

Оглавление

Пояснительная записка	3
-----------------------------	---

Задания теоретического тура

Девятый класс	4
Задача 9–1	4
Задача 9–2	4
Задача 9–3	4
Задача 9–4	5
Задача 9–5	5
Десятый класс	7
Задача 10-1	7
Задача 10–2	8
Задача 10-3	8
Задача 10-4	10
Задача 10-5	10
Одиннадцатый класс	11
Задача 11-1	11
Задача 11-2	11
Задача 11-3	12
Задача 11-4	13
Задача 11-5	13

Задания экспериментального тура

Девятый класс	15
Десятый класс	16
Одиннадцатый класс	18

Обучающие решения и система оценивания заданий теоретического тура

Девятый класс	21
Решение задачи 9-1 (авторы Архангельская О. В., Долженко В.Д.)	21
Решение задачи 9-2 (авторы А. А. Дроздов, М. Н. Андреев)	22
Решение задачи 9-3 (авторы А. А. Дроздов, М. Н. Андреев)	23
Решение задачи 9-4 (авторы Масоуд С., Апяри В.)	24
Решение задачи 9-5 (авторы Каргов С. И., Ерёмин В. В.)	27
Десятый класс	29
Решение задачи 10-1 (автор Долженко В. Д.)	29

Решение задачи 10-2 (авторы А. А. Дроздов, М. Н. Андреев).....	30
Решение задачи 10-3 (авторы Апяри В. В., Архангельская О. В., Емельянов В. Е.)	32
Решение задачи 10-4 (автор С. Г. Бахтин)	36
Решение задачи 10-5 (Ерёмин В. В., Лисицын А. З.).....	38
Одиннадцатый класс	39
Решение задачи 11-1 (авторы А. А. Дроздов, М. Н. Андреев)	39
Решение задачи 11-2 (авторы Апяри В. В., Архангельская О. В., Емельянов В. Е.).....	41
Решение задачи 11-3 (автор С. Г. Бахтин)	45
Решение задачи 11-4 (автор И. В. Трушков):	47
Решение задачи 11-5 (автор Ерёмин В. В.)	49
Обучающие решения и система оценивания заданий экспериментального тура	
Девятый класс	52
Десятый класс	56
Одиннадцатый класс	58

Пояснительная записка

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

Длительность каждого тура составляет 5 (пять) астрономических часов.

Распределение тематики задач по классам представлено в таблице:

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

Девятый класс

Задача 9–1

Образец сплава калия с еще одним щелочным металлом массой 20,00 г обработали избытком воды. При этом выделилось 2,87 л газа (измерено при 25,0 °С и давлении 105,00 кПа).

1. Рассчитайте, какой металл входил в сплав с калием, учитывая, что мольная доля ни одного из его компонентов не превышает 60 %.
2. Рассчитайте массовую долю калия в сплаве.
3. Рассчитайте максимальную массу Fe_3O_4 , которую можно восстановить до железа выделившимся газом.

Задача 9–2

При сжигании в кислороде неизвестного серебристо-белого простого вещества **A** получен желтоватый порошок **B** (реакция 1), который растворили в соляной кислоте (реакция 2). Образовавшийся раствор вещества **B** охладили до –20 °С. При этом из раствора выделились шестиугольные пластинчатые кристаллы вещества **Г**, которые при нагревании до комнатной температуры превращаются в вещество **B** с потерей массы 38,1 % (реакция 3). Растворимость **B** при 100 °С составляет 40,6 г в 100 мл воды, при 0 °С – 35,9 г в 100 мл воды, при –20 °С – 30,4 г в 100 мл воды.

1. Определите неизвестные вещества **A** – **Г**, напишите уравнения реакций.
2. Сколько граммов вещества **Г** можно получить из 100 г насыщенного при 100 °С раствора **B** путем охлаждения его до –20 °С?

Задача 9–3

Серый порошок массой 18 г при нагревании разлагается с выделением газа без цвета и запаха, которого достаточно для окисления 10,8 г магниевой стружки. Твердый остаток, образовавшийся при нагревании порошка, при обработке водой образует 2 г темного осадка и бесцветный раствор. При действии на раствор нитратом серебра выпадает 21,5 г белого творожистого осадка, нерастворимого в кислотах.

1. Каков состав серого порошка? Ответ подтвердите расчетами.
2. Что произойдет, если одну часть порошка внести в концентрированную соляную кислоту, а другую обработать водой и прилить к раствору хлорида цезия?
3. Запишите уравнения всех упомянутых в условии реакций (6 реакций).

Все описанные превращения происходят с количественным выходом.

Задача 9–4

Даны две смеси, каждая из которых состоит из двух веществ. Все эти 4 различные вещества могут быть получены из оксида натрия, углекислого газа и воды, и называются содами. Равные массы смесей растворили в равных объемах воды и оттитровали соляной кислотой определенной концентрации с индикатором метиловым оранжевым (в присутствии которого карбонат оттитровывается до углекислого газа и воды). На титрование каждого раствора ушло 13,0 мл HCl. После этого аналогичные растворы оттитровали соляной кислотой той же концентрации с фенолфталеином (в этом случае карбонат оттитровывается до гидрокарбоната). На титрование первой смеси ушло 10,7 мл, а второй – 1,5 мл титранта.

Задание:

1. Приведите формулы и номенклатурные названия четырех веществ, отвечающих известным содам, а также тривиальные названия самих сод.
2. Упорядочьте эти вещества по возрастанию pH их водных растворов равной массовой концентрации.
3. Какие реакции протекают при титровании соляной кислотой раствора смеси всех четырех сод с метиловым оранжевым? С фенолфталеином? Запишите уравнения реакций.
4. Установите качественный и количественный (масс. %) состав смесей, о которых идет речь в условии задачи.

Задача 9-5

Закономерности в теплотах сгорания алканов

Молярные теплоты сгорания первых четырех предельных углеводородов (алканов) приведены в таблице.

Вещество	$Q_{\text{сгор}}$, кДж/моль
Метан CH_4	800
Этан C_2H_6	1500
Пропан C_3H_8	2200
Бутан C_4H_{10}	2900

1. Запишите уравнения полного сгорания этих углеводородов в кислороде.
2. Для каждого вещества определите удельную теплоту сгорания в расчёте на 1 грамм.
3. Постройте графики зависимостей молярной теплоты сгорания и удельной теплоты

сгорания алканов от числа атомов углерода в молекуле углеводорода. Предложите уравнения для описания этих зависимостей.

4. При сгорании 4,1 л паров неизвестного алкана (измерено при 60 °С и 1 атм) выделилось 540 кДж теплоты. Определите формулу алкана.

5. Оцените значение теплоты сгорания «алкана», если число атомов углерода равно нулю. Чему соответствует полученное значение?

Десятый класс

Задача 10-1.

Химический элемент **Е** широко распространен на нашей планете. На схеме представлены химические превращения веществ, содержащих этот элемент.

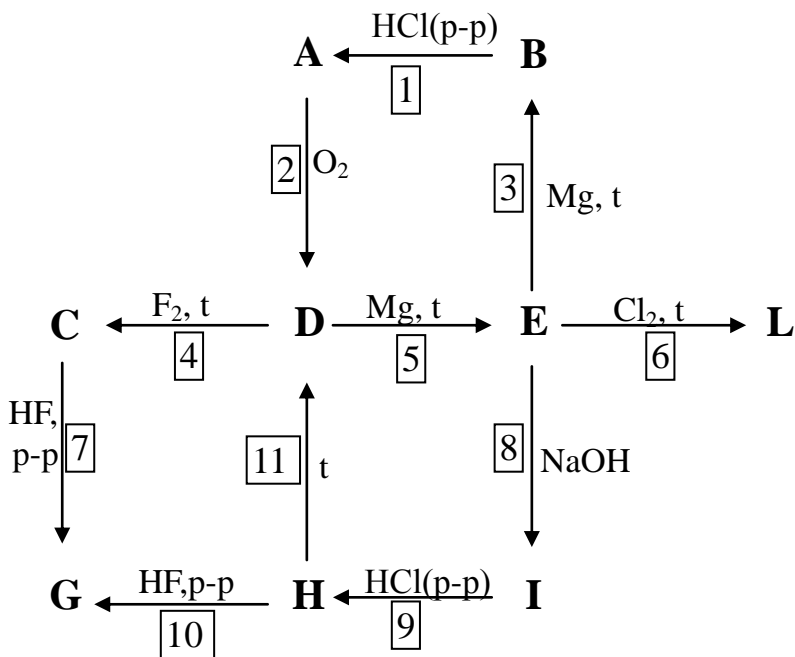
Дополнительная информация:

Вещества **А** и **С** – бесцветные газы, их плотности при нормальных условиях равны 1,432 г/л и 4,647 г/л, соответственно.

L – бесцветная жидкость, дымящая на воздухе, **G** – сильная кислота, вещество **D** входит в состав горных пород.

Вопросы:

1. Напишите уравнения реакций всех указанных превращений. Состав веществ **A**, **C** подтвердите расчетом.
2. Приведите одно название минерала, имеющего состав **D**.



Задача 10–2

Бесцветное кристаллическое соединение X_1 , содержащее металл X , хорошо растворимо в воде. Оно используется как реагент в аналитической химии. В щелочной среде оно превращается в бинарное соединение X_2 (реакция 1), содержащее 6,9 % кислорода по массе. При нагревании X_1 разлагается с потерей массы 36,5 % (реакция 2).

При добавлении небольшого количества тиосульфата натрия к раствору X_1 наблюдается окрашивание раствора в красный цвет, который становится красновато-коричневым и через несколько минут выпадает темно-коричневый осадок вещества X_3 , содержащего в своем составе два различных аниона (реакция 3). При нагревании на воздухе 1,1 г X_3 до 600 °С образуется серый порошок массой 0,9 г (реакция 4).

1. Определите металл X и соединения X_1 , X_2 , X_3 . К какому классу соединений относится вещество X_3 ?
2. Запишите уравнения всех упомянутых реакций.

Задача 10-3

Химику Колбочкину приснился сон. Он и два его друга попали в сказочное королевство и им предстоит пройти серьезное испытание. Они стоят возле замка, у каждого в руках пустая химическая склянка. В замке четыре комнаты, один вход и три выхода (см. схему замка). Колбочкин с друзьями должны войти в замок и выйти через разные выходы. Каждую комнату они имеют право пройти только один раз. При этом находящийся в ней стражник выливает в их склянки по 10 мл того раствора, который указан для этой комнаты на схеме. Таким образом, на выходе в склянке у каждого из друзей будет по 20 мл раствора неизвестного состава и с неизвестным значением рН. Если Колбочкин и его друзья не рассчитают значения рН своих растворов и не ответят на некоторые другие вопросы, то навсегда останутся в сказочном королевстве и не вернуться домой.

Помогите Колбочкину и его друзьям пройти испытание!

Чтобы это сделать, для *каждого из трех* вариантов прохода через замок:

1. Напишите молекулярное(ые) уравнение(я) химической(их) реакции(й), протекающей(их) в склянке, из которого(ых) можно установить молекулярный состав продуктов этой(их) реакции(й).
2. Рассчитайте концентрацию(и) этого(их) продукта(ов).
3. Ответьте на вопрос, протолитическая система какого типа определяет рН полученного раствора (кислота, основание, амфолит, буферная смесь)? Напомним, что согласно

протолитической теории, кислота – это частица, отдающая протон (ион водорода), основание – частица, принимающая протон, амфолит – частица, способная как принимать, так и отдавать протон, буферная смесь представляет собой смесь сопряженных кислоты и основания.

4. Напишите уравнение(я) диссоциации соли(ей) и сокращенное(ые) молекулярно-ионное(ые) уравнение(я) равновесия(й), определяющего(их) pH раствора.
5. Запишите выражение(я) для констант(ы) этого(этих) равновесия(й).
6. Оцените значение pH раствора в склянке с точностью до десятых долей логарифмической единицы.

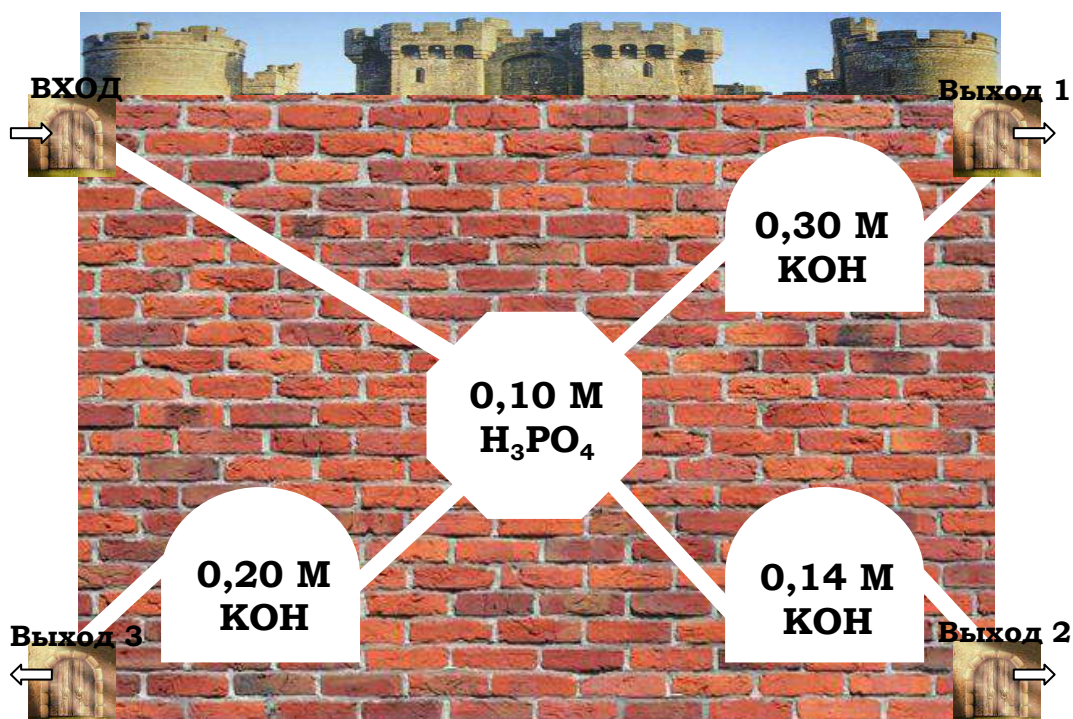
Справочные данные (константы кислотности фосфорной кислоты):

$$K_{aI} = 6,9 \cdot 10^{-3}$$

$$K_{aII} = 6,23 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{aIII} = 4,79 \cdot 10^{-13}$$

Схема



Задача 10-4

Смесь трех структурно изомерных алкенов **A**, **B** и **C** в избытке водорода общим объемом 7,17 л (н. у.) пропустили над никелевым катализатором при нагревании. Реакция прошла на 75 %, и объем смеси уменьшился до 5,15 л (н. у.). При пропускании исходной смеси через склянку с избытком бромной воды алкены полностью поглотились, и масса склянки увеличилась на 10,1 г.

1. Рассчитайте суммарный объем алкенов в исходной смеси.
2. Установите молекулярную формулу алкенов.

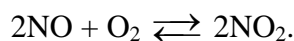
Известно, что молекулы **C** хиральны (содержат асимметрический атом углерода, имеющий 4 различных заместителя), **B** и **C** – ахиральны. При гидрировании в присутствии катализатора (H_2/Ni) **A**, **B** и **C** дают один и тот же продукт **D**, а при взаимодействии с HBr основным продуктом во всех случаях является соединение **E**. Если реакцию с HBr проводить в присутствии перекиси, то будут получены три разных бромида **A₁**, **B₁** и **C₁** соответственно. При этом бромид **B₁**, полученный из **B**, в ходе обработки спиртовым раствором сильного основания – трет-бутилата калия – превращается в смесь **B** и **C** с преобладанием **C**.

3. Напишите структурные формулы всех соединений, приведите схемы реакций.
4. Для какого из этих соединений возможна геометрическая изомерия? Напишите изомеры и назовите их с использованием Z,E-номенклатуры.

Задача 10-5

Разложение оксидов азота

21,6 г оксида азота (V) полностью разлагается в атмосфере 0,2 моль кислорода в сосуде объемом 10 л при постоянной температуре. После окончания реакции давление в сосуде увеличилось в 4 раза. В сосуде устанавливается следующее химическое равновесие:



1. В каком агрегатном состоянии (твёрдом или газообразном) находится оксид азота (V) при этой температуре? Обоснуйте ответ с помощью расчёта.
2. Определите степень разложения NO_2 , мольные доли газов в полученной смеси и плотность смеси по водороду.
3. Во другом опыте взяли иное количество оксида азота (V), остальные условия не изменились. В результате N_2O_5 разложился полностью, а степень разложения NO_2 составила 40 %. Сколько молей N_2O_5 было взято и во сколько раз равновесное давление оказалось больше первоначального?

Одиннадцатый класс

Задача 11-1

Химические элементы X и Y образуют между собой 4 бинарных соединения.

Соединение	$\omega(X)$, %	Цвет
А	17,02	белый
Б	29,09	белый
В	45,07	желтый
Г	55,17	оранжевый

Известно, что Y образует хлорид и карбонат, растворимые в воде.

1. Определите неизвестные вещества.
2. Напишите уравнения взаимодействия А–Г с холодной водой (реакции 1–4), а также реакцию веществ А и В между собой (реакция 5).
3. Как химическим путем отличить А от Б (одна реакция 6)?

Задача 11-2

Химику Колбочкину приснился сон. Он и два его друга попали в сказочное королевство и им предстоит пройти серьезное испытание. Они стоят возле замка, у каждого в руках пустая химическая склянка. В замке пять комнат, один вход и три выхода (см. схему замка). Колбочкин с друзьями должны войти в замок и выйти через разные выходы. Каждую комнату они имеют право пройти только один раз. При этом находящийся в ней стражник выливает в их склянки по 10 мл того раствора, который указан для этой комнаты на схеме. Таким образом, на выходе в склянке у каждого из друзей будет по 30 мл раствора неизвестного состава и с неизвестным значением pH. Если Колбочкин и его друзья не рассчитают значения pH своих растворов и не ответят на некоторые другие вопросы, то навсегда останутся в сказочном королевстве и не вернуться домой.

Помогите Колбочкину и его друзьям пройти испытание!

Чтобы это сделать, для *каждого из трех* вариантов прохода через замок:

1. Напишите молекулярное(ые) уравнение(я) химической(их) реакции(й), протекающей(их) в склянке, из которого(ых) можно установить молекулярный состав продуктов этой реакции.
2. Рассчитайте концентрацию(и) этого(их) продукта(ов).
3. Ответьте на вопрос, протолитическая система какого типа определяет pH полученного раствора (кислота, основание, амфолит, буферная смесь)? Напомним, что согласно протолитической теории, кислота – это частица, отдающая протон (ион водорода),

основание – частица, принимающая протон, амфолит – частица, способная как принимать, так и отдавать протон, буферная смесь представляет собой смесь сопряженных кислоты и основания.

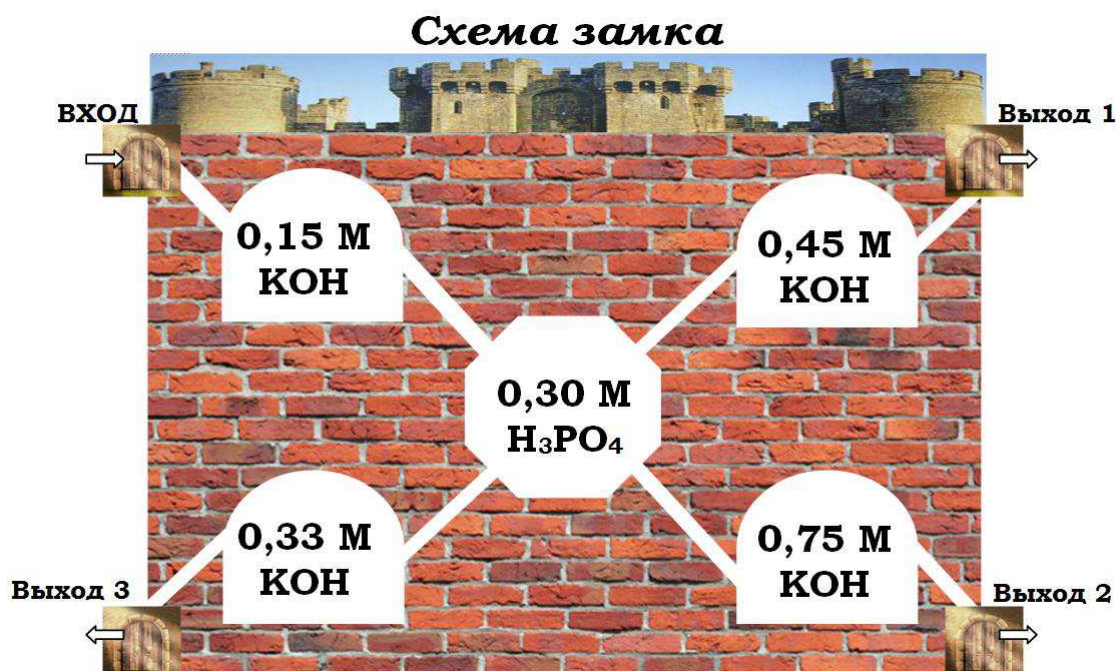
4. Напишите уравнение(я) диссоциации соли(ей) и сокращенное(ые) молекулярно-ионное(ые) уравнение(я) равновесия(й), определяющего(их) рН раствора.
5. Запишите выражение(я) для констант(ы) этого(этих) равновесия(й).
6. Оцените значение рН раствора в склянке с точностью до десятых долей логарифмической единицы.

Справочные данные (константы кислотности фосфорной кислоты):

$$K_{aI} = 6,9 \cdot 10^{-3}$$

$$K_{aII} = 6,23 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{aIII} = 4,79 \cdot 10^{-13}$$



Задача 11-3

Смесь трех структурно изомерных алкенов А, В и С в избытке водорода общим объемом 7,17 л (н. у.) пропустили над никелевым катализатором при нагревании. Реакция прошла на 75 %, и объем смеси уменьшился до 5,15 л (н. у.). При пропускании исходной смеси через склянку с избытком бромной воды алкены полностью поглотились, и масса склянки увеличилась на 10,1 г.

1. Рассчитайте суммарный объем алкенов в исходной смеси.
2. Установите молекулярную формулу алкенов.

Известно, что молекулы С хиральны (содержат асимметрический атом углерода,

имеющий 4 различных заместителя), **В** и **С** – ахиральны. При гидрировании в присутствии катализатора (H_2/Ni) **А**, **В** и **С** дают один и тот же продукт **Д**, а при взаимодействии с HBr основным продуктом во всех случаях является соединение **Е**. Если реакцию с HBr проводить в присутствии перекиси, то будут получены три разных бромида **А₁**, **В₁** и **С₁** соответственно. При этом бромид **В₁**, полученный из **В**, в ходе обработки спиртовым раствором сильного основания – трет-бутилата калия – превращается в смесь **В** и **С** с преобладанием **С**.

3. Напишите структурные формулы всех соединений, приведите схемы реакций.
4. Для какого из этих соединений возможна геометрическая изомерия? Напишите изомеры и назовите их с использованием Z,E-номенклатуры.

Задача 11-4

Чтобы облегчить страдания, он ввёл ей авертин

Р. Стаут «С прискорбием извещаем»

*Например, <Z>, который легко достать. Если его растворить
в каком-нибудь...напитке, он почти не даёт привкуса*

Р. Стаут «Окончательное решение»

Действующим веществом авертина является соединение **А**, которое, как и вещество **З**, получают из соединения **В**, используемого, например, в качестве растворителя. При обработке **В** простым веществом X_2 образуется соединение **С**, которое восстанавливают в **А** действием изопропоксида алюминия. Если реакцию **В** с X_2 проводить в присутствии щелочи, образуется соединение **Д**. Его можно получить также, если **С** обработать крепкой щелочью. **А** хорошо растворим в бензоле и спирте и умеренно в воде. При нагревании водного раствора **А** выше $40^\circ C$ он разлагается с отщеплением HX и образованием **Е**. Соединение **З** (хорошо растворимо в воде и спирте, малорастворимо в бензоле) получают из **В** при действии другого простого вещества Y_2 , которое в присутствии щелочи дает соединение **Ф**, аналогичное по структуре соединению **Д**. Содержание элементов **Х** и **У** в соединениях **А**, **С–Ф**, **З** дано в таблице.

Соединение	А	С	Д	Е	Ф	З
Массовая доля Х (У), %	84,8	85,4	94,9	79,2	89,1	64,4

1. Напишите структурные формулы соединений **А–Ф** и **З**, элементы **Х** и **У**. Ответ обоснуйте.
2. Напишите уравнение реакции превращения **В** в **С**.

Задача 11-5

Получение сверхчистого никеля

В никелевый сосуд объёмом 20,2 л ввели монооксид углерода, давление которого при температуре 30 °С составило 2,0 бар. Сосуд нагрели до 105 °С и затем поддерживали при постоянной температуре. Давление начало падать и в конце концов понизилось до 1,0 бар.

1. Запишите уравнение протекающей в сосуде реакции и найдите давления веществ в полученной газовой смеси.
2. Рассчитайте плотность полученной смеси по воздуху.
3. а) Запишите выражение для константы равновесия, установившегося в сосуде, и определите её значение. (Можете использовать давления или концентрации.)
б) Изменится ли это значение, если: а) начальное давление СО составит 10,0 бар; б) реакция будет происходить при температуре 90 °С?
4. Полученную газовую смесь перенесли в другой реактор, где нагрели до 250 °С. Сколько граммов сверхчистого никеля удалось получить?
6. Если бы при тех же условиях эксперимента сосуд был сделан не из никеля, а из сплава железа с никелем, то каким было бы конечное давление: больше 1,0 бар, меньше 1,0 бар или ровно 1,0 бар? Кратко объясните. Учтите, что железо при этих условиях не реагирует с СО.

Девятый класс

Задание: Вам выданы три смеси твердых солей по две соли каждая из следующего набора: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, MnCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, KI , NH_4Cl , Na_2CO_3 . Для определения солей есть четыре реагента. На склянках с кислотой и щелочью отсутствуют этикетки. Используя два известных реагента, определите склянки с кислотой и щелочью, а затем установите состав каждой смеси. Напишите уравнения реакций для определения реагентов и по одной реакции, которая подтверждает открытие каждой соли.

Реактивы: 2М $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2М NaOH , 1М H_2SO_4 , 0,1М AgNO_3 , фенолфталеиновая бумага (для определения ионов аммония), дистиллированная вода.

Оборудование: бюксы с задачами (2 шт), штатив с пробирками (4–5 шт), шпатель, палочка для перемешивания, предметное стекло, водяная баня, пипетка для отбора проб, стакан с водой для промывания пипетки.

Десятый класс

Задание: Глюкоза – один из важнейших представителей класса углеводов – представляет собой основной продукт фотосинтеза и является для человека и животных источником энергии для обеспечения метаболических процессов. Важно уметь определять содержание глюкозы в биологических объектах различной природы и фармацевтических препаратах.

Вам предстоит определить содержание глюкозы в выданном Вам растворе методом перманганатометрии в соответствии с нижеприведенной методикой. В методике пропущены формулы используемых реактивов и цвета растворов до и после титрования. Подумайте, как заполнить пропуски.

Реактивы: KMnO_4 раствор (точная концентрация указана на склянке), 0,10 М $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 1 М H_2SO_4 .

Оборудование: мерная колба объемом 100 мл с пробкой, пипетка Мора объемом 10 мл (2 шт.), резиновая груша или пипетатор, чистый сухой стакан объемом 50 мл, мерный цилиндр объемом 10–50 мл, бюретка объемом 25 мл, электроплита или песчаная баня, коническая термостойкая колба объемом 100 мл, часовое стекло, резиновые напальчники.

Методика определения:

Выданный Вам в мерной колбе раствор глюкозы доведите до метки дистиллированной водой, тщательно перемешайте, многократно переворачивая колбу. Отберите пипеткой аликвоту раствора глюкозы объемом 10 мл в коническую колбу для титрования (если шарик пипетки не позволяет погрузить кончик пипетки в раствор, перелейте часть раствора в чистый стакан, предварительно ополоснув его стенки небольшим количеством раствора и вылив его в слив, и возьмите аликвоту пипеткой из стакана). Мерным цилиндром прилейте к раствору в конической колбе ~ 10 мл ...[пропуск № 1]. Заполните бюретку раствором ...[пропуск № 2], не забыв выгнать из носика воздух, и добавьте в колбу из бюретки точно 10 мл реагента. Закрыв колбу часовым стеклом, нагрейте полученную смесь на электроплитке или песчаной бане и кипятите в течение 3 минут. Второй чистой пипеткой Мора добавьте в горячий (будьте аккуратны!) раствор точно 10 мл ...[пропуск № 3]. Горячий раствор немедленно титруйте раствором ...[пропуск № 4] до изменения окраски с ...[пропуск № 5] на ...[пропуск № 6]. Зафиксируйте результат титрования в рабочей тетради. Повторите эксперимент до получения трех результатов, отличающихся не более чем на 0,1 мл. Усредните эти результаты и рассчитайте массу глюкозы, выданной Вам в мерной колбе.

Итак, выполните следующее:

1. Заполните пропуски в методике. Ответ представьте в виде таблицы *на отдельном листе*:

Пропуск №.	Пропущенная формула
1	
2	
3	
4	
	Окраска
5	
6	

2. В Вашей рабочей тетради запишите уравнения реакций, протекающих при определении глюкозы.

3. Ответьте на вопрос, почему нельзя проводить прямое титрование глюкозы перманганатом калия?

4. Рассчитайте массу глюкозы (г), выданной Вам в мерной колбе.

Одиннадцатый класс

Задание:

Часть 1

Метод перманганатометрического титрования – это один из основных аналитических методов определения относительно высоких содержаний различных восстановителей. Он основан на титровании восстановителей перманганатом калия. Помимо высокой окислительной способности, важным достоинством перманганата калия как титранта является интенсивная собственная окраска, что снимает необходимость использования для визуализации конечной точки титрования какого либо индикатора – первая лишняя капля раствора перманганата придает раствору розовую окраску. Однако у этого окислителя есть и недостатки – во-первых, невозможно приготовить раствор с точно известной концентрацией KMnO_4 по навеске вещества, а во-вторых, KMnO_4 неустойчив в растворе, поэтому его концентрация уменьшается с течением времени. Чтобы избежать данной проблемы, на практике поступают следующим образом – готовят раствор перманганата с примерной концентрацией, а затем, непосредственно перед проведением перманганатометрического титрования, проводят его стандартизацию – титруют раствор восстановителя известной концентрации и рассчитывают молярность перманганата. При этом, если концентрация восстановителя также не известна, то можно установить ее, используя стандартный раствор другого окислителя.

В настоящей работе Вам предлагается осуществить перманганатометрическое определение FeSO_4 .

Прежде чем приступить к экспериментальной части работы, ответьте на несколько теоретических вопросов:

1. Почему невозможно приготовить раствор с точно известной концентрацией KMnO_4 по навеске вещества? Ответ подтвердите соответствующим уравнением реакции.
2. Протекание какой химической реакции обуславливает неустойчивость KMnO_4 в водном растворе? Запишите уравнение реакции.
3. Для успешного осуществления перманганатометрического определения FeSO_4 , помимо самого перманганата, используют еще два реактива. Как Вы думаете, какие это реактивы? Выберите из списка: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, H_3PO_4 , H_2SO_4 , MgSO_4 , MnSO_4 , Na_2CO_3 , NaOH , Na_2SO_4 . Выбор каждого из реактивов обоснуйте.

Часть 2

Ниже приведены две методики определения содержания FeSO_4 . Используя эти методики, установите точную концентрацию (моль/л) KMnO_4 , используемого Вами в роли титранта, и содержание FeSO_4 (г) в выданном Вам растворе (молярная масса сульфата железа (II) – 151,9 г/моль). Запишите молекулярные уравнения окислительно-восстановительных реакций, протекающих в ходе определения.

Реактивы: ~ 0,01 М KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (станд. раствор), 1М H_2SO_4 (раствор № 1), 2М H_3PO_4 (раствор № 2).

Оборудование: мерная колба объемом 100 мл с выданным анализируемым раствором – 1 шт., пробка для мерной колбы – 1 шт., пипетка Мора на 10 мл – 2 шт., резиновая груша или пипетатор – 1 шт., бюретка на 25 мл – 1 шт., коническая колба для титрования объемом 100 мл – 1 – 3 шт.

Методика 1

Выданный в мерной колбе раствор FeSO_4 доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В колбу для титрования с помощью пипетки Мора вносят 10,00 мл титруемого раствора FeSO_4 , мерным цилиндром добавляют 10 мл H_2SO_4 (раствор № 1) и 2 мл H_3PO_4 (раствор № 2) и титруют раствором KMnO_4 до появления устойчивой бледно-розовой окраски. Титрование повторяют до получения трех результатов, отличающихся не более чем на 0,1 мл, эти результаты усредняют. Концентрацию FeSO_4 рассчитывают по формуле:

$$c(\text{FeSO}_4) = \frac{5c(\text{KMnO}_4)V(\text{KMnO}_4)}{V(\text{FeSO}_4)}, \text{ где } c(\text{KMnO}_4) - \text{концентрация титранта, моль/л; } V(\text{KMnO}_4)$$

– затраченный объем титранта, мл; $V(\text{FeSO}_4)$ – объем аликвоты анализируемого раствора, мл.

Методика 2

Выданный в мерной колбе раствор FeSO_4 доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В колбу для титрования с помощью пипетки Мора вносят 10,00 мл титруемого раствора FeSO_4 , мерным цилиндром добавляют 10 мл H_2SO_4 (раствор № 1) и 2 мл H_3PO_4 (раствор № 2). Чистой пипеткой Мора вносят 10,00 мл стандартного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, смесь перемешивают. Через 2–3 мин непрореагировавший FeSO_4 оттитровывают раствором KMnO_4 до перехода окраски из зеленой в серо-сиреневую. Титрование повторяют до получения трех результатов, отличающихся не более чем на 0,1 мл, эти результаты усредняют.

Расчет концентрации FeSO_4 проводят по формуле:

$$c(\text{FeSO}_4) = \frac{5c(\text{KMnO}_4)V(\text{KMnO}_4) + 6c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V(\text{FeSO}_4)}, \text{ где } c(\text{KMnO}_4) -$$

концентрация титранта, моль/л; $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – концентрация стандартного раствора дихромата калия, моль/л; $V(\text{KMnO}_4)$ – затраченный объем титранта, мл; $V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – объем аликвоты дихромата калия, мл; $V(\text{FeSO}_4)$ – объем аликвоты анализируемого раствора, мл.

Девятый класс

Решение задачи 9-1 (авторы Архангельская О. В., Долженко В. Д.)



$$2Me + 2H_2O = 2MeOH + H_2 \quad v(H_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{105 \cdot 2,87}{8,314 \cdot 298} = 0,122 \text{ моль};$$

$$v(\text{металлов}) = 2 \cdot 0,122 = 0,244 \text{ моль}$$

$$M_{\text{ср.}}(\text{сплава}) = 20 / 0,244 = 81,96 \text{ г/моль.}$$

Примем за x мольную долю калия, а неизвестный металл обозначим A , тогда:

$$M(K) \cdot x + M(A) \cdot (1 - x) = M_{\text{ср.}}, \text{ откуда } x = (M(A) - M_{\text{ср.}}) / (M(A) - M(K))$$

Согласно условию задачи мольные доли компонентов смеси не должны превышать 60%, следовательно, $0,4 < x < 0,6$.

$$\text{т.к. } x > 0,4 \quad M(A) > M_{\text{ср.}} \text{ и } M(A) > M(K);$$

$$\text{т.к. } M_{\text{ср.}} > M(K), \text{ в случае } M(A) < M_{\text{ср.}} \text{ и } M(A) < M(K), x > 1, \text{ чего не может быть}$$

Решим неравенства:

$$(M(A) - M_{\text{ср.}}) / (M(A) - M(K)) > 0,4, \text{ следовательно } M(A) > (M_{\text{ср.}} - 0,4 \cdot M(K)) / 0,6 = 110,5$$

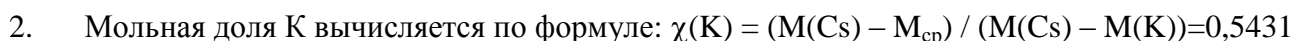
$$(M(A) - M_{\text{ср.}}) / (M(A) - M(K)) < 0,6, \text{ следовательно } M(A) < (M_{\text{ср.}} - 0,6 \cdot M(K)) / 0,4 = 146,3$$

таким образом $110,5 < M(A) < 146,3$. Этим условиям отвечает ЦЕЗИЙ.

К аналогичному выводу можно придти, руководствуясь следующими соображениями:

$M(K) = 39,1$ г/моль, это значит, что $M(A)$ другого металла должна быть больше 81,96 г/моль. Это может быть Rb ($M = 85,47$ г/моль) или Cs ($M = 132,91$ г/моль).

Молярная масса Rb близка к $M_{\text{ср.}}$ и его доля должна быть больше 60%, что противоречит условию. Значит, второй металл – ЦЕЗИЙ.



$$\omega(K) = M(K) \cdot x / M_{\text{ср.}} \cdot 100\% = 25,9\% \text{ и } \omega(Cs) = 100 - 25,9 = 74,1\%$$

Также искомые значения можно получить, решив следующее уравнение:

$$M(K) \cdot y + M(Cs) \cdot (0,244 - y) = 20, \text{ где } y - \text{ количество вещества калия в сплаве.}$$

$$y = (0,244 \cdot M(Cs) - 20) / (M(Cs) - M(K)) = 0,1325 \text{ моль калия,}$$

$$\text{Мольная доля калия составляет } \chi(K) = v(K) / v_{\text{общ}} = 54,3\%, \text{ т.е. } 0,4 < \chi(K) < 0,6,$$

что удовлетворяет условию задачи.

$$m(K) = M(K) \cdot y = 5,181 \text{ г, а } \omega(K) = m(K) / m(\text{сплава}) \cdot 100\% = 25,9\%$$



$$v(Fe_3O_4) = \frac{1}{4}v(H_2) = 0,122/4 = 0,0305 \text{ моль}$$

$$m(Fe_3O_4) = 0,0305 \cdot 231,5 = 7,06 \text{ г}$$

Система оценивания:

1. Уравнения реакций металлов сплава с водой (уравнения 1 и 2)	2 балла
Расчет числа молей водорода	3 балла
Расчеты и обоснование того, что второй металл – цезий	6 баллов
2. Расчет массовой доли калия в сплаве	3 балла
3. Уравнение реакции взаимодействия оксида железа с водородом	2 балл
Расчет массы Fe ₃ O ₄	4 балла
	ИТОГО 20 баллов

Решение задачи 9-2 (авторы А. А. Дроздов, М. Н. Андреев)

1) Серебристо-белое простое вещество скорее всего металл. В результате его сжигания получается соединение металла с кислородом (**Б**). Продуктом растворения вещества **Б** в соляной кислоте является соль **В** – хлорид этого металла. Из того, что при охлаждении раствора соли **В** образуется осадок **Г**, при незначительном нагревании которого опять образуется соль **В**, можно предположить, что **Г** – это кристаллогидрат неизвестной соли **В**. Представив формулу кристаллогидрата как **В·хН₂О**, получаем

$$18x / (18x + M(B)) = 0,381 \text{ или } M(B) = 29,24x.$$

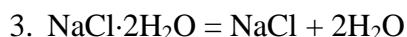
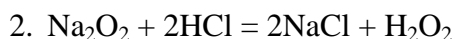
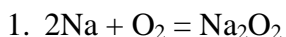
При $x = 1$, $M(B) = 29,24$ г/моль, что меньше атомной массы хлора.

При $x = 2$, $M(B) = 58,5$ г/моль, что соответствует молярной массе NaCl.

При $x = 3$, $M(B) = 87,7$ г/моль. Соль может содержать один атом хлора, тогда металл имеет молярную массу $M = 52$ г/моль. Одновалентного такого металла нет. Для двух атомов хлора в составе соли **В** получаем молярную массу металла $M = 16,7$ г/моль. Такого металла нет. Три атома хлора не может быть при полученной молярной массе **В**.

Серебристо-белое вещество – металл натрий. При его сжигании в кислороде получается пероксид натрия. Таким образом, **А** – натрий Na, **Б** – пероксид натрия Na₂O₂, **В** – хлорид натрия NaCl, **Г** – дигидрат хлорида натрия NaCl·2H₂O.

Уравнения реакций:



2) В 100 г насыщенного раствора NaCl при 100 °С содержится $(100 \cdot 40,6 / 140,6) = 28,9$ г соли. Масса воды составляет $100 - 28,9 = 71,1$ г. При охлаждении насыщенного при 100 °С раствора часть хлорида натрия осаждается в виде безводной соли (до 0 °С), поскольку дигидрат легко разлагается при нагревании. При охлаждении до 0 °С в 71,1 г воды

растворяется $(35,9 \cdot 71,1) / 100 = 25,5$ г хлорида натрия. Пусть из раствора выделится x моль $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, тогда $71,1 - 36x$ – масса воды, оставшаяся в растворе при -20°C . Тогда масса хлорида натрия, оставшегося в растворе при -20°C , равна $25,5 - 58,5x$. Составим уравнение на основе растворимости при -20°C :

$$30,4(71,1 - 36x) / 100 = 25,5 - 58,5x,$$

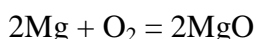
откуда $x = 0,082$ моль, или 7,75 г дигидрата хлорида натрия.

Система оценивания:

Определение А, Б, В, Г по 2 балла	8 баллов
Уравнения реакций: 3 по 2 балла	6 баллов
Расчет массы Г	6 баллов
ИТОГО 20 баллов	

Решение задачи 9-3 (авторы А. А. Дроздов, М. Н. Андреев)

1. Бесцветный, без запаха газ, выделяющийся при термическом разложении порошка и окисляющий магний – кислород.

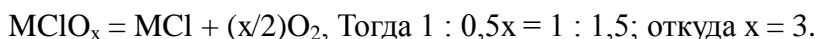


$$n(\text{Mg}) = 10,8 / 24 = 0,45 \text{ моль, значит } n(\text{O}_2) = 0,225 \text{ моль.}$$

Белый творожистый осадок, получающийся при действии нитрата серебра – это AgCl , его $n = 21,5 / 143,5 = 0,15$ моль. Таким образом, в состав серого порошка входит соль, содержащая неизвестный металл, хлор и кислород, которую обозначим как MClO_x .

$$\text{Получаем } n(\text{Cl}) : n(\text{O}_2) = 0,15 : 0,225 = 1 : 1,5.$$

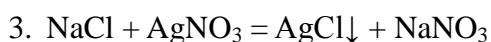
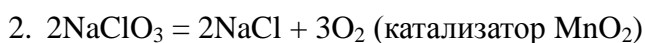
При нагревании выделение газа происходит по реакции



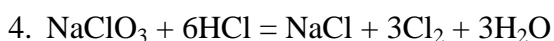
Разложению был подвергнут **хлорат**. Хлораты щелочных металлов – **белые** кристаллические порошки. По условию, разложение прошло количественно, значит, в смеси был катализатор. Исходный серый порошок – смесь, содержащая помимо хлората еще и катализатор. Оставшийся темный осадок – это и есть катализатор, MnO_2 . Таким образом, масса MClO_3 равна $18 - 2 = 16$ г.

Серый порошок – смесь хлората натрия и катализатора MnO_2 .

$$n(\text{MClO}_3) = 16 / (M + 35,5 + 48) = 0,15 \text{ моль, следовательно } M = 23,1. \text{ Это натрий.}$$



2. При обработке серого порошка раствором соляной кислоты будут протекать реакции:



5. $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (выделение газа)
6. $\text{CsCl} + \text{NaClO}_3 = \text{CsClO}_3\downarrow + \text{NaCl}$ (выпадение белого осадка)

Система оценивания:

определение $n(\text{O}_2)$	2 балла
определение $n(\text{Cl})$	2 балла
вывод о том, что в исходной смеси хлорат	4 балла
нахождение молярной массы хлората	3 балла
написание реакций (разложение хлората, горение магния, реакция с нитратом серебра)	3 балла
написание реакций с соляной кислотой – 2 реакции по 2 балла	4 балла
написание реакций с хлоридом цезия	2 балла
ИТОГО	20 баллов

Решение задачи 9-4 (авторы Масоуд С., Аняри В.)

1. Исходя из условий задачи, соды – это натриевые соли угольной кислоты и их гидраты, а также гидроксид натрия, который может быть получен из оксида натрия и воды. Формулы и названия четырех веществ, отвечающих известным содам, а также названия самих сод следующие:

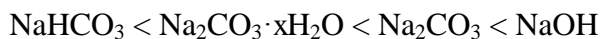
NaHCO_3 – гидрокарбонат натрия; пищевая или питьевая сода

Na_2CO_3 – карбонат натрия; кальцинированная сода

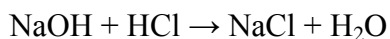
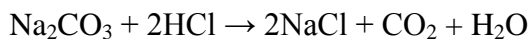
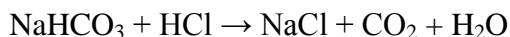
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – гидрат карбоната натрия; кристаллическая сода (Примечание: допускается написание любого конкретного гидрата: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

NaOH – гидроксид натрия; каустическая сода

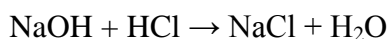
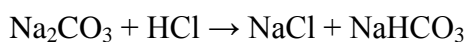
2. pH раствора тем выше, чем больше в нем будет концентрация гидроксид-ионов, которая зависит от склонности аниона к гидролизу (его основных свойств) и, при прочих равных условиях, от концентрации аниона. Из приведенных веществ наименьшими основными свойствами характеризуется гидрокарбонат натрия. При равных массовых концентрациях Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ молярность раствора первого соединения будет больше (поскольку оно имеет меньшую молярную массу), поэтому pH его раствора будет выше. Наконец, самым сильным основанием является NaOH , при этом молярность его раствора будет еще больше, поскольку молярная масса NaOH меньше, чем Na_2CO_3 . На основании этих соображений получим следующий ряд:



3. С метиловым оранжевым:



С фенолфталеином:



4. Сравним объемы титранта, затраченные на титрование каждой смеси с метиловым оранжевым ($V_{\text{МО}}$) и с фенолфталеином ($V_{\text{ФФ}}$). Поскольку ни в одном случае не имеем равенства $V_{\text{МО}} = 2V_{\text{ФФ}}$ (которое выполнялось бы при титровании раствора, содержащего только карбонат), то нет смеси, состоящей из Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. А так как по условию известно, что все 4 компонента в смесях различны, то, следовательно, нет и смеси, состоящей из NaHCO_3 и NaOH . Значит, одним из компонентов как смеси 1, так и смеси 2 является карбонат натрия или его гидрат. Что же представляет собой второй компонент смеси 1 и смеси 2?

Как было сказано выше, при титровании только карбоната натрия выполняется соотношение: $V_{\text{МО}} = 2V_{\text{ФФ}}$ или, что то же самое, $V_{\text{ФФ}} = V_{\text{МО}} - V_{\text{ФФ}}$. В последнем случае левая часть отвечает объему титранта, пошедшему на титрование карбоната до гидрокарбоната, а правая – объему титранта, пошедшему на титрование гидрокарбоната до угольной кислоты. Очевидно, что если помимо карбоната в смеси присутствует гидрокарбонат, то будем иметь неравенство $V_{\text{ФФ}} < V_{\text{МО}} - V_{\text{ФФ}}$, а если в смеси присутствует гидроксид, который вместе с карбонатом титруется по фенолфталеину, то будет верно обратное: $V_{\text{ФФ}} > V_{\text{МО}} - V_{\text{ФФ}}$. Сравнивая объемы титранта, приведенные в условии задачи, приходим к выводу, что в смеси 1 присутствует NaOH , а в смеси 2 – NaHCO_3 .

Остается выяснить, в какой смеси содержится сам карбонат натрия, а в какой – его гидрат. Чтобы это сделать, обозначим компонент смеси 1 за X_1 , а компонент смеси 2 – за X_2 . Тогда, если концентрацию HCl (моль/л) принять равной c (точная величина концентрации не имеет значения, так как из расчетов видно, что концентрация сокращается), то:

$$\begin{cases} 2v(X_1) + v(\text{NaOH}) = 13c \\ v(X_1) + v(\text{NaOH}) = 10,7c \\ 2v(X_2) + v(\text{NaHCO}_3) = 13c \\ v(X_2) = 1,5c \end{cases}, \text{ где } v - \text{ количество вещества (ммоль).}$$

Отсюда находим: $v(X_1) = 2,3c$; $v(\text{NaOH}) = 8,4c$; $v(X_2) = 1,5c$; $v(\text{NaHCO}_3) = 10c$. Тогда

массы смесей (мг) выразятся как: $m_1 = M(X_1) \cdot 2,3c + 40 \cdot 8,4c$, $m_2 = M(X_2) \cdot 1,5c + 84 \cdot 10c$. Поскольку по условию $m_1 = m_2$, приравняем правые части этих выражений и после несложных преобразований получим: $2,3M(X_1) = 1,5M(X_2) + 504$. Если принять $X_2 = Na_2CO_3$ ($M(X_2) = 106$), то получим $M(X_1) = 288$, что близко к молярной массе декагидрата карбоната натрия $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.

Таким образом, рассматриваемые смеси имеют следующий качественный состав:

1) $NaOH + Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$; 2) $NaHCO_3 + Na_2CO_3$.

Вычислим массовые доли компонентов:

$$1) \quad \omega(NaOH) = \frac{40 \cdot 8,4c}{286 \cdot 2,3c + 40 \cdot 8,4c} \cdot 100\% = 33,8\%, \quad \text{Смесь I}$$
$$\omega(Na_2CO_3 \cdot 10H_2O) = 66,2\%$$

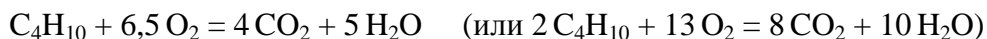
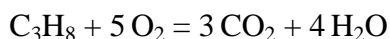
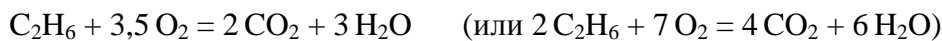
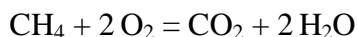
$$2) \quad \omega(NaHCO_3) = \frac{84 \cdot 10c}{106 \cdot 1,5c + 84 \cdot 10c} \cdot 100\% = 84,1\%, \quad \text{Смесь II}$$
$$\omega(Na_2CO_3) = 15,9\%$$

Система оценивания:

формулы веществ – 4 по 0,5 балла	2 балла
названия веществ – 4 по 0,5 балла	2 балла
названия сод – 4 по 0,5 балла	2 балла
каждая правильно упорядоченная (по возрастанию pH) пара соседних членов ряда – по 0,5 балла	1,5 балла
каждое уравнение реакции – 5 по 0,5 балла	2,5 балла
каждый правильно отнесенный компонент смеси – 4 по 1,5 балла	6 баллов
расчет массовой доли компонента – 4 по 1 баллу	4 балла
	ИТОГО 20 баллов

Решение задачи 9-5 (авторы Каргов С. И., Ерёмин В. В.)

1) Уравнения сгорания углеводородов в кислороде:



2) Теплоты сгорания на 1 грамм углеводорода:

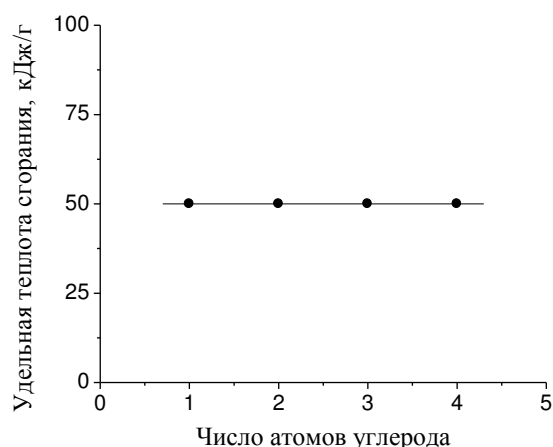
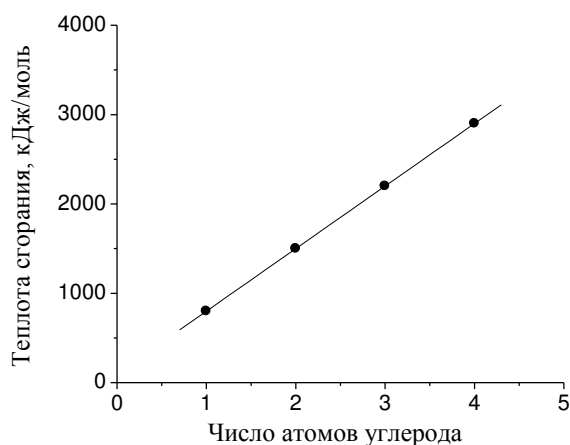
$$Q_1 = 800 \text{ кДж/моль} / 16 \text{ г/моль} = 50 \text{ кДж/г}$$

$$Q_2 = 1500 \text{ кДж/моль} / 30 \text{ г/моль} = 50 \text{ кДж/г}$$

$$Q_3 = 2200 \text{ кДж/моль} / 44 \text{ г/моль} = 50 \text{ кДж/г}$$

$$Q_4 = 2900 \text{ кДж/моль} / 58 \text{ г/моль} = 50 \text{ кДж/г}$$

3) Графики:



Молярные теплоты сгорания алканов линейно зависят от числа атомов углерода в молекуле. При увеличении числа атомов на 1 теплота увеличивается на 700 кДж/моль.

Уравнение:

$$Q_{\text{сгор}}(n) = 100 + 700n \text{ (кДж/моль)}.$$

Объяснение: каждая последующая молекула алкана отличается от предыдущей на группу CH_2 , и каждая такая группа вносит приблизительно одинаковый вклад в теплоту сгорания.

Удельная теплота сгорания алканов в пределах точности данных постоянна и составляет 50 кДж/г. Уравнение:

$$Q_{\text{удельн}} = 50 \text{ кДж/г}.$$

4) Найдем молярную теплоту сгорания неизвестного алкана:

$$v(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) = PV / RT = 101,3 \cdot 4,1 / (8,314 \cdot 333) = 0,15 \text{ моль}$$

$$Q_{\text{сгор}} = 540 / 0,15 = 3600 \text{ кДж/моль}$$

$$100 + 700n = 3600$$

$n = 5$, формула алкана – C_5H_{12} (пентан).

5) Согласно полученной линейной зависимости, теплота сгорания для нулевого числа атомов углерода равна

$$Q(0) = Q(1) - 700 = 100 \text{ кДж/моль.}$$

Полученное оценочное значение соответствует сгоранию водорода, поскольку если вычесть из CH_4 группу CH_2 , то получится H_2 .

Система оценивания:

- | | |
|--|----------|
| 1. Уравнения реакций – по 1 баллу за каждое правильное уравнение | 4 балла |
| 2. Теплоты сгорания на 1 г – по 1 баллу за каждое правильное значение | 4 балла |
| 3. Правильный график – по 2 балла,
за каждое правильное уравнение – по 2 балла | 8 баллов |
| 4. За правильный расчёт теплоты сгорания– 1 балл,
за правильное определение формулы алкана – 1 балл | 2 балла |
| 5. За правильное значение – 1 балл
за правильный ответ на вопрос – 1 балл | 2 балла |

ИТОГО 20 баллов

Десятый класс

Решение задачи 10-1 (автор Долженко В. Д.)

1. Вещество **В** образуется при взаимодействии простого вещества **Е** с Mg, т. е. имеет состав Mg_xE , далее это вещество реагирует с кислотой при этом образуется газ. Таким образом, газ **А** образован элементом **Е** и водородом ($Mg_xE + 2xHCl = xMgCl_2 + H_{2x}E$). Из плотности газа при н. у. вычисляем его молярную массу: $M = d \cdot V_M = 1,4323 \cdot 22,4 = 32,08$ г/моль, что соответствует SiH_4 , по молярной массе подходит также N_2H_4 , однако в силу основного характера этого соединения оно не может быть получено действием соляной кислоты.

Д образуется при взаимодействии **А** с кислородом, из чего следует, что **Д** скорее всего является оксидом.

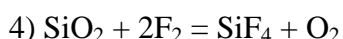
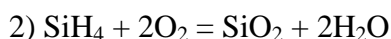
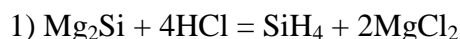
При взаимодействии **Д** с F_2 , образуется фторид или оксофторид (т. к. **Д** образуется при взаимодействии с O_2), его молярная масса: $M = d \cdot V_M = 4,647 \cdot 22,4 = 104,09$ г/моль. Близкие молярные массы имеют RbF , ZnF_2 , SiF_4 , POF_3 . Однако RbF , ZnF_2 – твердые соединения в силу ионного характера связи. POF_3 не подходит, т. к. в этом случае **Е** – фосфор, **В** – фосфид магния, **А** – фосфин, а **Д** – HPO_3 , это вязкая гигроскопичная жидкость не может входить в состав горных пород.

Таким образом, элемент **Е** – кремний, **В** – Mg_2Si , **А** – SiH_4 , **Д** – SiO_2 , **С** – SiF_4 .

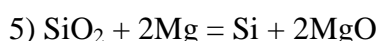
При взаимодействии Si с хлором образуется хлорид $SiCl_4$ (**L**). Кремний реагирует с щелочами с выделением водорода и образованием силиката (**I**). «Кремниевая кислота» очень слабая и легко вытесняется из солей в виде $SiO_2 \cdot xH_2O$ (**H**). Сродство кремния к фтору велико и гидратированный оксид растворяется в плавиковой кислоте с образованием гексафторкремниевой кислоты H_2SiF_6 (**G**).

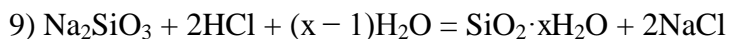
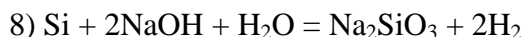
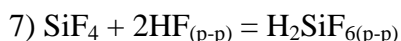
A	B	C	D	E	L	G	H	I
SiH_4	Mg_2Si	SiF_4	SiO_2	Si	$SiCl_4$	$H_2SiF_{6(p-p)}$	$SiO_2 \cdot xH_2O$	Na_2SiO_3

Уравнения реакций:



(в ходе этой реакции выделяется большое количество теплоты, поэтому OF_2 в условиях реакции образоваться не может, т. к. термически неустойчив)





(SiO_2 , H_2SiO_3 или H_4SiO_4 – неверно, т.к. в условиях реакции образуется смесь поликремниевых кислот)

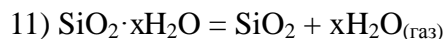
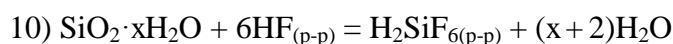
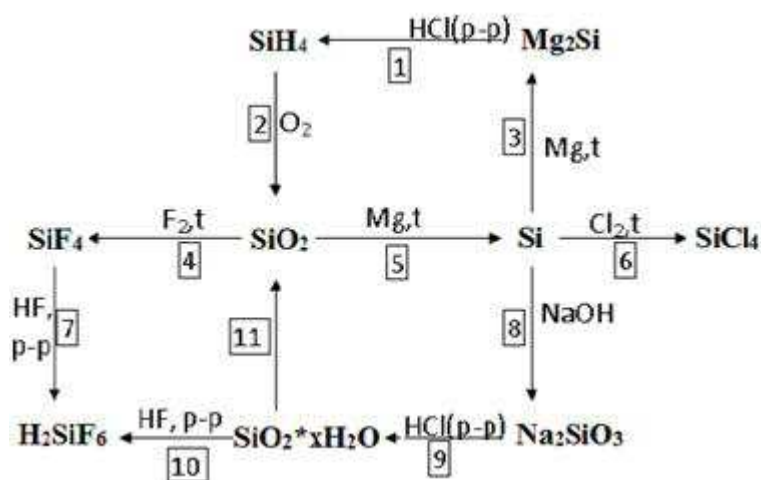


Схема превращений:



2. Минералы имеющие состав SiO_2 – кварц, кристобалит, стриховит, тридимит, коэсит, горный хрусталь и многие другие.

Система оценивания:

Уравнения реакций 1–11 по 1,5 балла,	16,5 баллов
Расчет молярной массы (А, С) по 1,5 балла	3 балла
Название минерала	0,5 балла
ИТОГО	20 баллов

Решение задачи 10-2 (авторы А. А. Дроздов, М. Н. Андреев)

1. По условию задачи соединение X_2 может быть оксидом металла X. Общая формула оксида металла XO_n , тогда справедливо соотношение

$$93,1/M(\text{X}) : 6,9/16 = 1 : n; \quad (1)$$

где $M(\text{X})$ – молярная масса металла и $n = 0,5; 1; 1,5; 2; \dots$ Преобразуя (1), получим

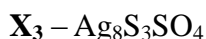
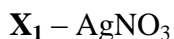
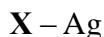
$$M(\text{X}) = 215,9 \cdot n \text{ и при } n = 0,5 \text{ получаем } M(\text{X}) = 107,9 \text{ г/моль, что соответствует молярной}$$

массе серебра.

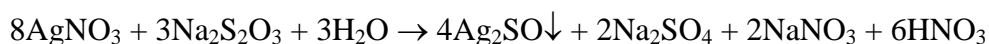
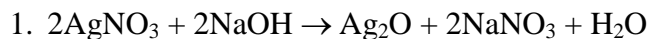


Нагревание солей серебра обычно приводит к восстановлению металла. Тогда $M(X_1) = M(Ag)/(1 - 0,365) = 170$ г/моль. Это соответствует молярной массе нитрата серебра, которое широко используется в аналитической химии.

Серый порошок, образующийся при нагревании X_3 на воздухе – это металлическое серебро. В 1,1 г X_3 содержится 0,9 г серебра. В расчете на 1 моль серебра молярная масса $X_3 = (108 \cdot 1,1)/0,9 = 132$ г/моль. Можно предположить, что X_3 состоит также из серы и кислорода. Тогда $132 = 108 + 32/2 + 16/2$, то есть простейшая формула $X_3 - AgS_{1/2}O_{1/2}$ или Ag_2SO . Это может соответствовать **смешанной соли двух анионов** – сульфида и сульфата (сульфита там быть не может, так как сульфиты разлагаются кислотами, а в реакции образования соли происходит выделение кислоты) состава $Ag_{2n}S_x(SO_4)_y$. Соответствие брутто-формуле Ag_2SO возможно при $n = 4, x = 3, y = 1$. $X_3 - Ag_8S_3SO_4$.



2. Уравнение реакций:



Система оценивания:

1. Определение X и X ₁ – по 2 балла	4 балла
2. За определение X ₂	2 балла
3. За определение простейшей формулы X ₃	2 балла
4. За 4 уравнения реакций – по 2 балла	8 баллов
5. За установление точного состава X ₃	3 балла
6. За отнесение X ₃ к смешанным солям	1 балл
	ИТОГО 20 баллов

Решение задачи 10-3 (авторы Апяри В. В., Архангельская О. В., Емельянов В. Е.)

По условию задачи в каждом из 3-х случаев происходит двукратное разбавление всех веществ в смеси.

Выход 1

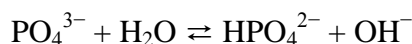
1.

моль/л	H ₃ PO ₄	+ 3KOH	= K ₃ PO ₄	+ 3H ₂ O
Было	0,05	0,15		
Прореаг.	0,05	0,15		
Ост., образ.	0	0	0,05	

2. Молярная концентрация K₃PO₄ равна 0,05 моль/л.

3. PO₄³⁻ – основание.

4. K₃PO₄ → 3K⁺ + PO₄³⁻



$$5. K_r = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_{\text{III}}} = \frac{10^{-14}}{4,79 \cdot 10^{-13}} = 0,0209$$

6. Из уравнения равновесия следует, что концентрации продуктов гидролиза равны между собой и равны концентрациям прогидролизованых ионов соли. Отсюда:

$$K_r = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_c - [\text{OH}^-]}$$

Пусть [OH⁻] = x, тогда:

$$0,0209(0,05 - x) = x^2;$$

$$x^2 + 0,0209x - 0,001045 = 0$$

$$x = 0,024 \quad (-0,044 \text{ не подходит})$$

$$\text{pOH} = -\lg 0,024 = 1,62,$$

$$\text{pH} = 14 - 1,62 = 12,38 \approx \mathbf{12,4}$$

*Принимается и решение без учета вклада прогидролизованых ионов соли.

Но поскольку здесь степень гидролиза h = [OH⁻]/C(K₃PO₄) = 0,024·100/0,05 = 48 %, за оценку значения pH в этом случае дается 0,5 балла.

$$K_r = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_c}$$

Пусть $[\text{OH}^-] = x$, тогда:

$$0,0209 \cdot 0,05 = x^2$$

$$x = 0,032$$

$$\text{pOH} = -\lg 0,032 = 1,49,$$

$$\text{pH} = 14 - 1,49 = 12,49 \approx \mathbf{12,5}$$

Выход 2

1.

моль/л	H_3PO_4	+	KOH	=	KH_2PO_4	+	H_2O
Было	0,05		0,07				
Прореаг.	0,05		0,05				
Ост., образ.	–		0,02		0,05		

ДАЛЕЕ

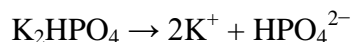
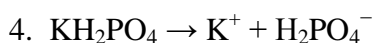
моль/л	KH_2PO_4	+	KOH	=	K_2HPO_4	+	H_2O
Было	0,05		0,02				
Прореаг.	0,02		0,02				
Ост., образ.	0,03		–		0,02		

Или суммарное уравнение:

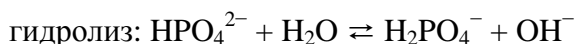
моль/л	$5\text{H}_3\text{PO}_4$	+	7KOH	=	$3\text{KH}_2\text{PO}_4$	+	$2\text{K}_2\text{HPO}_4$	+	$7\text{H}_2\text{O}$
Было	0,05		0,07						
Прореаг.	0,05		0,07						
Ост., образ.	–		–		0,03		0,02		

2. Молярная концентрация K_2HPO_4 равна 0,02 моль/л. Молярная концентрация KH_2PO_4 равна 0,03 моль/л.

3. Буферная система. В этой системе K_2HPO_4 (HPO_4^{2-}) играет роль сопряженного основания, а KH_2PO_4 (H_2PO_4^-) – роль сопряженной кислоты.



Равновесие, связывающее кислоту H_2PO_4^- с сопряженным с ней основанием HPO_4^{2-} в водном растворе, может быть записано и как диссоциация, и как гидролиз:



* Принимается запись любого из этих равновесий

$$5. K_{\text{дл}} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}, K_{\text{г}} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

* Принимается запись любой из этих констант (т. е. расчет можно вести по любому из 2-х

равновесий и, соответственно, констант.

6. Равновесная концентрация дигидрофосфат-ионов равна $C_M(\text{KH}_2\text{PO}_4)$ за вычетом концентрации протиссоциировавших ионов H_2PO_4^- , которая, в свою очередь, равна $[\text{H}^+]$, и плюс концентрация ионов H_2PO_4^- , которые образовались за счет гидролиза HPO_4^{2-} , равная $[\text{OH}^-]$. Аналогично, концентрация ионов HPO_4^{2-} увеличивается на величину, равную $[\text{H}^+]$, и уменьшается на величину, равную $[\text{OH}^-]$.

Константа равновесного процесса ($K_{\text{дп}} = 6,23 \cdot 10^{-8}$):

$$K_{\text{дп}} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{[\text{H}^+] \cdot (C_c + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-])}{C_k - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]} \approx \frac{[\text{H}^+] \cdot C_c}{C_k} \quad [\text{H}^+] = K_{\text{дп}} \frac{C_k}{C_c}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg K \frac{C_k}{C_c} = \text{pK} + \lg K \frac{C_c}{C_k}$$

Фактически, мы вывели уравнение Гендерсона, которое можно использовать напрямую, не затрачивая времени на его вывод.

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{дп}} + \lg \frac{C_c}{C_k} = -\lg 6,23 \cdot 10^{-8} + \lg \frac{0,02}{0,03} = 7,205 - 0,176 = 7,0$$

Если расчет вести по уравнению гидролиза, то сначала надо рассчитать K_r :

$$K_r = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = K_r = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_{\text{дп}}} = \frac{10^{-14}}{6,23 \cdot 10^{-8}} = 1,605 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{pOH} = \text{pK}_r + \lg \frac{C_k}{C_c} = 6,79 + \lg \frac{0,03}{0,02} = 6,79 + 0,176 = 6,97 \quad \text{pH} = 14 - 6,97 = 7,03 \approx 7,0$$

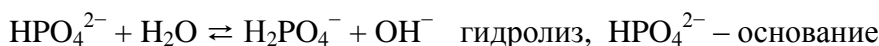
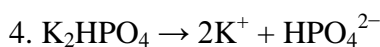
Выход 3

1.

моль/л	H_3PO_4	+	2KOH	=	K_2HPO_4	+	$2\text{H}_2\text{O}$
Было	0,05		0,1				
Прореаг.	0,05		0,1				
Ост., образ.	–		–		0,05		

2. Молярная концентрация K_2HPO_4 равна 0,05 моль/л.

3. K_2HPO_4 является, согласно протолитической теории, амфолитом, т. е. анион этой соли может проявлять свойства кислоты (отдавая протон) и свойства основания (принимая протон):



$$5. K_{\text{дIII}} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4,79 \cdot 10^{-13}, K_r = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{\text{дII}}} = \frac{10^{-14}}{6,23 \cdot 10^{-8}} = 1,6 \cdot 10^{-7}$$

6. $K_r \gg K_{\text{дIII}}$ (более чем на 5 порядков), значит мы можем рассчитывать рН по равновесию гидролиза.

$$K_r = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_c - [\text{OH}^-]}$$

Пусть $[\text{OH}^-] = x$, тогда:

$$1,6 \cdot 10^{-7} \cdot 0,05 - 1,6 \cdot 10^{-7} x = x^2$$

$$x^2 + 1,6 \cdot 10^{-7} x - 8 \cdot 10^{-9} = 0$$

$$x = 8,94 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = -\lg x = 4,05; \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 9,95 \approx \mathbf{10,0}$$

*Можно считать и по упрощенной формуле:

$$K_r = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_c}$$

$$\text{Тогда } [\text{OH}^-] = \sqrt{K_r \cdot C_c} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-7} \cdot 0,05} = 8,9 \cdot 10^{-5}, \text{pOH} = 4,05, \text{pH} = 9,95 \approx \mathbf{10,0}$$

Система оценивания:

№	Что оценивается	Выход 1	Выход 2	Выход 3
		баллы		
1	Уравнение(я) реакции(й)	0,5	1	0,5
2	Продукт(ы) и концентрации продукта(ов)	0,5	1	0,5
3	Тип системы	1	1	1,5
4	Уравнение(я) диссоциации	0,5	1	0,5
	Уравнение(я) равновесия	0,5	1	1
5	Выражение(я) для констант(ы) равновесия	0,5	1	1
	Сравнение констант и вывод			1
6	Оценка значения рН до десятых долей логарифм.ед.	1,5*	1,5	1,5
ИТОГО		20 баллов		

*Если решение без учета вклада прогидролизовавшихся ионов соли, то за оценку значения рН дается 0,5 балла.

Решение задачи 10-4 (автор С. Г. Бахтин)

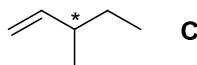
1. Для упрощения расчета составим таблицу, обозначив как a – общий объем алкенов в исходной смеси:

V, л	C_nH_{2n}	+	H_2	\rightarrow	C_nH_{2n+2}
Было	a		$7,17 - a$		0
Вступило в реакцию	$0,75a$		$0,75a$		$0,75a$
После реакции	$0,25a$		$7,17 - 1,75a$		$0,75a$

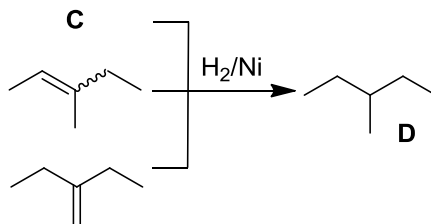
Конечный объем смеси = $0,25a + (7,17 - 1,75a) + 0,75a = 5,15$. Тогда $a = 2,693$ л $\approx 2,7$ л.

2. $M(C_nH_{2n}) = 10,1 / (2,7 / 22,4) = 84$, то есть молекулярная формула C_6H_{12} .

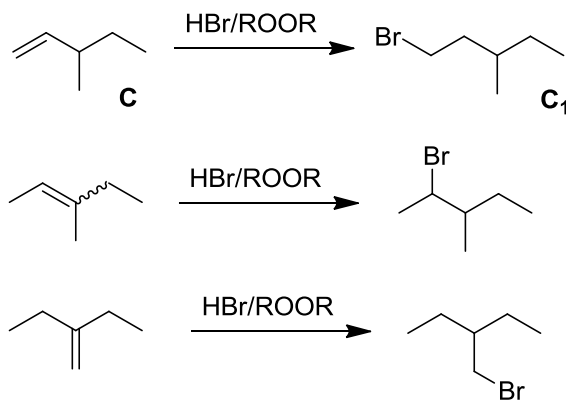
3. Молекулы **C** содержат асимметрический атом углерода, то есть атом с четырьмя разными заместителями. Для алкенов C_6H_{12} это возможно лишь для 3-метилпентена-1:



При гидрировании **C** превращается в 3-метилпентан. Существует еще только 2 структурно изомерных алкена, также образующих этот продукт в ходе гидрирования:

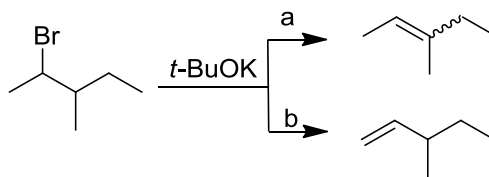


На основании результата взаимодействия алкенов с HBr невозможно различить **A** и **B**, поскольку, согласно условию, основным продуктом в реакциях всех трех углеводородов является бромид **E**. Однако взаимодействие с HBr в присутствии перекиси ($ROOR$) протекает против правила Марковникова и приводит к образованию разных продуктов:

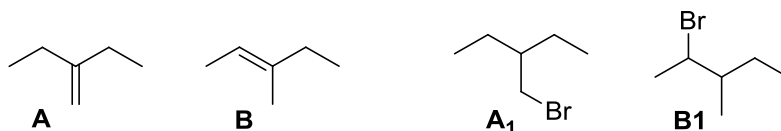


Бромид **C1** под действием основания отщепляет HBr , превращаясь обратно в **C**. Точно так же, в третьем варианте отщепление HBr возможно единственным способом с образованием

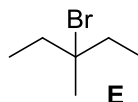
исходного алкена. Следовательно, это соединение **A1**. Элиминирование HBr возможно двумя путями только для продукта второй реакции:



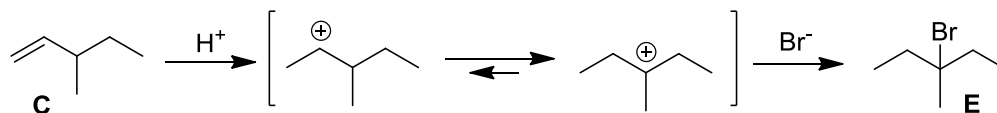
Путь *a* – это обычное элиминирование по правилу Зайцева. Он приводит к образованию исходного алкена. Путь *b* – элиминирование «по Гофману». Протекание элиминирования по этому пути объясняется тем, что *tert*-бутилат калия – объемное основание. Поэтому атака на более стерически доступный атом водорода CH_3 группы протекает быстрее, чем атака на менее доступный водород группы CH . Итак, структуры соединений:



Основной продукт взаимодействия **A**, **B** и **C** с HBr имеет структуру:



Это результат обычного электрофильного присоединения HBr к **A** или **B** по правилу Марковникова. Из **C** соединение **E** получается в результате перегруппировки первоначально образующегося вторичного карбокатиона в более устойчивый третичный:



4. Геометрические изомеры возможны для **B**:

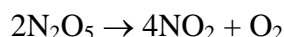


Система оценивания:

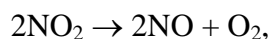
1	Расчет объема алкенов	2 балла
2	Установление молекулярной формулы алкенов	2 балла
3	Структурные формулы соединений A–E – по 2 балла. Структурные формулы соединений A₁–C₁ – по 1 баллу	13 баллов
4	Правильное указание соединения B – 1 балл. Два изомера с правильным названием – по 1 баллу за каждый (если есть изомеры, но нет названия с использованием E/Z-номенклатуры, то по 0,5 балла)	3 балла
ИТОГО		20 баллов

Решение задачи 10-5 (Ерёмин В. В., Лисицын А. З.)

1. При полном разложении 21,6 г (0,2 моль) N₂O₅:



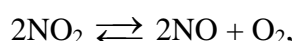
образуется 0,4 моль NO₂ и 0,1 моль O₂, всего в смеси стало 0,7 моль газов (включая исходные 0,2 моль O₂). Даже если бы весь NO₂ затем разложился на NO и O₂:



то общее количество газов составило бы 0,9 моль, на самом деле – меньше, так как NO₂ разлагается обратимо.

По условию, количество газов после реакции увеличилось в 4 раза. Если бы N₂O₅ был газом, то в конечной смеси должно было бы содержаться 1,6 моль газов, что невозможно. Следовательно, исходный N₂O₅ был твёрдым.

2. В конечной равновесной смеси содержится $0,2 \cdot 4 = 0,8$ моль газов. Пусть x моль NO₂ разложилось:



тогда состав равновесной смеси – следующий: $(0,4 - x)$ моль NO₂, x моль NO и $(0,3 + x/2)$ моль O₂.

$$(0,4 - x) + x + 0,3 + x/2 = 0,8.$$

$x = 0,2$. Состав смеси: 0,2 моль NO₂ (25 %), 0,2 моль NO (25 %), 0,4 моль O₂ (50 %).

Средняя молярная масса смеси:

$$M_{\text{ср}} = 0,25 \cdot 46 + 0,25 \cdot 30 + 0,5 \cdot 32 = 35 \text{ г/моль.}$$

Плотность смеси по водороду: $D_{\text{H}_2} = 35/2 = 17,5$.

3. При увеличении исходного количества N₂O₅ в конечной равновесной смеси станет больше вещества, однако константа равновесия разложения NO₂ не изменится. Поскольку объём сосуда в обоих случаях одинаковый, константу равновесия можно выразить не через равновесные концентрации, а через равновесные моли. В первом опыте:

$$K = \frac{v(\text{NO})^2 v(\text{O}_2)}{v(\text{NO}_2)^2} = \frac{0.2^2 \cdot 0.4}{0.2^2} = 0.4.$$

Пусть исходное количество N_2O_5 во втором опыте было a моль, тогда после его полного разложения в сосуде содержалось $2a$ моль NO_2 и $(a/2 + 0,2)$ моль O_2 . Затем $2a \cdot 0,4 = 0,8a$ моль NO_2 разложилось на NO и O_2 и в равновесной смеси получилось: $1,2a$ моль NO_2 , $0,8a$ моль NO и $(0,5a + 0,2 + 0,4a) = (0,9a + 0,2)$ моль O_2 . Подставляем эти равновесные количества в константу равновесия:

$$K = \frac{v(\text{NO})^2 v(\text{O}_2)}{v(\text{NO}_2)^2} = \frac{(0.8a)^2 \cdot (0.9a + 0.2)}{(1.2a)^2} = 0.4.$$

$a = 0,778$ моль. В конечной смеси содержится $1,2 \cdot 0,778 = 0,933$ моль NO_2 , $0,8 \cdot 0,778 = 0,622$ моль NO и $0,9 \cdot 0,778 + 0,2 = 0,9$ моль O_2 , всего – $2,455$ моль. Давление увеличилось по сравнению с первоначальным давлением O_2 в $2,455 / 0,2 = 12,3$ раза.

Ответы:

1. В твёрдом.
2. По 25 % NO и NO_2 , 50 % O_2 . Плотность по водороду – 17,5.
3. 0,778 моль N_2O_5 . В 12,3 раза.

Система оценивания:

1. Уравнение реакции разложения N_2O_5 – 1 балл

Расчет конечного количества молей в случае твердого и газообразного N_2O_5 – 2 балла,
определение агрегатного состояния – 2 балла.

Итого: 5 баллов.

2. Расчет конечного количества молей – 1 балл

Определение равновесного состава смеси в молях – 3 балла

Расчет мольных долей – 1 балл

Расчет выхода – 1 балл

Расчет плотности по водороду – 2 балла

Итого: 8 баллов.

3. Выражение для константы через моли или концентрации – 1 балл

Расчет численного значения константы в первом опыте – 1 балл

Определение равновесного состава через исходное количество N_2O_5 – 2 балла

Расчет исходного количества N_2O_5 через константу равновесия – 2 балла

Расчет отношения давлений – 1 балл

Итого: 7 баллов.

Всего 20 баллов

Одиннадцатый класс

Решение задачи 11-1 (авторы А. А. Дроздов, М. Н. Андреев)

1. Хлорид и карбонат элемента **Y** растворимы в воде, т. е. **Y** щелочной металл. К ответу можно придти аналитически, зная, что щелочной металл проявляет единственную положительную степень окисления. Таким образом, **A** отвечает соединению, в котором неметалл находится в отрицательной степени окисления. Массовая доля **Y** в **A**: $\omega(Y) = 100 - \omega(X) = 100 - 17,02 = 82,98 \%$.

Представив формулу соединения в виде M_nX , где n – валентность неметалла,

при $M = 7$ (Li) и $n = 1$; $X = (7 / 0,8298) - 7 = 1,43$ г/моль

$n = 2$; $X = ((7 \cdot 2) / 0,8298) - 7 \cdot 2 = 2,87$ г/моль

$n = 3$; $X = ((7 \cdot 3) / 0,8298) - 7 \cdot 3 = 4,31$ г/моль

при $M = 23$ (Na) и $n = 1$; $X = (23 / 0,8298) - 23 = 4,72$ г/моль

$n = 2$; $X = ((23 \cdot 2) / 0,8298) - 23 \cdot 2 = 9,44$ г/моль

$n = 3$; $X = ((23 \cdot 3) / 0,8298) - 23 \cdot 3 = 14,15$ г/моль

при $M = 39$ (K) и $n = 1$; $X = (39 / 0,8298) - 39 = 8,00$ г/моль

$n = 2$; $X = ((39 \cdot 2) / 0,8298) - 39 \cdot 2 = 16,00$ г/моль что соответствует двухвалентному кислороду.

$n = 3$; $X = (39 \cdot 3) / 0,8298 - 39 \cdot 3 = 24,00$ г/моль

перебором, получаем **X** – кислород, **M** – калий, $n = 2$.

Таким образом, **X** – кислород, **Y** – калий.

A – K_2O , **B** – K_2O_2 , **B** – KO_2 , **Г** – KO_3 .

По другому способу из данных задачи можно рассчитать индексы в формулах неизвестных соединений.

	$\omega(X)\%$	$\omega(Y)\%$	$\omega(X)/\omega(Y)$	$\omega(X)/\omega(Y)/0,205$	$\omega(Y)/\omega(X)$	$\omega(Y)/\omega(X)/0,813$	формула
A	17,02	82,98	0,205	1	4,875	6	Y_2X
Б	29,09	70,91	0,410	2	2,438	3	YX
B	45,07	54,93	0,820	4	1,219	1,5	YX_2
Г	55,17	44,83	1,231	6	0,813	1	YX_3

Общий состав соединений **A–Г** можно записать как Y_mX_n . Также можно предположить, что m и n относительно небольшие числа. Попробуем их определить. Сначала найдём массовую долю **Y**. Далее рассчитаем частные $\omega(X)/\omega(Y)$ и $\omega(Y)/\omega(X)$ и разделим их на наименьшее из них. Осталось только помножить и сократить 5 и 7 столбцы, чтобы получились разумные соотношения индексов. Разделим столбец 7 на 3 и получим числа (2, 1, 1/2, 1/3), а столбец 5 на 2 и получим (1/2, 1, 2, 3). То есть, например, в соединении **A**

$m/n = 2$, а $n/m = 1/2$ и $m = 2$, $n = 1$. Формула **A** – **Y₂X**

2. Реакции с водой:

- 1) $K_2O + H_2O = 2KOH$
- 2) $K_2O_2 + 2H_2O = 2KOH + H_2O_2$
- 3) $2KO_2 + 2H_2O = 2KOH + H_2O_2 + O_2$
- 4) $4KO_3 + 2H_2O = 4KOH + 5O_2$.
- 5) $2KO_2 + 2K_2O = 3K_2O_2$

3. Отличить **A** от **B** можно по окислению раствором **B** подкисленного раствора иодида калия (выделение иода) или по обесцвечиванию подкисленного раствора перманганата калия:

- 6а) $2KI + K_2O_2 + 2H_2SO_4 = I_2 + 2K_2SO_4 + 2H_2O$ или
 6б) $5K_2O_2 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 6K_2SO_4 + 5O_2 + 8H_2O + 2MnSO_4$

Система Оценивания:

Определение веществ, по 2 балла за каждое из 4 веществ	8 баллов
Уравнения реакций: по 2 балла (взаимодействие с водой и A + B)	10 баллов
Распознавание A и B	2 балла
ИТОГО	20 баллов

Решение задачи 11-2 (авторы Аняри В. В., Архангельская О. В., Емельянов В. Е.)

По условию задачи в каждом из 3-х случаев происходит трехкратное разбавление всех веществ в смеси.

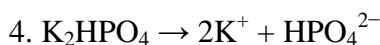
Выход 1

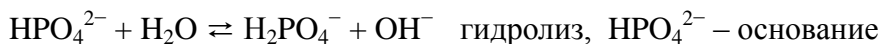
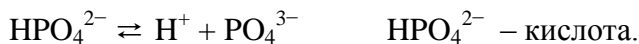
1.

моль/л	H_3PO_4	+	$2KOH$	=	K_2HPO_4	+	$2H_2O$
Было	0,1		0,2				
Прореаг.	0,1		0,2				
Ост., образ.	–		–		0,1		

2. Молярная концентрация K_2HPO_4 равна 0,1 моль/л.

3. K_2HPO_4 является, согласно протолитической теории, амфолитом, т. е. анион этой соли может проявлять свойства кислоты (отдавая протон) и свойства основания (принимая протон):





$$5. K_{\text{дш}} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4,79 \cdot 10^{-13}, K_r = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{\text{дш}}} = \frac{10^{-14}}{4,79 \cdot 10^{-13}} = 2,09 \cdot 10^{-2}$$

6. $K_r \gg K_{\text{дш}}$ (более чем на 6 порядков), значит мы можем рассчитывать pH по равновесию гидролиза.

$$K_r = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_c - [\text{OH}^-]}$$

Пусть $[\text{OH}^-] = x$, тогда:

$$2,09 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 - 2,09 \cdot 10^{-2}x = x^2$$

$$x^2 + 2,09 \cdot 10^{-2}x - 2,09 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$x = 1,26 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pOH} = -\lg x = 3,90; \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = \mathbf{10,1}$$

*Можно считать и по упрощенной формуле:

$$K_r = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_c}$$

$$\text{Тогда } [\text{OH}^-] = \sqrt{K_r \cdot C_c} = \sqrt{2,09 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1} = 1,26 \cdot 10^{-4}, \text{ pOH} = 3,9, \text{ pH} = \mathbf{10,1}$$

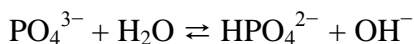
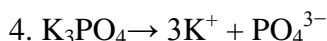
Выход 2

1.

Моль/л	H_3PO_4	+	3KOH	=	K_3PO_4	+	$3\text{H}_2\text{O}$
Было	0,1		0,3				
Прореаг.	0,1		0,3				
Ост., образ.	0		0		0,1		

2. Молярная концентрация K_3PO_4 равна 0,1 моль/л.

3. PO_4^{3-} – основание.



$$5. K_r = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_{\text{дш}}} = \frac{10^{-14}}{4,79 \cdot 10^{-13}} = 0,0209$$

6. Из уравнения равновесия следует, что концентрации продуктов гидролиза равны между собой и равны концентрациям прогидролизовавшихся ионов соли. Отсюда:

$$K_r = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_c - [\text{OH}^-]}$$

Пусть $[\text{OH}^-] = x$, тогда:

$$0,0209(0,1 - x) = x^2$$

$$x^2 + 0,0209x - 0,00209 = 0$$

$$x = 0,036 \quad (-0,057 \text{ не подходит})$$

$$\text{pOH} = -\lg 0,036 = 1,44, \quad \text{pH} = 14 - 1,44 = 12,56 \approx \mathbf{12,6}$$

*Принимается и решение без учета вклада прогидролизованавшихся ионов соли:

Но поскольку здесь степень гидролиза $h = [\text{OH}^-]/C(\text{K}_3\text{PO}_4) = 36\%$, за оценку значения pH в этом случае дается 0,5 балла.

$$K_r = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_c}$$

Пусть $[\text{OH}^-] = x$, тогда:

$$0,0209 \cdot 0,1 = x^2$$

$$x = \sqrt{0,00209} = 0,046$$

$$\text{pOH} = -\lg 0,046 = 1,34, \quad \text{pH} = 14 - 1,34 = 12,66 \approx \mathbf{12,7}$$

Выход 3

1.

моль/л	H_3PO_4	+	KOH	=	KH_2PO_4	+	H_2O
Было	0,1		0,16				
Прореаг.	0,1		0,1				
Ост., образ.	–		0,06		0,1		

ДАЛЕЕ

моль/л	KH_2PO_4	+	KOH	=	K_2HPO_4	+	H_2O
Было	0,1		0,06				
Прореаг.	0,06		0,06				
Ост., образ.	0,04		–		0,06		

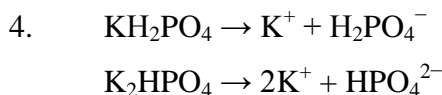
Или суммарное уравнение:

Моль/л	$5\text{H}_3\text{PO}_4$	+	8KOH	=	$2\text{KH}_2\text{PO}_4$	+	$3\text{K}_2\text{HPO}_4$	+	$8\text{H}_2\text{O}$
Было	0,1		0,16						
Прореаг.	0,1		0,16						
Ост., образ.	–		–		0,04		0,06		

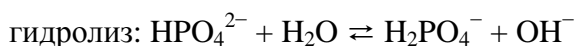
2. Молярная концентрация K_2HPO_4 равна 0,06 моль/л. Молярная концентрация KH_2PO_4 равна

0,04 моль/л.

3. Буферная система. В этой системе K_2HPO_4 (HPO_4^{2-}) играет роль сопряженного основания, а KH_2PO_4 ($H_2PO_4^-$) – роль сопряженной кислоты



Равновесие, связывающее кислоту $H_2PO_4^-$ с сопряженным с ней основанием HPO_4^{2-} в водном растворе, может быть записано и как диссоциация, и как гидролиз:



* Принимается запись любого из этих равновесий

5. $K_{дII} = \frac{[HPO_4^{2-}][H^+]}{[H_2PO_4^-]}$, $K_r = \frac{[H_2PO_4^-][OH^-]}{[HPO_4^{2-}]}$

* Принимается запись любой из этих констант (т. е. расчет можно вести по любому из 2-х равновесий и, соответственно, констант).

6. Равновесная концентрация дигидрофосфат-ионов равна $C_M(KH_2PO_4)$ за вычетом концентрации протиссоциировавших ионов $H_2PO_4^-$, которая, в свою очередь, равна $[H^+]$, и плюс концентрация ионов $H_2PO_4^-$, которые образовались за счет гидролиза HPO_4^{2-} , равная $[OH^-]$. Аналогично, концентрация ионов HPO_4^{2-} увеличивается на величину, равную $[H^+]$, и уменьшается на величину, равную $[OH^-]$.

Константа равновесного процесса ($K_{дII} = 6,23 \cdot 10^{-8}$):

$$K_{дII} = \frac{[HPO_4^{2-}][H^+]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{[H^+] \cdot (C_c + [H^+] - [OH^-])}{C_k - [H^+] + [OH^-]} \approx \frac{[H^+] \cdot C_c}{C_k} \quad [H^+] = K_{дII} \frac{C_k}{C_c}$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg K \frac{C_k}{C_c} = pK + \lg K \frac{C_c}{C_k}$$

Фактически, мы вывели уравнение Гендерсона, которое можно использовать напрямую, не затрачивая времени на его вывод.

$$pH = pK_{дII} + \lg \frac{C_c}{C_k} = -\lg 6,23 \cdot 10^{-8} + \lg \frac{0,06}{0,04} = 7,205 + 0,176 = 7,4$$

$$K_r = \frac{[H_2PO_4^-][OH^-]}{[HPO_4^{2-}]} = K_r = \frac{[H_2PO_4^-][OH^-][H^+]}{[HPO_4^{2-}][H^+]} = \frac{K_w}{K_{дII}} = \frac{10^{-14}}{6,23 \cdot 10^{-8}} = 1,605 \cdot 10^{-7}$$

$$pOH = pK_r + \lg \frac{C_k}{C_c} = 6,79 + \lg \frac{0,04}{0,06} = 6,79 - 0,176 = 6,614$$

$$pH = 14 - 6,614 = 7,39 \approx 7,4$$

Система оценивания :

№	Что оценивается	Выход 1	Выход 2	Выход 3
		баллы		
1	Уравнение(я) реакции(й)	0,5	0,5	1
2	Продукт(ы) и концентрации продукта(ов)	0,5	0,5	1
3	Тип системы	1,5	1	1
4	Уравнение(я) диссоциации	0,5	0,5	1
	Уравнение(я) равновесия	1	0,5	1
5	Выражение(я) для констант(ы) равновесия	1	0,5	1
	Сравнение констант и вывод	1		
6	Оценка значения pH до десятых долей логарифм.ед.	1,5	1,5*	1,5
ИТОГО		20 баллов		

*Если решение без учета вклада прогидролизовавшихся ионов соли, то за оценку значения pH дается 0,5 балла.

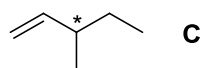
Решение задачи 11-3 (автор С. Г. Бахтин)

- Для упрощения расчета составим таблицу, обозначив как a – общий объем алкенов в исходной смеси:

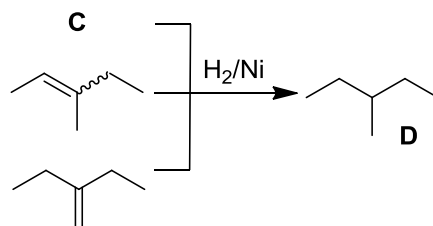
V, л	C_nH_{2n}	+	H_2	\rightarrow	C_nH_{2n+2}
Было	a		$7,17 - a$		0
Вступило в реакцию	$0,75a$		$0,75a$		$0,75a$
После реакции	$0,25a$		$7,17 - 1,75a$		$0,75a$

Конечный объем смеси = $0,25a + (7,17 - 1,75a) + 0,75a = 5,15$. Тогда $a = 2,693$ л $\approx 2,7$ л.

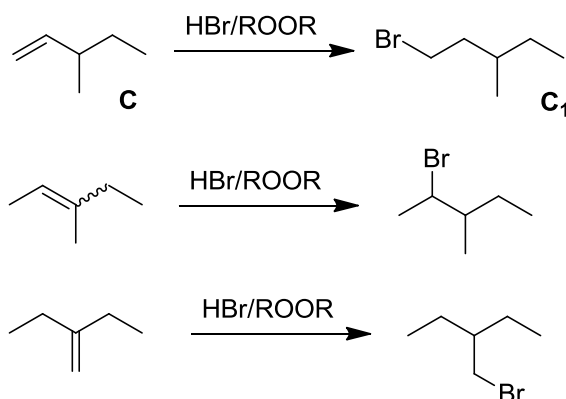
- $M(C_nH_{2n}) = 10,1 / (2,7 / 22,4) = 84$, то есть молекулярная формула C_6H_{12} .
- Молекулы **C** содержат асимметрический атом углерода, то есть атом с четырьмя разными заместителями. Для алкенов C_6H_{12} это возможно лишь для 3-метилпентена-1:



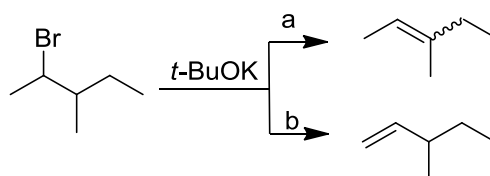
При гидрировании **C** превращается в 3-метилпентан. Существует еще только 2 структурно изомерных алкена, также образующих этот продукт в ходе гидрирования:



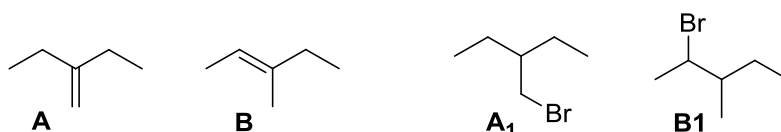
На основании результата взаимодействия алкенов с HBr невозможно различить **A** и **B**, поскольку, согласно условию, основным продуктом в реакциях всех трех углеводородов является бромид **E**. Однако взаимодействие с HBr в присутствии перекиси (ROOR) протекает против правила Марковникова и приводит к образованию разных продуктов:



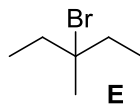
Бромид **C1** под действием основания отщепляет HBr , превращаясь обратно в **C**. Точно так же, в третьем варианте отщепление HBr возможно единственным способом с образованием исходного алкена. Следовательно, это соединение **A1**. Элиминирование HBr возможно двумя путями только для продукта второй реакции:



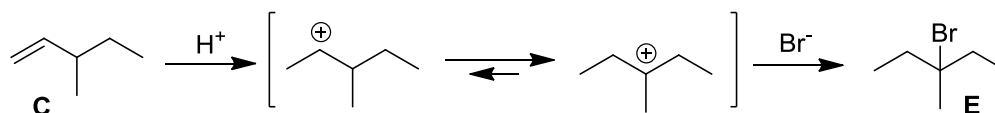
Путь *a* – это обычное элиминирование по правилу Зайцева. Он приводит к образованию исходного алкена. Путь *b* – элиминирование «по Гофману». Протекание элиминирования по этому пути объясняется тем, что *tert*-бутилат калия – объемное основание. Поэтому атака на более стерически доступный атом водорода CH_3 группы протекает быстрее, чем атака на менее доступный водород группы CH . Итак, структуры соединений:



Основной продукт взаимодействия **A**, **B** и **C** с HBr имеет структуру:



Это результат обычного электрофильного присоединения HBr к **A** или **B** по правилу Марковникова. Из **C** соединение **E** получается в результате перегруппировки первоначально образующегося вторичного карбокатиона в более устойчивый третичный:



4. Геометрические изомеры возможны для **B**:



Система Оценки:

- | | | |
|---|---|-----------|
| 1 | Расчет объема алкенов | 2 балла |
| 2 | Установление молекулярной формулы алкенов | 2 балла |
| 3 | Структурные формулы соединений A–E – по 2 балла. Структурные формулы соединений A₁–C₁ – по 1 баллу | 13 баллов |
| 4 | Правильное указание соединения B – 1 балл. Два изомера с правильным названием – по 1 баллу за каждый (если есть изомеры, но нет названия с использованием E/Z-номенклатуры, то по 0,5 балла) | 3 балла |

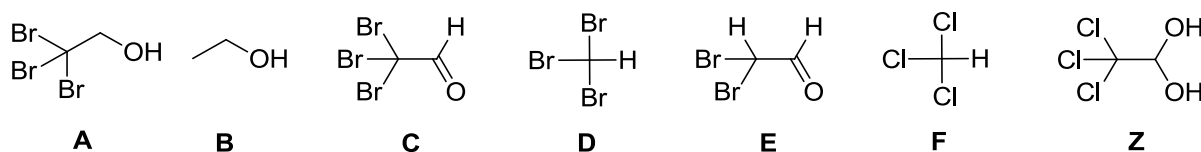
ИТОГО 20 баллов

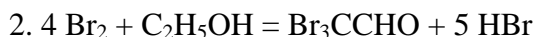
Решение задачи 11-4 (автор И. В. Трушков):

1. Есть несколько простых веществ, состоящих из двухатомных молекул: H₂, N₂, O₂ и галогены. Поскольку при нагревании водного раствора **A** отщепляется HX, а **F** по структуре аналогичен **D**, можно сделать вывод, что **X** и **Y** – галогены. Тогда формулу **A** мы можем написать в общем виде RnX_{n+1}, а формулу **E** – RnX_n. Из массовой доли X в соединениях **A** и **E** можно выразить атомную массу галогена X (M_X) через массу остальных атомов в молекуле **E**: (M_R) и в **A** (M_{R+1}): $0,792 = nM_X / (nM_X + M_R)$ и $0,848 = (n + 1)M_X / \{(n + 1)M_X + M_R + 1\}$. Отсюда $M_X = 1,77M_R + 5,58$. Для X = Cl (M_X = 35,5) M_R = 16,9 (≈ 17), что не имеет физического смысла, учитывая, что **A** и **E** должны содержать атом(ы) углерода. Для X = F и I решения тоже нет. Однако для X = Br получаем разумный ответ M_R = 42 (тогда n = 2 и M_E = 202). Это не может быть C₃H₆, поскольку соединение C₃H₆Br₂ не может образоваться в результате

отщепления молекулы HBr от **A**. Значит, формула остатка R : $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$. Итак, $\text{X} = \text{Br}$, **E** имеет формулу $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}$, а **A** – $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_3\text{O}$. Продолжая расчёты, можно определить, что соединение **D** имеет формулу CHBr_3 . Оно образуется в результате так называемой галоформной реакции, в которую вступают обычно метилкетоны, под действием галогена и щелочи превращающиеся в (тригалогенометил)кетоны, которые при атаке гидроксид-иона расщепляются с образованием $\text{HC}\text{H}\text{al}_3$ и аниона кислоты. (Хотя реакция эта неизвестна большинству школьников, вывод о структуре вещества **D** однозначно следует из массовой доли брома). Тогда в соединении **E** также присутствует группа CBr_3 (тем более, наличие при одном атоме углерода атома брома и группы OH невозможно из-за отщепления HBr даже при пониженных температурах). Следовательно, **A** – 2,2,2-трибромэтанол, $\text{Br}_3\text{CCH}_2\text{OH}$, а **E** – 2,2-дибромуксусный альдегид, $\text{Br}_2\text{C}\text{HCHO}$ (продукт изомеризации нестабильного енола $\text{Br}_2\text{C}=\text{CHOH}$). Соединение **B** – этанол или уксусный альдегид. Однако в качестве растворителя используется только спирт, т. е. **B** – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. **A** образуется при восстановлении **C**. С учетом содержания брома в **C** можно определить его молекулярную формулу как $\text{C}_2\text{HBr}_3\text{O}$, то есть Br_3CCHO – трибромуксусный альдегид, или бромаль. Поскольку **F** имеет структуру, аналогичную структуре **D**, можно сделать вывод, что это другой галоформ, CHY_3 . Из содержания в нём галогена следует, что $\text{Y} = \text{Cl}$, а $\text{Y}_2 = \text{Cl}_2$. Можно также предположить, что **Z**, по аналогии с **C**, содержит группу CCl_3 , однако содержание хлора не согласуется с формулой Cl_3CCHO , а требует $M_z \approx 165,5$, то есть отличается на 18, что равно массе молекулы воды. Единственный способ добавить молекулу воду – присоединение ее по связи $\text{C}=\text{O}$ с образованием $\text{Cl}_3\text{CCH}(\text{OH})_2$. Такую молекулу называют хлоральгидрат. Она устойчива, несмотря на то что, согласно правилу Эльтекова–Эрленмейера, соединения с двумя группами OH у одного атома углерода не должны быть устойчивы. Отличие хлорала в том, что три электроноакцепторных атома хлора создают на атоме углерода группы Cl_3C значительный положительный заряд, что дестабилизирует молекулу Cl_3CCHO , в которой на карбонильном атоме углерода также имеется значительный положительный заряд. Поскольку в гидрате положительный заряд на «карбонильном» атоме меньше, дестабилизация такого гидрата меньше, что и обеспечивает стабильность хлоральгидрата, много лет использовавшегося в качестве снотворного. (Обоснование решения может быть построено и на других аргументах; принимается любое разумное обоснование)

Структурные формулы:



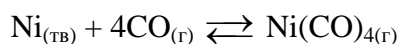


Система оценивания :

- | | | |
|---|---|------------------|
| 1 | Структурные формулы A–F, Z и элементы X и Y – по 2 балла | 18 баллов |
| | (В случае отсутствия разумного обоснования правильные структуры оцениваются в 1 балл) | |
| 2 | Уравнение реакции | 2 балла |
| | | ИТОГО: 20 баллов |

Решение задачи 11-5 (автор Ерёмин В. В.)

1. При нагревании образуется тетракарбонил никеля:



Количества веществ до и после реакции:

$$v_0(\text{CO}) = PV / RT = 200 \cdot 20,2 / (8,314 \cdot 303) = 1,6 \text{ моль,}$$

$$v(\text{CO}) + v(\text{Ni}(\text{CO})_4) = 100 \cdot 20,2 / (8,314 \cdot 378) = 0,64 \text{ моль}$$

Пусть в реакцию вступило x моль Ni , израсходовалось $4x$ моль CO , образовалось x моль $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

$$1,6 - 4x + x = 0,64$$

$x = 0,32$. В равновесной смеси содержится $(1,6 - 4 \cdot 0,32) = 0,32$ моль CO и $0,32$ моль $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Давления обоих газов равны и составляют половину от общего давления, т. е. по $0,5$ бар.

2. Смесь эквимольная, поэтому её молярная масса равна среднему арифметическому от молярных масс компонентов:

$$M_{\text{ср}} = (28 + 171) / 2 = 99,5 \text{ г/моль,}$$

$$D_{\text{возд}} = 99,5 / 29 = 3,55$$

3. а) В константу равновесия входят только давления газообразных веществ:

$$K_p = \frac{p(\text{Ni}(\text{CO})_4)}{p(\text{CO})^4} = \frac{0,5}{0,5^4} = 8,0$$

или их концентрации:

$$[\text{Ni}(\text{CO})_4] = v / V = 0,32 / 20,2 = 0,016 \text{ моль/л,}$$

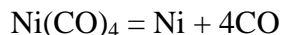
$$[\text{CO}] = [\text{Ni}(\text{CO})_4] = 0,016 \text{ моль/л,}$$

$$K_c = \frac{[\text{Ni}(\text{CO})_4]}{[\text{CO}]^4} = \frac{0,016}{0,016^4} = 2,5 \cdot 10^5$$

Константа равновесия не изменится при начальном давлении $10,0$ бар, но будет другой при

температуре 90 °С.

4. При температуре 250 °С тетракарбонил никеля полностью разлагается:



$$\nu(\text{Ni}) = \nu(\text{Ni}(\text{CO})_4) = 0,32 \text{ моль.}$$

$$m(\text{Ni}) = 0,32 \cdot 59 = 18,9 \text{ г.}$$

5. Самый трудный вопрос. Если в гетерогенной реакции твёрдое вещество участвует в виде раствора, то его молярная доля входит в константу равновесия:

$$K_p = \frac{p(\text{Ni}(\text{CO})_4)}{x(\text{Ni}) p(\text{CO})^4} = 8,0$$

Поскольку $x(\text{Ni}) < 1$, то $p(\text{Ni}(\text{CO})_4) / p(\text{CO})^4 < 8$. Это означает, что выход реакции образования $\text{Ni}(\text{CO})_4$ будет меньше, чем с чистым никелем, поэтому конечное давление будет выше, чем 1,0 бар.

Этот же ответ можно дать и без константы равновесия, на основании принципа Ле Шателье. Рассмотрим равновесие с чистым никелем: $\text{Ni}_{(\text{тв})} + 4\text{CO}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CO})_{4(\text{г})}$. Если уменьшить долю никеля, то это будет способствовать смещению равновесия влево, т. е. меньшей степени протекания реакции.

Ответы.

1. CO и $\text{Ni}(\text{CO})_4$ – по 0,5 бар.
2. $D_{\text{возд}} = 3,55$.
3. $K_p = 8,0$ ($K_c = 2,5 \cdot 10^4$). а) Не изменится. б) Изменится.
4. 18,9 г.
5. Общее равновесное давление будет больше 1,0 бар.

Система оценивания:

1. Уравнение реакции – 1 балл
Расчёт равновесных давлений – по 2 балла каждое
(если проведён расчёт только количеств вещества – то по 1 баллу каждое)

Итого: 5 баллов.

2. Молярная масса смеси – 2 балла
Плотность по воздуху – 1 балл

Итого: 3 балла.

3. Выражение для константы через давления или концентрации – 2 балла

Значение константы равновесия – 1 балл

(0,5 балла – если давление выражено не в барах или моль/л, а в любых других единицах).

Если для константы равновесия дано не только значение, но и размерность – оценка не снижается.

Зависимость константы от давления – 1 балл

Зависимость константы от температуры – 1 балл

Итого: 5 баллов.

4. Уравнение разложения – 1 балл

Правильный расчёт по уравнению реакции (даже с неправильным исходным количеством $\text{Ni}(\text{CO})_4$) – 2 балла

Итого: 3 балла.

5. Правильный ответ с любыми разумными аргументами – **4 балла.**

Всего 20 баллов

Девятый класс

РЕШЕНИЕ

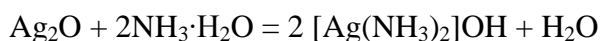
(автор: Саморукова О. Л.)

Определение склянок с кислотой и щёлочью

Переносим несколько капель раствора из склянки с определяемым реактивом в чистую пробирку и добавляем к нему по каплям раствор AgNO_3 , при этом наблюдается выпадение осадка. Если выпавший осадок бурого цвета, то это означает, что в склянке находится NaOH , если белый или сероватый, – то H_2SO_4 . При этом протекают реакции:



Осадок $\text{Ag}_2\text{O}\downarrow$ растворяется в избытке аммиака.



$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_2\text{SO}_4\downarrow + 2\text{HNO}_3$ (осадок растворяется в горячей воде и избытке аммиака)

Определение состава смесей

Так как вариантов смесей может быть очень много, то мы приведем реакции определения для каждой соли и рассмотрим варианты анализа некоторых смесей. Проведение любого анализа начинают с растворения вещества и определения катионов и анионов, которые могут быть потеряны в виде газа в процессе растворения и дальнейшей работы. В нашем случае это могут быть ионы NH_4^+ и CO_3^{2-} .

Начинаем работу с проверки на CO_3^{2-} . На предметное стекло помещаем небольшое количество предварительно перемешанной пробы и капаем H_2SO_4 . Если в анализируемом веществе есть ионы CO_3^{2-} , то проба начнет вспениваться, увеличиваться в объеме. Это значит, что выделяется газ $\text{CO}_2\uparrow$ (реакция 1, см. ниже). При растворении пробы в воде также будет происходить выделение газа. Значит, что в предварительных испытаниях мы обнаружили соль Na_2CO_3 . Все индивидуальные вещества, которые даны в задании растворяются в воде. Если карбоната в смеси нет, но есть $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, то при ее растворении без нагревания во всех случаях кроме смеси с $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в пробирке будет оставаться осадок галогенидов свинца – белый в случае PbCl_2 , который растворяется при нагревании пробирки на водяной бане и выпадает вновь при охлаждении раствора (реакция 2). Это позволяет обнаружить соль $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Если в анализируемой пробе есть KI , то после охлаждения раствора мы увидим образование жёлтых кристаллов PbI_2 (реакция 3), что также служит подтверждением присутствия в смеси соли $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Другие проверочные реакции для этой

соли будут рассмотрены ниже.

Чтобы не потерять ион NH_4^+ , проводим реакцию его определения. Берем чистую пробирку, переносим в нее небольшую часть растворенной пробы, добавляем в неё 10–15 капель раствора NaOH и накрываем предметным стеклом, к которому прикреплена влажная фенолфталеиновая бумага. Помещаем пробирку в водяную баню. Если в пробе есть ион аммония, то через несколько минут фенолфталеиновая бумага окрасится в малиновый цвет (*реакция 4*). Таким образом мы обнаружили соль NH_4Cl . Растворив пробу и проведя предварительные испытания, выполняем реакции, которые позволяют доказать присутствие других солей.

В качестве примера рассмотрим схему анализа некоторых смесей.

Пример 1. Смесь: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, NH_4Cl

Начинаем работу с тщательного перемешивания пробы, её растворения и выполнения предварительных испытаний. Проверяем пробу на присутствие карбонат-иона. Так как выделения газа не наблюдаем, то делаем вывод, что соль Na_2CO_3 отсутствует. В чистую пробирку отбираем часть пробы, добавляем воды, перемешиваем и наблюдаем частичное растворение пробы. Пробирку нагреваем на водяной бане и наблюдаем полное растворение пробы. При охлаждении раствора наблюдаем выпадение белого осадка (*реакция 2*). Это свидетельствует о присутствии в смеси соли $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Для подтверждения наших выводов отделяем раствор от осадка. К осадку добавляем немного воды, снова нагреваем и к горячему раствору добавляем по каплям H_2SO_4 . Наблюдаем выпадение осадка PbSO_4 (*реакция 5*), который растворяется в избытке щелочи (*реакция 6*) (BaSO_4 – не растворяется). Это ещё раз подтверждает присутствие в смеси соли $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и отсутствие $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Берем новую порцию раствора и открываем ион аммония как было описано в предварительных испытаниях (*реакция 4*). По покраснению фенолфталеиновой бумаги делаем вывод о присутствии в пробе иона аммония, а следовательно, и соли NH_4Cl .

Пример 2. Смесь: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, KI

Начинаем работу с тщательного перемешивания пробы, её растворения и выполнения предварительных испытаний. Проверяем пробу на присутствие карбонат-иона. Так как выделения газа не наблюдаем, то делаем вывод, что соль Na_2CO_3 отсутствует. В чистую пробирку отбираем часть пробы, добавляем воды, перемешиваем и наблюдаем полное растворение пробы. Часть растворенной пробы переносим в чистую пробирку и проверяем её на присутствие ионов аммония. Так как фенолфталеиновая бумага не покраснела, делаем

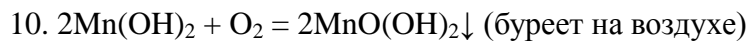
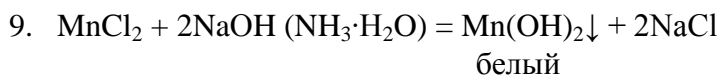
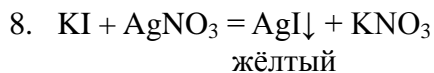
вывод об отсутствии ионов аммония. Переносим в чистую пробирку новую порцию пробы и добавляем по каплям раствор H_2SO_4 . Наблюдаем выпадение белого осадка (*реакция 7*), который не растворяется в избытке кислоты, растворе аммиака и щёлочи. Это может быть только осадок BaSO_4 . Значит мы открыли соль $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Теперь мы можем поступить двумя способами – это отделить осадок от раствора или взять новую порцию раствора пробы и добавить раствор AgNO_3 . Отделяем осадок, а к раствору добавляем AgNO_3 . Наблюдаем выделение осадка, который имеет жёлтую окраску (*реакция 8*). Жёлтый осадок – AgI . Таким образом мы открыли соль KI .

Пример 3. Смесь: Na_2CO_3 , MnCl_2

Начинаем работу с тщательного перемешивания пробы, её растворения и выполнения предварительных испытаний. Проверяем пробу на присутствие карбонат-иона. На предметное стекло помещаем часть пробы и добавляем несколько капель H_2SO_4 . Наблюдаем вспенивание пробы и выделение газа (*реакция 1*). Выделяется газ CO_2 . Это значит, что мы открыли соль Na_2CO_3 . В чистую пробирку отбираем часть пробы, добавляем воды, перемешиваем и наблюдаем образование белого осадка (*реакция 9*). Часть растворенной пробы переносим в чистую пробирку и проверяем её на присутствие ионов аммония. Фенолфталеиновая бумага не покраснела, поэтому делаем вывод, что ионы аммония отсутствуют. Через некоторое время замечаем, что образовавшийся осадок начинает буреть, а затем становится черным (*реакция 10*). Мы открыли соль MnCl_2 .

Проверочные реакции на соли

- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} (\text{MnCl}_2) = \text{PbCl}_2\downarrow + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$
белый
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KI} = \text{PbI}_2\downarrow + 2\text{KNO}_3$
жёлтый
- $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} = (\text{t}^\circ, \text{ф-ф}) \text{NH}_3\uparrow + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
(фенолфталеиновая бумага окрашивается в малиновый цвет)
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbSO}_4\downarrow + 2\text{HNO}_3$
- $\text{PbSO}_4 + 4\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4] + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{HNO}_3$
(осадок нерастворим в кислоте, щёлочи и растворе аммиака)



Система оценивания:

Открытие солей: 6 солей по 3 балла = 18 баллов

Определение склянок с кислотой

и щелочью: 2 склянки по 2 балла = 4 балла

Реакции обнаружения: 8 реакций по 1 баллу = 8 баллов

Итого: **30 баллов**

Рекомендуемые варианты смесей:

1 вариант	Pb(NO₃)₂, NH₄Cl	Ba(NO₃)₂, KI	Na₂CO₃, MnCl₂
2 вариант	Na₂CO₃, MnCl₂	Pb(NO₃)₂, NH₄Cl	Ba(NO₃)₂, KI
3 вариант	Ba(NO₃)₂, KI	Na₂CO₃, MnCl₂	Pb(NO₃)₂, NH₄Cl

Десятый класс

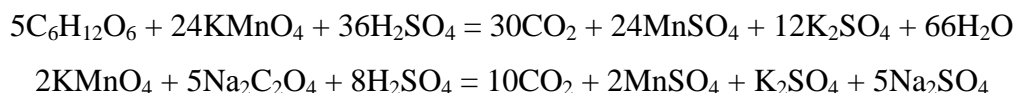
РЕШЕНИЕ

(авторы: Апяри В.В., Саморукова О.Л.)

1.

Пропуск №	Пропущенная формула
1	H ₂ SO ₄
2	KMnO ₄
3	Na ₂ C ₂ O ₄
4	KMnO ₄
	Окраска
5	Бесцветная
6	Розовая

2.



3. Для количественного окисления глюкозы до углекислого газа и воды необходим избыток перманганата калия и длительное время контакта с окислителем. Эти требования не выполняются в случае прямого титрования.

4. Расчет массы глюкозы осуществляется на основании соответствующего уравнения химической реакции.

Система оценивания:

1. Заполнение пропусков в методике: 6 пропусков по 2 балла = 12 баллов
2. Уравнения реакций: 2 уравнения по 2 балла = 4 балла
3. Ответ на вопрос: 2 балла
4. Правильность определения глюкозы:

Критерием оценки является величина абсолютной погрешности (Δm , г) между реальным значением массы глюкозы и величиной, полученной участником, в соответствии со следующей таблицей:

*ВсОШ по химии, III региональный этап
2014-2015 уч.год
Решение заданий экспериментального тура*

Δm , г	Баллы
$\leq 0,005$	12
0,005–0,007	11
0,007–0,010	10
0,010–0,015	8
0,015–0,030	6
$> 0,030$	4

Итого: 30 баллов

Одиннадцатый класс

РЕШЕНИЕ

(автор: Апяри В.В.)

Часть 1

1. Основной причиной невозможности приготовления раствора с точно известной концентрацией KMnO_4 по навеске вещества является его неустойчивость, обусловленная протеканием реакции разложения:

Твердый перманганат калия разлагается в соответствии с уравнением:



2. Перманганат калия реагирует с водой в соответствии с уравнением:



3. Этими реактивами являются H_2SO_4 и H_3PO_4 . Серная кислота обеспечивает кислотность среды, необходимую для количественного восстановления перманганат-ионов до ионов Mn^{2+} и предотвращения гидролиза образующихся в процессе титрования ионов Fe^{3+} ; фосфорную кислоту добавляют для связывания гидратированных ионов Fe^{3+} , придающих раствору бурый цвет, в бесцветный комплекс, что облегчает фиксацию конечной точки титрования и увеличивает точность определения.

Часть 2

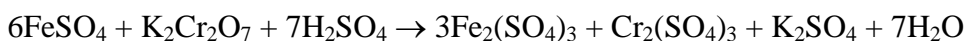
Данная задача может быть решена на основании сопоставления приведенных в методиках 1 и 2 формул. Поскольку концентрация железа (II) и в анализируемом растворе – есть величина постоянная, мы можем приравнять два этих выражения, обозначив за $V_1(\text{KMnO}_4)$ и $V_2(\text{KMnO}_4)$ – средние объемы титранта, пошедшего на титрование по методике 1 и 2, соответственно:

$$\frac{5c(\text{KMnO}_4)V_1(\text{KMnO}_4)}{V(\text{FeSO}_4)} = \frac{5c(\text{KMnO}_4)V_2(\text{KMnO}_4) + 6c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V(\text{FeSO}_4)}.$$

$$\text{Откуда } c(\text{KMnO}_4) = \frac{6c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{5(V_1(\text{KMnO}_4) - V_2(\text{KMnO}_4))}.$$

После нахождения концентрации титранта, рассчитываем концентрацию сульфата железа в анализируемом растворе по любой из формул, приведённых в методиках. Массу сульфата железа находим по формуле: $m(\text{FeSO}_4) = c(\text{FeSO}_4)V(\text{колбы})M(\text{FeSO}_4)$.

Уравнения окислительно-восстановительных реакций, протекающих в ходе определения:



Система оценивания:

Часть 1

1. Правильный ответ – 1 балл
Уравнение реакции – 1 балл
2. Уравнение реакции – 1 балл
3. Выбор реактивов – по 1 баллу каждый = 2 балла
Обоснование выбора реактивов – по 1 баллу каждое = 2 балла

Всего за часть 1 – 7 баллов

Часть 2

1. Правильность определения сульфата железа:

Критерием оценки является величина абсолютной погрешности (Δm , г) между реальным значением массы сульфата железа и величиной, полученной участником, в соответствии со следующей таблицей:

Δm , г	Баллы
$\leq 0,03$	21
0,03–0,05	20
0,05–0,07	18
0,07–0,10	16
0,10–0,15	12
$> 0,15$	8

2. Уравнения окислительно-восстановительных реакций – по 1 баллу каждое = 2 балла

Итого: 30 баллов