{SO}_2) - 4 Q_{\text{обр}}(\text{FeS}_2) = 4 \cdot 828,$$

или $2 \cdot 824 + 8 \cdot 297 - 4Q_{\text{обр}}(\text{FeS}_2) = 4 \cdot 828$,

откуда $Q_{\text{обр}}(\text{FeS}_2) = 178$ кДж/моль.

Система оценивания

1.	4 балла за правильную формулу X, 2 балла за название, 2 балла за хотя бы одно другое название	8 баллов
2.	4 балла за расчёт объёма воздуха, 4 балла за состав газовой смеси	8 баллов
3.	За расчёт теплоты образования X	4 балла
ИТОГО		20 баллов

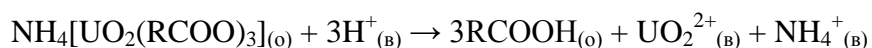
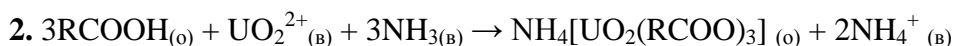
Одиннадцатый класс

Задача 11-1 (автор – Дроздов А. А.)

См. решение задачи 10-2

Задача 11-2 (автор – Можаров С. А.)

1. Природный уран в основном состоит из изотопа ^{238}U (99,3 %). В ядерной реакции на электростанциях участвует только изотоп ^{235}U , содержание которого в природном уране составляет примерно 0,7 %. В обогащённом уране содержание изотопа ^{235}U искусственно увеличено до 3–20 % или более. Именно обогащённый уран используется как топливо в ядерных реакторах.



3. 4,5 миллиарда тонн урана ($4,5 \cdot 10^{15}$ г) соответствует $4,5 \cdot 10^{15} / 238 = 1,89 \cdot 10^{13}$ моль.

Молярная концентрация уранил-иона в морской воде составляет $1,89 \cdot 10^{13} / 1,3 \cdot 10^{21} = 1,45 \cdot 10^{-8}$ М.

Предложенная методика концентрирования состоит из трёх этапов. На первом этапе происходит экстракция урана из морской воды в органическую фазу в виде комплекса. Известно, что равновесная концентрация урана в органической фазе (c) в 40 раз больше, чем в водной ($c/40$), и что объём органической фазы (V) в 10 раз меньше объёма водной ($10V$). Определим равновесную концентрацию урана в органической фазе (c). Обозначим исходную концентрацию урана в воде c_0 . Суммарное количество урана после экстракции должно соответствовать исходному количеству урана в водной фазе:

$$cV + \frac{c}{10} \times 10V = c_0 \times 10V. \text{ Решая это уравнение относительно } c, \text{ получим } c = 8c_0.$$

Следовательно, на первой стадии процесса концентрация урана увеличилась в 8 раз.

Согласно условию, на второй стадии уран количественно переходит в водную фазу, объём которой в 10 раз меньше объёма органической фазы. Это эквивалентно 10-кратному увеличению концентрации урана.

На третьей стадии в раствор добавляется аммиак, и указывается, что увеличением объёма следует пренебречь. Следовательно, один цикл концентрирования приводит к 80-кратному увеличению концентрации урана. Для получения полумолярного раствора, исходя из морской воды, концентрацию урана необходимо увеличить в

$0,5/1,45 \cdot 10^{-8} = 3,45 \cdot 10^7$ раз. Для нахождения необходимого количества повторений процедуры концентрирования, нужно найти минимальное значение x , при котором будет выполняться условие $80^x \geq 3,45 \cdot 10^7$.

x	80^x
1	80
2	6400
3	512000
4	$4,1 \cdot 10^7$

Таким образом, цикл концентрирования необходимо повторить 4 раза, что вполне реально осуществить.

4. Мировые запасы урана в виде руды составляют $4,5 \cdot 10^9 / 820 = 5,49 \cdot 10^6$ (т)

При текущей скорости добычи и потребления этого хватит на $5,49 \cdot 10^6 / 65000 = 84,46$ года. Объём воды, который нужно будет перерабатывать ежедневно, чтобы покрыть такую потребность:

$$V = \frac{m(\text{U})}{M(\text{U}) \times c(\text{UO}_2^{2+}) \times 365} = \frac{6,5 \cdot 10^{10}}{238 \times 1,45 \cdot 10^{-8} \times 365} = 5,16 \cdot 10^{13} \text{ (л)} = 51,6 \text{ (км}^3\text{)}.$$

*** (По материалам работы S. Beer *et al*, *Chem. Sci.*, 2010, **1**, 43–47)

Система оценивания:

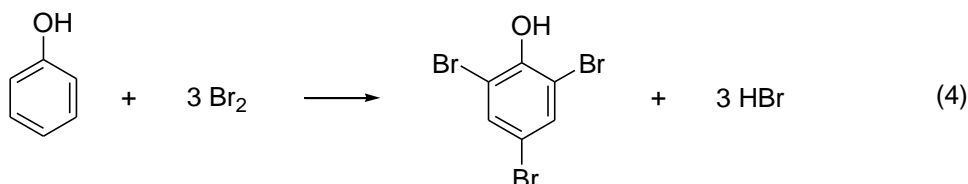
1. Природные изотопы	1 балл.
Изотоп электростанций	1 балл.
Обогащённый уран	1 балл
2. Образование комплекса	1 балл,
разрушение комплекса	2 балл
3. Расчёт молярной концентрации	3 балла,
расчёт количества циклов	5 баллов
4. Истощение месторождений	3 балла,
переработка воды	3 балла
ИТОГО	20 баллов

Задача 11-3 (автор – Лебедева О. К.)

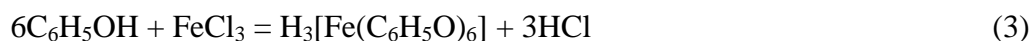
1. Твёрдое кристаллическое вещество с резким запахом, умеренно растворяющееся в воде и хорошо – в растворах щелочей, используемое в медицине как антисептическое средство, может относиться к классам органических кислот или фенолов. По способу получения и качественным реакциям с хлоридом железа и бромом вещество **X**

относится к классу фенолов. Для получения **X** использовалась незамещённая бензолсульфо́кислота, следовательно **X** является **фенолом – C₆H₅OH**.

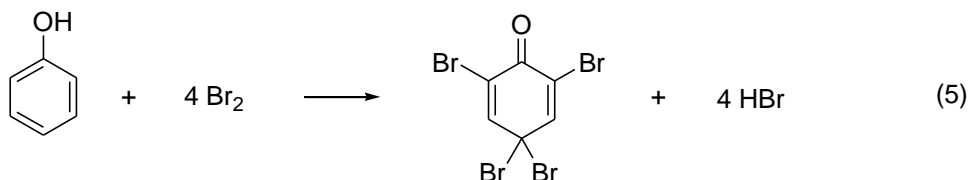
2. Реакции (1), (2) и (4) хорошо известны.



Реакция (3) представляет собой реакцию обмена атомов хлора в хлориде железа на остатки фенолят-иона. Хотя соляная кислота более сильная, чем фенол, образование комплексного соединения приводит к вытеснению сильной кислоты из её соли кислотой более слабой. Для комплексных соединений железа характерно координационное число 6. Поэтому формулу продукта можно написать как $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_6]$.

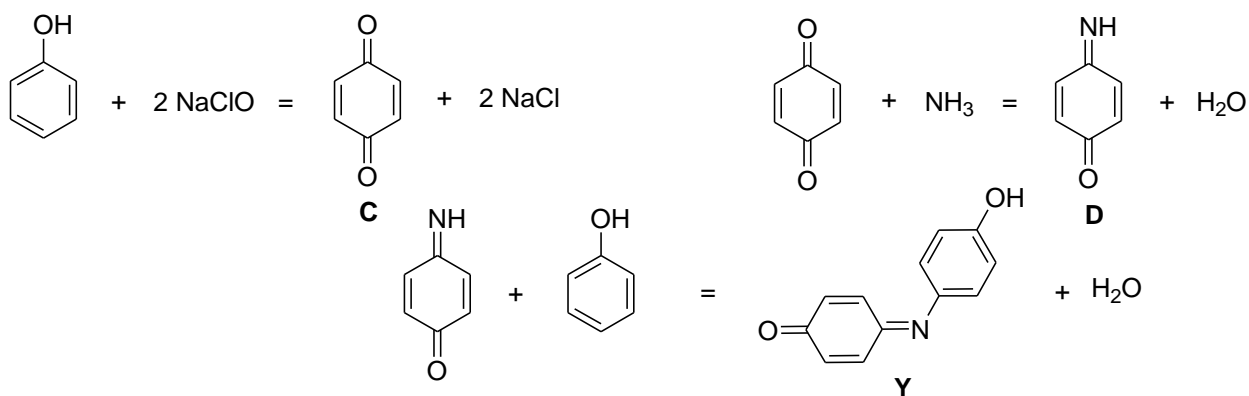


Вещество **B** содержит 78 % брома. Это больше, чем содержание брома в 2,4,6-трибромфеноле (72,5 %). Если **A** в условиях реакции не подвергается деструкции, значит **B** содержит дополнительные атомы брома. Пусть число атомов брома в молекуле **B** равно 4. Тогда $M_{\text{B}} = 320/0,78 = 410$. Это соответствует формуле $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_4\text{O}$. То есть произошло замещение ещё одного атома водорода на бром. Поскольку **B** является мягким бромлирующим агентом и не даёт характерной окраски с FeCl_3 , это соединение не является 2,3,4,6-тетрабромфенолом, который, как и любой другой фенол, взаимодействует с FeCl_3 , но не может выступать как бромлирующий агент. Однако в молекуле **A** есть ещё атом водорода, связанный с атомом кислорода. Поскольку связь $\text{O}-\text{Br}$ очень слабая, прямое замещение H на бром при атоме кислорода невозможно. Однако возможна атака брома по уже замещённому *para*-положению с отщеплением атома водорода фенольной группы и образованием соединения, имеющего так называемую хиноидную структуру.

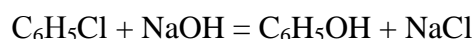


3. Рассчитаем соотношение фенола и гипохлорита натрия, взятых для анализа. В 2 мл аликвоты раствора фенола (PhOH) содержится $m(\text{PhOH}) = (0,5 \cdot 2)/100 = 0,01$ г PhOH, что соответствует $\nu(\text{Ph}) = 0,01/94 \approx 0,0001$ моль. Массовая доля хлора в NaClO составляет $\omega(\text{Cl}) = 35,5/74,5 = 0,48$. В 0,05 мл NaClO содержится с учётом массовой доли хлора

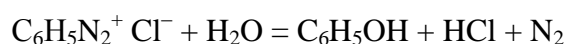
$m(\text{Cl}) = (0,05 \cdot 3) / 100 = 0,0015 \text{ г (Cl)}$. Это соответствует $m(\text{NaClO}) = 0,0015 / 0,48 = 0,003125 \text{ г}$, что соответствует $\nu(\text{NaClO}) = 0,003125 / 74,5 = 4,2 \cdot 10^{-5}$ моль. Значит, фенол по отношению к NaClO находится почти в двукратном избытке. Содержание кислорода в самом феноле равно 17,0 %. Увеличение содержания кислорода почти в два раза (с 0,170 до 0,302) при окислении фенола гипохлоритом, свидетельствует о том, что вещество **C** содержит два атома кислорода (на 6 атомов углерода). Напротив, **D** снова содержит один атом кислорода на 6 атомов углерода. Если считать, что вещество **D** по-прежнему содержит именно 6 атомов углерода, можно определить $M(\text{D})$. $M(\text{D}) = 16 / 0,149 = 107$. После вычета массы 6 атомов углерода и одного атома кислорода остаётся 19. Эта масса образована атомами водорода и ещё какого-то элемента. Поскольку реакцию окисления проводят в растворе аммиака, этим элементом должен быть азот. То есть молекулярная формула **D** – $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$. Аналогичный расчёт не даёт подходящего ответа для соединения **Y** при условии, что **Y** содержит 6 атомов углерода. Но это соединение может содержать $6n$ атомов углерода (и n атомов кислорода). Проверим это предположение. При $n = 2$ $M(\text{Y}) = 32 / 0,161 = 199$. Из этой величины 144 приходится на 12 атомов углерода, 32 на два атома кислорода. Тогда на остальные атомы – 23. Следовательно, в молекуле может быть только один атом азота (14) и 9 атомов водорода. Формула **Y** – $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_2$. Учитывая высокую симметрию **C** (два типа атомов углерода), можно сделать вывод, что окисление фенола в этих условиях протекает следующим образом:



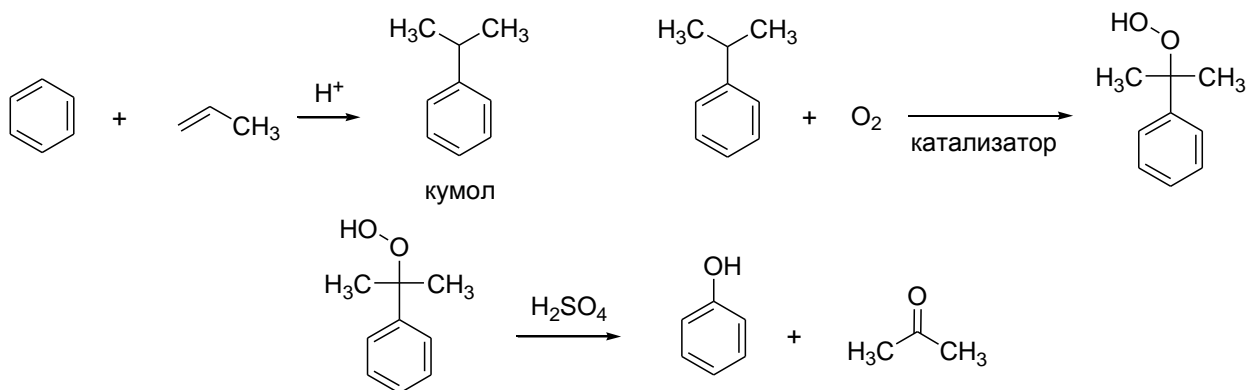
4. Фенол можно получить нагреванием хлорбензола с NaOH. Этот способ, как и получение фенолов из сульфокислот, имеет в основном историческую и теоретическую ценность и сейчас не применяется:



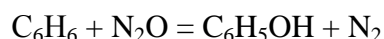
Фенол образуется из раствора соли фенилдиазония при его хранении при комнатной температуре. Это обычно нежелательный процесс, поэтому такие соли получают при охлаждении.



Фенол получают в промышленности кумольным методом



и прямым окислением бензола закисью азота:



Система оценивания:

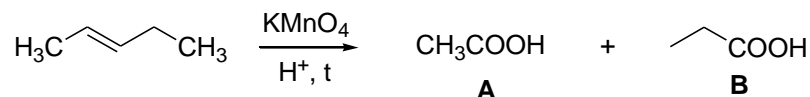
- | | |
|--|-----------|
| 1. Формула и название вещества X – по 1 баллу. | 2 балла. |
| 2. 5 уравнений реакций по 2 балла. | 10 баллов |
| <i>В реакции (3) за правильный ответ следует принимать и другие формулы комплексов железа с координационным числом 6, например, $[\text{FeCl}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})_3]$.</i> | |
| 3. 3 уравнения реакций по 2 балла. | 6 баллов. |
| 4. Указание реагентов – 1 балл, уравнение реакции – 1 балл | 2 балла. |

Примечание: баллы ставятся за любой из методов получения фенола, в том числе и неперечисленный в решении, если он является правильным.

ИТОГО 20 баллов

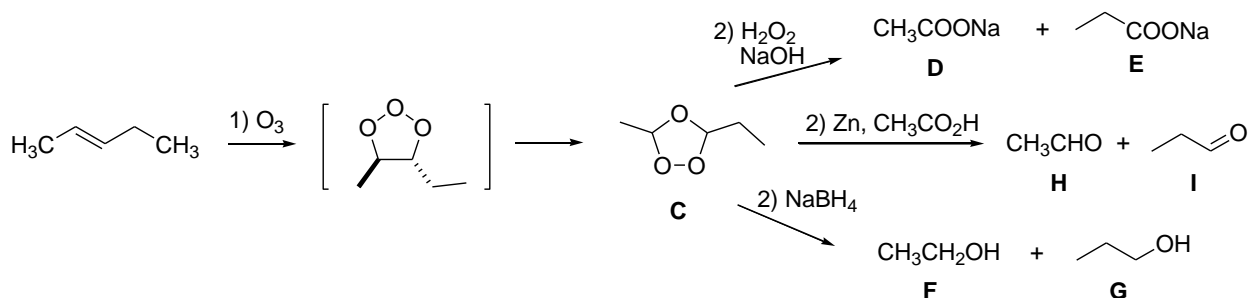
Задача 11-4 (автор – Трушков И. В.)

1. Реакция окисления 1,2-дизамещённых этиленов перманганатом калия в кислой среде приводит к образованию двух кислот. Из 2-пентена образуются уксусная и пропионовая кислоты. **A** и **B** – CH_3COOH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$.

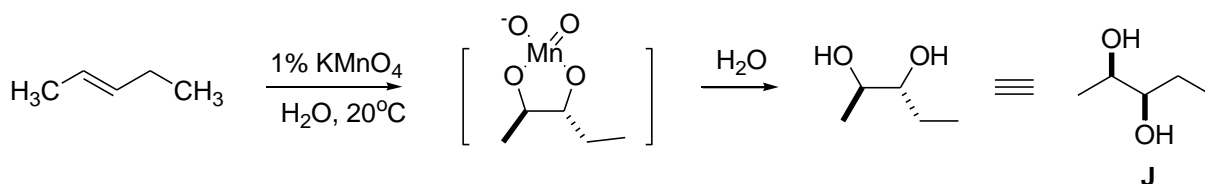


Реакция озонирования алкенов даёт озонид, который в условиях окислительного расщепления (щелочной раствор перекиси водорода) превращается в соли тех же двух кислот. При восстановительном расщеплении озонида цинком в уксусной кислоте

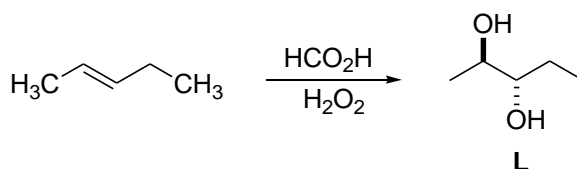
образуются соответствующие альдегиды, а если озонид восстанавливать борогидридом натрия – спирты.



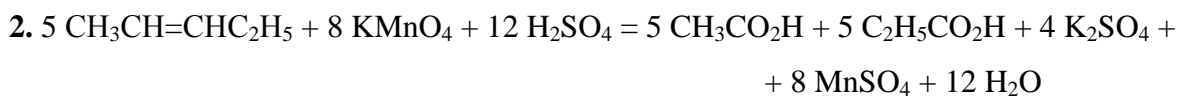
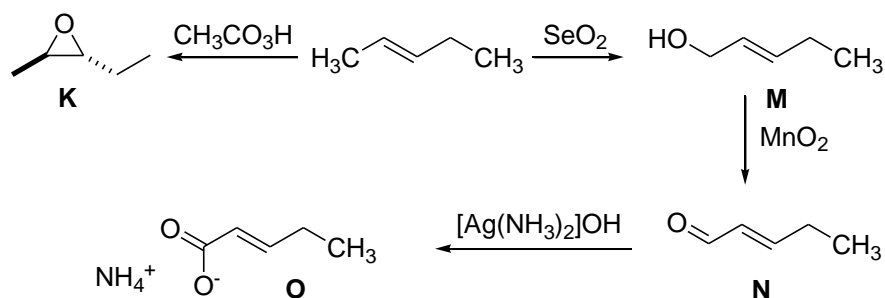
Окисление алкенов водным раствором перманганата калия при комнатной температуре приводит к образованию вицинальных диолов. Эта реакция протекает как *син*-присоединение двух гидроксильных групп к двойной связи C=C.



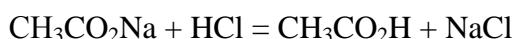
Согласно условию, соединение **L** является диастереомером **J**. Иначе говоря, **L** отличается от **J** только тем, что имеет иную относительную конфигурацию двух стереоцентров (если HO-группа при атоме C2 направлена к нам, то HO-группа при атоме C3 будет направлена не к нам, а от нас).



Соединения **K** и **M** содержат по 69,8 % углерода. Считая, что при образовании **K** и **M** количество атомов углерода в молекуле не уменьшается, получаем, что их молекулярная масса равна $(5 \cdot 12 / 0,698) = 86$. Это соответствует формуле $C_5H_{10}O$, причём соединение **M** при действии оксида марганца окисляется в альдегид, вступающий в реакцию серебряного зеркала с образованием соли кислоты. Значит, **M** – первичный аллиловый спирт, **N** – соответствующий альдегид, а **O** – аммониевая соль соответствующей кислоты. С другой стороны, **K** образуется из алкена при действии надуксусной кислоты. Это – хорошо известная реакция Прилежаева, приводящая к образованию эпоксида.



3. Рассмотрим эти реакции на примере уксусной кислоты. Соединение **D** является солью кислоты **A**, т. е. для его превращения в **A** требуется просто добавить сильную кислоту.



Этанол и уксусный альдегид превращаются в уксусную кислоту окислением, например, подкисленным раствором перманганата калия, KMnO_4 . Можно использовать хромовую кислоту H_2CrO_4 и другие окислители. Однако нужно помнить, что при использовании щелочного раствора окислителя образуется не кислота (что требуется по условию), а её соль. Примером является превращение **N** в **O**.

Система оценивания:

1. Структуры **A–O** по 1 баллу. (Для **C** принимается формула как первичного, так и вторичного озонида). Если структуры **J–L** приведены без указания стереохимии, то они оцениваются в 0,5 балла. максимум 15 баллов.
2. 2 балла (при правильных коэффициентах уравнение оценивается в 2 балла независимо от того, использованы структурные или молекулярные формулы)
3. 3 превращения по 1 баллу. 3 балла.

ИТОГО

20 баллов

Задача 11-5 (автор – Ерёмин В. В.)

$$1. K_x = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2} \cdot x_{\text{H}_2}^3}$$

2. При нагревании константа равновесия уменьшается, то есть равновесие смещается в сторону реагентов. Согласно принципу Ле Шателье это означает, что реакция идёт с выделением теплоты.

3. Пусть в реакцию вступило a моль N_2 , тогда прореагировало $3a$ моль H_2 и образовалось $2a$ моль NH_3 . Общее количество вещества после реакции: $v(\text{N}_2) + v(\text{H}_2) + v(\text{NH}_3) = (1-a) + (3-3a) + 2a = 4 - 2a$.

$$K_x = \frac{\left(\frac{2a}{4-2a}\right)^2}{\left(\frac{1-a}{4-2a}\right)\left(\frac{3-3a}{4-2a}\right)^3} = 1.$$

$$\frac{(2a)^2(4-2a)^2}{(1-a)(3-3a)^3} = 1.$$

$$\frac{2a(4-2a)}{\sqrt{27}(1-a)^2} = 1.$$

$$a = 0,34.$$

$$v(\text{NH}_3) = 2 \cdot 0,34 = 0,68 \text{ моль.}$$

4. Рассчитаем мольные доли веществ после добавления азота и составим из них величину Q , по форме аналогичную константе равновесия:

$$x_{\text{N}_2} = \frac{0,65 + 0,25}{1,25} = 0,72, \quad x_{\text{H}_2} = \frac{0,25}{1,25} = 0,2, \quad x_{\text{NH}_3} = 1 - 0,72 - 0,2 = 0,08.$$

$$Q = \frac{0,08^2}{0,72 \cdot 0,2^3} = 1,11.$$

Это значение превышает значение константы равновесия:

$$K_x = \frac{0,1^2}{0,65 \cdot 0,25^3} = 0,99.$$

Это означает, что продукта реакции больше, чем необходимо в равновесной смеси, следовательно, для достижения равновесия должна пойти обратная реакция. Таким образом, **в данном случае добавление реагента приводит к смещению равновесия влево.**

Комментарий: Это противоречит традиционной формулировке принципа Ле Шателье (но не самому принципу!). Кажущееся противоречие объясняется тем, что количество азота в исходной смеси сильно превышает стехиометрическое, поэтому дальнейшее добавление азота термодинамически невыгодно.

Система оценивания

- | | |
|---|------------------|
| 1. За правильное выражение для константы равновесия | 2 балла |
| 2. 2 балла за правильный ответ (выделение теплоты), 2 балла за объяснение | 4 балла |
| 3. За правильный расчёт числа молей | 6 баллов |
| 4. 2 балла за правильный ответ (равновесие сместится влево),
6 баллов за объяснение с расчётом (4 балла за объяснение без расчёта) | 8 баллов |
| ИТОГО | 20 баллов |