

Областное государственное бюджетное учреждение  
«Региональный центр развития образования»

**Задания и решения муниципального этапа  
ВСОШ 2020-2021 по химии**

*Методические указания по оценке выполнения заданий для жюри*

**Составители:**

**Прасолов П. В. – заместитель директора по УМР АНО ДО УЦ «ТриО»,  
Чумерин Д. С. – учитель химии МАОУ СОШ №64 г. Томска**

Томск  
2020

## **Пояснительная записка**

Муниципальный этап ВСОШ по химии проводится в 1 тур. Для четырёх возрастных параллелей (8-х, 9-х, 10-х, 11-х классов) подготовлены отдельные комплекты заданий. В комплект заданий каждой возрастной параллели входит 5 задач. Максимальная возможная оценка работы для возрастных параллелей 8-10 классов составляет 75 баллов, для 11-ых классов 85 баллов.

Для учащихся всех возрастных параллелей длительность олимпиады составляет 235 минут.

### **Общие подходы к проверке работ**

Перед началом проверки работ, проверяющим рекомендуется провести разбор заданий, обсудить возможные отклонения от решения, согласовать свои действия при оценке работ.

Работы учащихся каждой возрастной параллели проверяет группа экспертов из 3 человек. Первые 2 эксперта, не контактируя друг с другом, проверяют работы, выставляя оценки в баллах в соответствующих местах работы, используя ручки с разными цветами чернил. Каждый также выставляет итоговые оценки по каждой задаче.

Третий эксперт просматривает работу на предмет того, чтобы все пункты были учтены при проверке. Сверяет выставленные баллы и их сумму. В случае расхождения оценок, детально изучает работу, при необходимости обсуждает пункты, по которым были расхождения с первыми двумя экспертами. По результатам просмотра работы выставляет итоговые баллы по каждой задаче.

При проверке следует руководствоваться принципом объективности – одинаковые элементы ответов у всех участников должны оцениваться одинаковым количеством баллов.

Любые исправления, зачеркивания или небрежность написания не могут быть основанием для снижения оценки.

Использование участником оформления решения, отличающегося от того, который использует проверяющий, не может быть основанием для снижения оценки.

Если участник предлагает решение, отличающееся от предложенного в данных рекомендациях, но оно является верным, полным и обоснованным, то за него выставляется полный балл, предусмотренный системой оценивания. Некоторые примеры альтернативных подходов к решению указаны ниже, в конкретных задачах.

Допускается использование дробных коэффициентов в записи уравнений химических реакций, если иное не указано в решении задачи.

При отсутствии коэффициентов или их неправильной расстановке оценка за написание уравнений снижается на 50%, если иное не указано в решении задачи.

Допускается использовать метод ионно-электронного баланса.

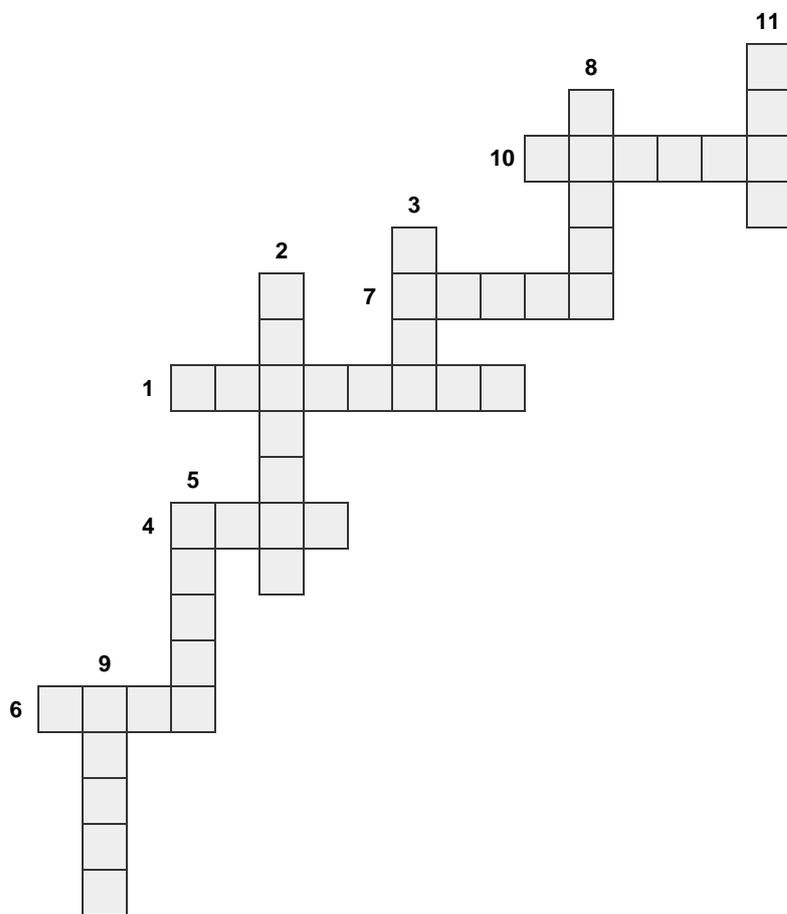
В случае если участник, проводя вычисления, допускает одну математическую ошибку на одном из этапов вычислений, и все остальные расчёты проводит верно (в нужные формулы подставлены нужные величины), то оценка за данный пункт задачи снижается на 50%. Если ошибка не математического характера, а именно «химическая», то пункт считается выполненным неверно.

При возникновении вопросов по проверке работ или содержанию заданий и решений можно обращаться к составителям.

Контакты для связи: [rvp11@tpu.ru](mailto:rvp11@tpu.ru)

## 8 класс

№1 Ниже представлен кроссворд про 11 химических элементов. Каждый из них по-своему «самый самый».



### По горизонтали.

- 1) Самый тугоплавкий из металлов.
- 4) Этот элемент имеет самое высокое содержание в атмосфере Земли.
- 6) Элемент с самым большим порядковым номером из встречающихся в природе в больших количествах, основа ядерной отрасли.
- 7) Элемент 2 периода с самым большим атомным радиусом.
- 10) Металл с самым большим объёмом годового мирового производства, основа всех сталей.

### По вертикали.

- 2) Элемент, которому соответствует простое вещество с высочайшей среди минералов твёрдостью.
- 3) Элемент 3 периода, проявляющий самую большую валентность.
- 5) Элемент 3 периода с самым маленьким атомным радиусом.
- 8) Металл, проявляющий в соединениях степень окисления (+1). Является первым элементом, открытым с помощью спектральных методов анализа.

9) Самый дорогой металл VIII группы.

11) Самый электроотрицательный элемент, которому соответствует простое вещество, реагирующее практически со всеми другими простыми веществами.

### Вопросы.

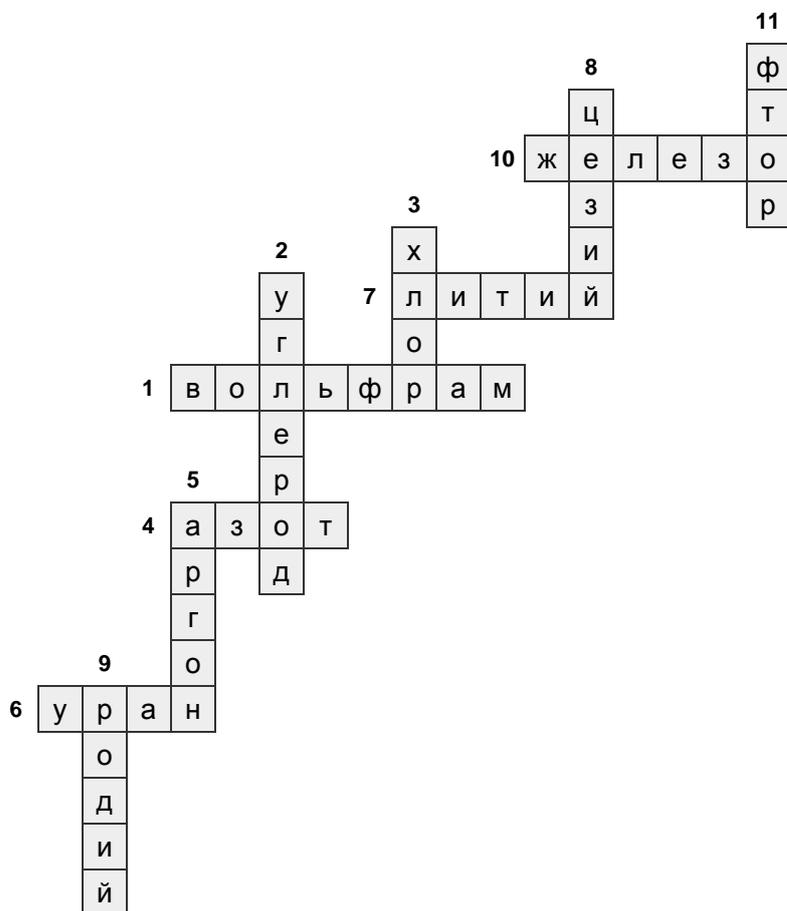
1) Решите кроссворд.

2) Среди угаданных элементов, найдите два, которые образуют между собой ионное соединение с наибольшей полярностью связи.

3) Несколько из зашифрованных элементов могут образовывать газообразные простые вещества, состоящие из двух атомов. Среди них выберите тот, у которого наибольшая длина связи в молекуле.

### Решение.

1)



2) Описанию задачи удовлетворяет соединение  $CsF$ .

3) Понятие длины связи может быть незнакомо ученикам 8 класса. Но очевидно, что наибольшей длине связи будет соответствовать наибольший атомный радиус. Двухатомные газообразные молекулы образуют хлор, азот и фтор. Из них самый большой атомный радиус у хлора.

### Система оценивания.

- 1) Каждый элемент по 1 баллу. Итого 11 баллов.
- 2) Выбор фторида цезия – 2 балла.
- 3) Выбор хлора – 2 балла.

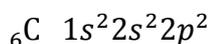
### Итого 15 баллов за задачу.

**№2** Моноксид углерода(II) или угарный газ – бесцветный газ ( $t_{пл.} = -205\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{кип.} = -192\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), не имеющий запаха и сильно ядовитый. Комплекс CO с гемоглобином примерно в 300 раз устойчивее аналогичного комплекса с  $\text{O}_2$ , из-за чего нарушается перенос кислорода красными кровяными тельцами и наступает «кислородное голодание» клеток.

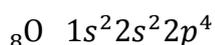
- 1) Опишите электронное строение атомов углерода и кислорода.
- 2) Опишите образование химических связей в молекуле угарного газа.
- 3) Какие продукты могут получиться при взаимодействии углерода с кислородом?
- 4) Что такое аллотропия? Приведите примеры аллотропных модификаций углерода.

### Решение.

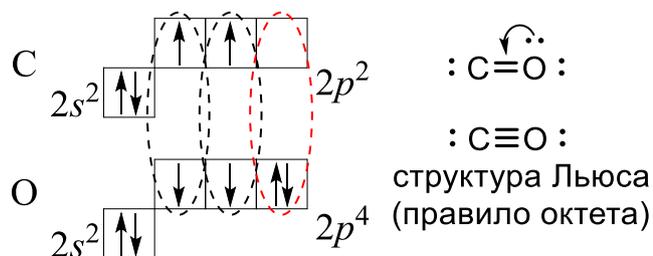
Рассмотрим строение атомов углерода и кислорода. Углерод расположен в Периодической таблице химических элементов во втором периоде IVA группы. Следовательно, распределение электронов в атоме следующее:



Кислород расположен в Периодической таблице химических элементов во втором периоде VIA группы. Следовательно, распределение электронов следующее:



Рассмотрим образование химических связей в молекуле угарного газа. В молекуле оксида углерода(II) две связи образованы с помощью неспаренных электронов, а одна по донорно-акцепторному типу (см. схему образования ниже).



Рассмотрим продукты, которые могут образоваться при взаимодействии углерода с кислородом.

CO – оксид углерода(II) и оксид углерода(IV) –  $\text{CO}_2$ .

Аллотропия – способность одного и того же элемента образовывать несколько простых веществ.

Например, аллотропные модификации углерода алмаз и графит.

**Система оценивания.**

1) За каждое верно написанное строение начисляется **1 балл** (всего **2 балла**).

2) За верно описанное строение молекулы угарного газа начисляется **6 баллов**.

Примечание

Верно показано распределение электронов в атомах – **2 балла**;

Показаны связи, образованные за счет неспаренных электронов – **2 балла**;

Показана связь, образованная за счет ДА взаимодействия – **2 балла**.

3) За каждый верно указанный продукт реакции начисляется **2 балла** (всего **4 балла**).

4) Верно дано определение аллотропии – **2 балла**; приведен пример аллотропных модификаций – **1 балл**.

**Итого 15 баллов за задачу.**

**№3** Юный химик Колбочкин практиковался в приготовлении растворов. Для приготовления первого раствора он взял на кухне 5 г соли, высыпал их в колбу и налил в неё 45 мл воды.

1) Вычислите массовую долю соли в приготовленном растворе.

После этого Колбочкин добавил в раствор некоторое количество соли, в результате чего её массовая доля увеличилась на 2%.

2) Определите, какую массу соли добавили в раствор.

Далее герой нашей задачи решил выпарить из колбы 10 мл воды и насыпать ещё 3 г соли.

3) Какой стала массовая доля соли в последнем растворе?

**Решение.**

1) Масса раствора складывается из массы его компонентов. Масса 45 мл воды равна 45 г, так как плотность воды 1г/мл.

$$m_{\text{р-ра}} = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{соли}) = 45 + 5 = 50 \text{ г}$$

$$\omega(\text{соли}) = \frac{m(\text{соли})}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{5}{50} = 0,1 = 10\%$$

2) Если массовая доля соли увеличилась на 2%, то она стала равной 0,12. Пусть добавили  $x$  г соли. Тогда масса соли увеличится на  $x$  г, и масса раствора тоже увеличится на  $x$  г. Составим уравнение и решим его.

$$0,12 = \frac{5 + x}{50 + x} \Leftrightarrow x = 1,136 \text{ г}$$

3) В результате операций пункта 2 масса раствора стала равной 51,136 г. При выпаривании 10 мл воды масса раствора уменьшится на 10 г. При добавлении 3 г соли на 3 г увеличится и масса раствора, и масса вещества.

$$\omega(\text{соли}) = \frac{m(\text{соли})}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{5 + 1,136 + 3}{51,136 - 10 + 3} = 0,207 = 20,7\%$$

**Система оценивания.**

1) Расчёт массы раствора – 1 балл.

Расчёт массовой доли – 2 балла. Итого 3 балла.

2) Составление математической модели – 4 балла.

Решение уравнения – 2 балла. Итого 6 баллов.

3) Расчёт массы раствора после операций пункта 2 – 2 балла.

Расчёт массы вещества в конечном растворе – 1 балл.

Расчёт массы конечного раствора – 1 балл.

Расчёт массовой доли – 2 балла. Итого 6 баллов.

**Итого 15 баллов за задачу.**

**№4** Соединения **А**, **Б** и **В** имеют одинаковый качественный состав, то есть состоят из одних и тех же элементов, порядковый номер которых не больше 18. Некоторые сведения об их составе представлены в таблице.

	<b>А</b> (XY <sub>4</sub> )	<b>Б</b> (X <sub>2</sub> Y <sub>2</sub> )	<b>В</b>
$\omega(Y)$	70,37%	37,255%	78,08%

**Вопросы.**

1) Определите формулы соединений **А**, **Б** и **В**.

2) Расставьте степени окисления каждого элемента в соединениях **А** и **В**.

3) Дайте названия соединениям **А** и **В**.

4) Изобразите структурную формулу соединения **Б**.

**Примечание.** Расчёты следует вести с использованием 4-5 знаков после запятой.

**Решение.**

1) Чтобы определить формулы соединений, можно составить уравнения, описывающие массовую долю элемента *Y* в них. Введём следующие обозначения.

$$Ar(X) = x; Ar(Y) = y.$$

Составим систему из двух уравнений.

$$\begin{cases} \omega(Y \text{ в } XY_4) = \frac{4y}{x + 4y} = 0,7037 \\ \omega(Y \text{ в } X_2Y_2) = \frac{2y}{2x + 2y} = 0,37255 \end{cases} \Leftrightarrow y = 0,59375x$$

По виду химических формул можно предположить, что элемент  $X$  находится в IV-VII группах. Подставляя значения атомных масс элементов вместо  $x$  в полученное выражение, определим, что подходят сера и фтор, так как целыми решениями будут только 32 и 19.

Тогда формула **A** –  $SF_4$ , а **B** –  $S_2F_2$ .

Вещество **B** тоже состоит из серы и фтора. Определим массовую долю серы в нём.

$$\omega(S) = 1 - \omega(F) = 0,2192$$

Предположим, что в состав вещества **B** входит 1 атом серы, тогда можем вычислить относительную молекулярную массу **B**.

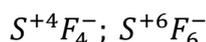
$$Mr(B) = \frac{Ar(S)}{\omega(S)} = \frac{32}{0,2192} = 146$$

Определим количество атомов фтора в нём.

$$N(F) = \frac{Mr(B) - Ar(S)}{Ar(F)} = \frac{146 - 32}{19} = 6$$

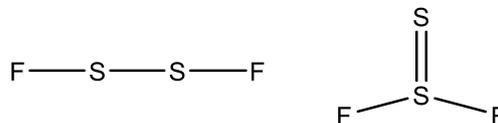
Тогда формула вещества **B** –  $SF_6$ .

2) Так как фтор самый электроотрицательный элемент, то он будет проявлять степень окисления  $(-1)$ . Тогда легко определить степень окисления серы в каждом соединении.



3) Вещества **A** и **B** – фторид серы(IV) и фторид серы(VI). Верными названиями будут тетрафторид серы и гексафторид серы.

4)  $S_2F_2$  существует в виде двух изомеров.



В качестве верного ответа можно принять любую из структур.

#### Система оценивания.

1) Составление математической модели – 3 балла.

Определение формул веществ **A** и **B** – по 1 баллу за каждое вещество.

Определение формулы вещества **B** – 2 балла. Итого 7 баллов.

2) Степень окисления серы и фтора в каждом веществе – по 1 баллу за каждый элемент в каждом веществе. Итого 4 балла.

3) Названия веществ А и В – по 1 баллу за каждое. Итого 2 балла.

4) Структурная формула вещества Б – 2 балла.

**Итого 15 баллов за задачу.**

**№5** При разложении гидрокарбоната натрия в определенных условиях образуется вещество **X**, содержащее 43.40 % натрия и 11.32 % углерода. Остальное приходится на кислород.

1) Установите формулу вещества **X**. Дайте название веществу **X**.

2) Приведите тривиальное название вещества **X**.

3) Где применяется вещество **X**?

4) Вычислите массу воды, в которой нужно растворить 34 г вещества **X**, чтобы получить 5 %-раствор.

**Решение.**

$$\omega(\text{O}) = 100 \% - \omega(\text{Na}) - \omega(\text{C}) = 100 \% - 43.40 \% - 11.32 \% = 45.28 \%$$

$$\text{Na}_x\text{C}_y\text{O}_z \quad n(\text{Na}) : n(\text{C}) : n(\text{O}) = \frac{43.40}{23} : \frac{11.32}{12} : \frac{45.28}{16} = 1.887 : 0.943 : 2.83 = 2 : 1 : 3$$

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  – карбонат натрия

Тривиальное название карбоната натрия – кальцинированная сода.

Карбонат натрия применяется в пищевой промышленности, в качестве основного или дополнительного разрыхлителя теста (один из вариантов). Используется при получении стёкол и мыловарении. Иногда используют в производстве кремов.

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m(\text{Na}_2\text{CO}_3) + m(\text{H}_2\text{O})} \cdot 100 \%$$

Пусть  $m(\text{H}_2\text{O}) = x$  г. Тогда,

$$\frac{34 \text{ г}}{34 \text{ г} + x} \cdot 100 \% = 5 \%; \quad x = 646 \text{ г}$$

**Система оценивания.**

1) Верно приведена брутто-формула вещества **X** – **4 балла**. Верно приведено название вещества **X** – **2 балла**.

2) Верно указано тривиальное название – **2 балла**.

3) Верно указано применение вещества – **3 балла**.

*Примечание*

Если ученик приводит другую область применения и указывает правильно, то ставится максимальный балл.

4) Верно рассчитана масса воды – **4 балла**.

**Итого 15 баллов за задачу.**

## 9 класс

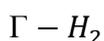
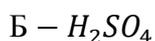
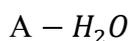
**№1** Чистая прозрачная жидкость **А** имеет крайне низкое значение электропроводности. Если к **А** прилить жидкость **Б**, то электропроводность повысится, причём количество катионов в полученном растворе будет превышать количество анионов в 1,1 раз. К образовавшемуся раствору прилили раствор хлорида бария, в результате чего наблюдали выделение осадка белого цвета **В**. В литературе и многих олимпиадных задачах пишут, что вещество **В** не растворяется в растворах щелочей и кислот, однако оно может медленно растворяться в концентрированной **Б**. Если в раствор **Б** в **А** добавить порошок цинка, то выделится газ **Г**, который при появлении искры может взрываться с хлопком на воздухе с образованием **А**.

### Вопросы.

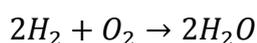
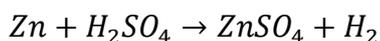
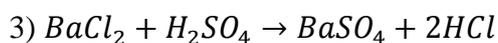
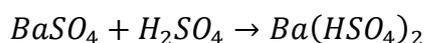
- 1) Определите формулы веществ **А**, **Б**, **В** и **Г**.
- 2) Объясните, почему вещество **В** может растворяться в концентрированной **Б**.
- 3) Напишите уравнения химических реакций, описанных в задаче.
- 4) Напишите уравнения диссоциации **Б** в растворе **А** по ступеням.
- 5) Вычислите степень диссоциации **Б** по второй ступени, сделав разумные допущения, считая раствор разбавленным.

### Решение.

1) Осадок белого цвета, который не растворяется в кислотах и щелочах – сульфат бария – вещество **В**. Тогда логично предположить, что в растворе вещества **Б** в **А** присутствуют сульфат ионы. Тот факт, что количество катионов в этом растворе превышает количество анионов в нецелое количество раз, позволяет предположить, что вещество **Б** это или кислый сульфат или серная кислота. Учитывая реакцию **Б** с цинком, в которой очевидно выделяется водород (**Г**), и фразу «в концентрированной **Б**», сделаем вывод, что вещество **Б** – серная кислота, а вещество **А** – вода.



2) Сульфат бария медленно растворяется в концентрированной серной кислоте за счёт протекания реакции с образованием гидросульфата бария.



4) Серная кислота является сильной и можно допустить, что по первой ступени диссоциирует нацело. Диссоциация по второй ступени протекает значительно в меньшей степени и обратимо.



5) Как было сказано в пункте 4, разумно допустить, что по первой ступени серная кислота диссоциирована нацело.

Пусть имеется 1 моль серной кислоты в растворе. Тогда в результате диссоциации по 1 ступени образуется 1 моль катионов водорода и 1 моль гидросульфат ионов.

Пусть по второй ступени продиссоциировало  $x$  моль гидросульфат ионов. Тогда образовалось ещё  $x$  моль катионов водорода и  $x$  моль сульфат ионов.

Тогда в растворе будет:

$$n(H^+) = 1 + x; n(HSO_4^-) = 1 - x; n(SO_4^{2-}) = x$$

Составим и решим уравнение.

$$\frac{n(H^+)}{n(HSO_4^-) + n(SO_4^{2-})} = 1,1 \Leftrightarrow \frac{1 + x}{1 - x + x} = 1,1 \Leftrightarrow x = 0,1$$

$$n(HSO_4^-) = 0,9$$

Получается, что по второй ступени распалось 0,1 моль гидросульфат ионов, что составляет 10% от их количества, которое образовалось по 1 ступени. Тогда степень диссоциации будет равна 10%.

#### **Система оценивания.**

1) Вывод о присутствии сульфат ионов – 1 балл.

Формулы веществ А-Г – по 1 баллу за каждую. Итого 5 баллов.

2) Объяснение растворения сульфата бария – 2 балла. Без уравнения – 1 балл.

3) Каждое уравнение реакции – по 1 баллу. Итого 3 балла.

4) Уравнение диссоциации по 1 ступени – 1 балл.

Уравнение диссоциации по 2 ступени – 1,5 балла. Без указания обратимости 1 балл. Итого 2,5 балла.

5) Допущение, что по 1 ступени степень диссоциации равна 100% - 1 балл.

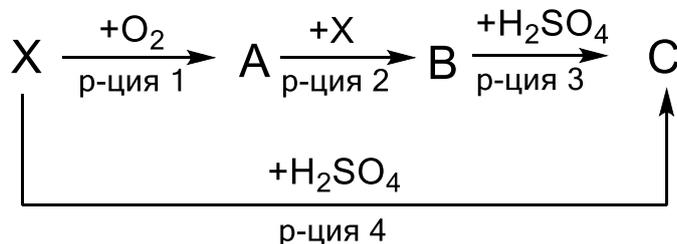
Расчёт степени диссоциации по 2 ступени – 1,5 балла. Итого 2,5 балла.

**Итого 15 баллов за задачу.**

№2 Образец металла **X**, который может плавиться в руках человека, массой 4,2 г растворили в соляной кислоте. Получили раствор, содержащий 10,59 г соли.

1. Определите, о каком металле идёт речь.

Металл **X** вступает в следующую цепочку превращений:

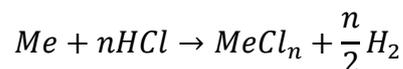


2. Определите вещества **A**, **B**, **C** и **D** и напишите уравнения *реакций 1-4*, если дополнительно известно, что:

- Вещества **A**, **B**, **C** содержат в своём составе атомы металла **X**
- Вещества **A** и **X** вступают в реакцию 2 в мольном соотношении 1 к 4.
- В *реакции 3* помимо вещества **C** выделяется газ **D**, имеющий неприятный запах.
- Массовая доля одного из элементов в веществе **D** равна 5,88%.

**Решение.**

1) Наиболее распространённые варианты степеней окисления металлов, растворяющихся в соляной кислоте – (+1), (+2), (+3). Так как в задании нет точного указания на степень окисления металла, то можно перебрать каждый из вариантов и записать реакцию в общем виде.



По соотношению коэффициентов можно сделать вывод, что количество вещества металла равно количеству вещества хлорида.

$$n(Me) = n(MeCl_n)$$

Каждое количество вещества можно расписать как отношение массы вещества к его молярной массе.

$$\frac{m(Me)}{M(Me)} = \frac{m(MeCl_n)}{M(MeCl_n)}$$

Обозначим за  $x$  атомную массу металла, подставим имеющиеся числовые данные и составим уравнение.

$$\frac{4,2}{x} = \frac{10,59}{x + 35,5 \cdot n}$$

Переменная  $n$  может принимать значения 1, 2 или 3. Тогда получим выражение для вычисления переменной  $x$  через переменную  $n$  и рассмотрим основные варианты.

$$\frac{4,2}{x} = \frac{10,59}{x + 35,5 \cdot n} \Leftrightarrow x = 23,333n$$

Вычислим возможные значения переменной  $x$ .

$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
$x = 23,333$	$x = 46,666$	$x = 70$

Значение  $x = 70$  соответствует галлию

2) Так как галлий – элемент 3 группы главной подгруппы, то для него характерна степень окисления (+3). Тогда продуктом его взаимодействия с кислородом является  $Ga_2O_3$  (вещество **A**). При восстановлении  $Ga_2O_3$  металлическим галлием галлий в составе оксида понизит степень окисления. Исходя из его электронного строения, логично предположить, что он получит степень окисления (+1), что так же далее можно подтвердить соотношением реагентов в реакции 2. Тогда вещество **B** это  $Ga_2O$ .

Так как массовая доля одного из элементов в веществе **D** очень низкая, то это может быть водород.

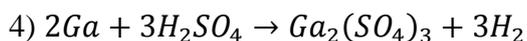
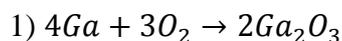
Если в веществе **D** 1 атом водорода, то его молярная масса будет:

$$M(D) = \frac{1}{0,0588} = 17 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Такое значение не подходит. Если атома водорода 2, то молярная масса **D** будет равна 34, что соответствует сероводороду  $H_2S$ , который мог образоваться при взаимодействии с серной кислотой.

Получается, что в реакции 3 сера, в составе серной кислоты, является окислителем, тогда восстановителем мог быть только галлий, который повысит степень окисления до (+3). Тогда вещество **C** это  $Ga_2(SO_4)_3$ .

Запишем уравнения реакций.



**Система оценивания.**

1) Идея о переборе вариантов или анализ общего случая – 2 балла.

Определение галлия – 3 балла. Итого 5 баллов.

Участник мог знать металлы, которые плавятся при невысоких температурах, и определить галлий методом подбора. Такое решение тоже оценивается 5 баллами.

2) Определение веществ **A**, **B**, **C** и **D** – по 1 баллу за каждое.

Уравнение реакций 1 и 4 – по 1 баллу.

Уравнения реакций 2 и 3 – по 2 балла. Итого 10 баллов.

**Итого 15 баллов за задачу.**

**№3** Смесь из двух металлов  $M_1$  и  $M_2$ , имеющих в соединениях постоянную степень окисления +1, растворили в избытке воды; при этом получили вещества  $A_1$  и  $A_2$ , в которых массовые доли  $M_1$  и  $M_2$  равны 29.16 % и 57.50 % соответственно. Полученный раствор разделили на две равные порции. К **первой** порции прилили строго необходимый объем раствора хлорида меди(II). В результате наблюдали выпадение осадка **В** массой 24.5 г. Ко **второй** порции прилили избыток раствора ортофосфата калия. В результате наблюдали выпадение осадка **С** массой 11.6 г. **Примите:**  $Ar(Cu) = 64$ .

- 1) Определите вещества  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ , **В** и **С**.
- 2) Напишите уравнения описанных реакций.
- 3) Укажите цвета осадков **В** и **С**.
- 4) Вычислите массовые доли металлов  $M_1$  и  $M_2$  в исходной смеси.

### Решение

Из условия задачи можно предположить, что металлы  $M_1$  и  $M_2$  являются щелочными металлами (проявляют в соединениях постоянную степень окисления +1 и растворяются в воде). Следовательно, при растворении в воде образуются гидроксиды металлов (щелочи) **МОН**.

Для того, чтобы выяснить какие металлы загаданы, необходимо вспомнить следующую формулу:

$$\omega(\text{Э}) = \frac{Ar(\text{Э}) \cdot \text{количество}}{Mr(\text{вещества})} \cdot 100 \%$$

$$\omega(M_1) = \frac{Ar(M_1)}{Ar(M_1) + 16 + 1} \cdot 100 \% = 29.16 \%; \quad Ar(M_1) = 7 - \text{литий}$$

$$\omega(M_2) = \frac{Ar(M_2)}{Ar(M_2) + 16 + 1} \cdot 100 \% = 57.50 \%; \quad Ar(M_2) = 23 - \text{натрий}$$

Запишем уравнения реакций:



Следовательно,

**M<sub>1</sub>** – литий, **M<sub>2</sub>** – натрий, **A<sub>1</sub>** – гидроксид лития, **A<sub>2</sub>** – гидроксид натрия, **B** – гидроксид меди(II), **синий цвет**, **C** – ортофосфат лития, **белый цвет**.

Для того, чтобы вычислить массовые доли металлов в исходной смеси, задачу следует решать с «конца».

Заметим, что с ортофосфатом калия реагирует только гидроксид лития (реакция 5). Следовательно, найдем  $n(\text{Li}_3\text{PO}_4)$ .

$$n(\text{Li}_3\text{PO}_4) = \frac{m(\text{Li}_3\text{PO}_4)}{M(\text{Li}_3\text{PO}_4)} = \frac{11.6 \text{ г}}{116 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0.1 \text{ моль}$$

По уравнению реакции (5):

$$n(\text{LiOH}) = 3n(\text{Li}_3\text{PO}_4) = 3 \cdot 0.1 \text{ моль} = 0.3 \text{ моль}$$

Найдем  $n(\text{Cu}(\text{OH})_2)$ .

$$n(\text{Cu}(\text{OH})_2) = \frac{m(\text{Cu}(\text{OH})_2)}{M(\text{Cu}(\text{OH})_2)} = \frac{24.5 \text{ г}}{98 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0.25 \text{ моль}$$

По уравнению реакции (4):

$$n_4(\text{Cu}(\text{OH})_2) = \frac{1}{2}n(\text{LiOH}) = \frac{1}{2} \cdot 0.3 \text{ моль} = 0.15 \text{ моль}$$

$$n_3(\text{Cu}(\text{OH})_2) = n(\text{Cu}(\text{OH})_2) - n_4(\text{Cu}(\text{OH})_2) = \\ = 0.25 \text{ моль} - 0.15 \text{ моль} = 0.1 \text{ моль}$$

По уравнению реакции (3):

$$n(\text{NaOH}) = 2n_3(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2 \cdot 0.1 \text{ моль} = 0.2 \text{ моль}$$

По уравнению реакции (2):

$$n(\text{Na}) = n(\text{NaOH}) = 0.2 \text{ моль}$$

По уравнению реакции (1):

$$n(\text{Li}) = n(\text{LiOH}) = 0.3 \text{ моль}$$

Найдем  $\omega(\text{Na})$  и  $\omega(\text{Li})$ .

$$\omega(\text{Na}) = \frac{m(\text{Na})}{m(\text{Na}) + m(\text{Li})} \cdot 100 \% = \\ = \frac{0.2 \text{ моль} \cdot 23 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{0.2 \text{ моль} \cdot 23 \frac{\text{г}}{\text{моль}} + 0.3 \text{ моль} \cdot 7 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} \cdot 100 \% = 68.66 \%$$

$$\omega(\text{Li}) = 100 \% - \omega(\text{Na}) = 100 \% - 68.66 \% = 31.34 \%$$

#### Система оценивания

1) За каждое верно написанное уравнение реакции начисляется **1 балл** (всего **5 баллов**).

2) За каждое верноопределённое вещество, начисляется **0.5 балла** (всего **3 балла**).

3) За каждый верно указанный цвет вещества, выпавшего в осадок, начисляется **1 балл** (всего **2 балла**).

4) Верно посчитана массовая доля металлов в смеси – **5 баллов**.

*Примечание*

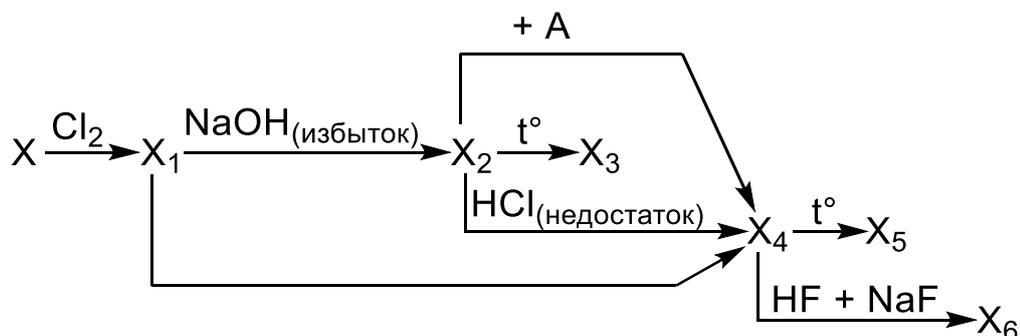
В решении задачи используется расчет через «моль». За каждое действие ставится **0.5 балла**. Если ученик написал решение задачи кратко, но при этом не нарушена логика и не допущена ошибка, то выставляется максимальный балл. Если ученик решает через пропорции и при этом не допускает ошибок, то ставится максимальный балл.

**Итого 15 баллов за задачу.**

**№4** При хлорировании металла **X** образуется хлорид **X<sub>1</sub>**, в котором массовая доля хлора составляет 79.75 %.

1) Определите металл **X**.

2) Осуществите следующую цепочку превращений:



3) Вещество **A** – газ без цвета и запаха. Не поддерживает дыхание и горение (содержание в воздухе более 10 % вызывает паралич органов дыхания). В твердом агрегатном состоянии имеет традиционное название «сухой лед».

4) Объясните, почему металл **X** не подвержен коррозии?

5) Какую роль играет вещество **X<sub>6</sub>** в получении металла **X**. Напишите уравнение реакции?

**Решение**

Обозначим хлорид **X<sub>1</sub>** в виде **XCl<sub>n</sub>**, а атомную массу металла **X** – *x* а. е. м.

Тогда,

$$\omega(\text{Cl}) = \frac{Ar(\text{Cl}) \cdot n}{Mr(\text{XCl}_n)} = \frac{35.5n}{x + 35.5n} = 0.7975 \Leftrightarrow 0.7975x = 7.18n \Leftrightarrow x = 9.00n$$

Перебирая целочисленные значения *n*, приходим к единственному разумному варианту **X = Al**, **X<sub>1</sub> = AlCl<sub>3</sub>**.

Веществом **A** является оксид углерода(IV).

Запишем уравнения реакций:



Алюминий при коррозии покрывается плотной, хорошо скрепленной с металлом оксидной пленкой, которая не позволяет окислителям проникнуть в более глубокие слои и, следовательно, предохраняет металл от коррозии.

Оксид алюминия плавится при очень высокой температуре, поэтому получить его расплав затруднительно. Также оксид алюминия – очень слабый электролит и плохо проводит электрический ток. Поэтому в качестве электролита используют 4 %-ый раствор  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в расплавленном криолите  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ . Эта смесь имеет гораздо более низкую температуру плавления и хорошо проводит ток.

Запишем уравнение реакции:

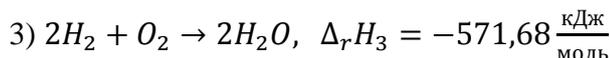
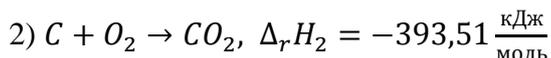
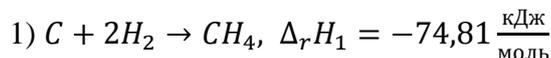


#### Система оценивания

- 1) Верно определен металл **X** – **1 балл**.
- 2) За каждое верно написанное уравнение реакции начисляется **1 балл** (всего **9 баллов**).
- 3) Верно объяснена устойчивость к коррозии металла – **2 балла**.
- 4) Верно определена роль криолита в получении металла – **3 балла**.

**Итого 15 баллов за задачу.**

**№5** Имеются следующие термодинамические данные.

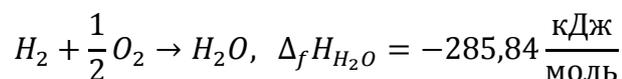


1) По имеющимся в задаче данным определите тепловой эффект реакции сгорания метана  $\text{CH}_4$  в кислороде до углекислого газа и воды.

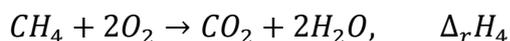
2) Вычислите, сколько теплоты выделится при сжигании 336 л метана.

3) Сколько надо сжечь углерода для получения такого же количества теплоты, что и при сжигании 336 л метана?

**Решение.** 1) Заметим, что уравнения реакций 1 и 2 являются реакциями образования метана и углекислого газа из простых веществ, а значит, их тепловые эффекты являются энтальпиями образования соответствующих веществ. Если уравнение 3 разделить на 2, то получится уравнение образования 1 моль воды.



Запишем уравнение сгорания метана в кислороде.



Применим к данному уравнению 1-ое следствие закона Гесса.

$$\Delta_r H_4 = \Delta_f H_{CO_2} + 2\Delta_f H_{H_2O} - \Delta_f H_{CH_4} = \Delta_r H_2 + 2\Delta_f H_{H_2O} - \Delta_r H_1 = -890,38 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

2) Вычислим количество вещества метана.

$$n(CH_4) = \frac{V(CH_4)}{V_m} = \frac{336}{22,4} = 15 \text{ моль}$$

При сгорании 1 моль метана выделяется 890,38 кДж теплоты. Составим пропорцию.

$$\begin{array}{r} 1 - 890,38 \\ 15 - x \\ x = 13355,7 \text{ кДж} \end{array}$$

3) При образовании 1 моль углекислого газа сжигается 1 моль углерода (12 г углерода) и выделяется 393,51 кДж теплоты. Составим пропорцию.

$$\begin{array}{r} 12 \text{ г} - 393,51 \text{ кДж} \\ x \text{ г} - 13355,7 \text{ кДж} \\ x = \frac{12 \cdot 13355,7}{393,51} = 407,3 \text{ г} \end{array}$$

На получение количества теплоты, рассчитанного в пункте 2, необходимо сжечь 407,3 г углерода. Допускается ответ, содержащий расчёт не массы, а числа моль углерода.

#### **Система оценивания.**

1) Запись искомого уравнения – 1 балл.

Идея о том, что тепловые эффекты указанных реакций являются энтальпиями образования или составление линейной комбинации уравнений – 3 балла.

Расчёт теплоты сгорания метана – 3 балла. Итого 7 баллов.

2) Расчёт количества вещества метана – 1 балл.

Расчёт искомого количества теплоты – 4 балла. Итого 5 баллов.

3) Расчёт необходимой массы (числа моль) углерода – 3 балла.

**Итого 15 баллов за задачу.**

## 10 класс

№1 Навеску некоторого вещества **X** изумрудно-зелёного цвета массой 28,071 г растворили в воде. Полученный раствор поделили на 2 равные части.

К 1 части добавили избыток нитрата бария, при этом выпал осадок массой 11,65 г, нерастворимый в кислотах и щелочах. Ко второй части добавляли по каплям раствор гидроксида натрия. На полное осаждение катионов из раствора потребовалось 20 г 20%-ного раствора гидроксида натрия. Выпавший осадок **Y** светло-зелёного цвета отделили фильтрованием и прокалили до постоянной массы. Получили 3,736 г твёрдого остатка **Z** зелёного цвета, который темнеет на воздухе.

### Вопросы.

- 1) Напишите уравнения проведённых реакций.
- 2) Определите исходное вещество **X**. Напишите электронную формулу металла, входящего в состав **X** и электронную формулу соответствующего катиона, который осаждали щелочью из раствора.
- 3) Можно ли было для установления формулы **X** взвесить осадок **Y** и использовать его массу для расчётов? Ответ аргументируйте.
- 4) Если соединение **X** прокалывать при 300°C, то его цвет изменится на белый с желтовато-зеленоватым оттенком. Какая потеря массы в % при этом происходит?

### Решение.

Вероятнее всего, осадок, нерастворимый в кислотах и щелочах, выпадающих при добавлении соли бария – сульфат бария. Тогда, можно сделать вывод о том, что в состав вещества **X** входит сульфат-ион. В качестве катиона, по описанию цветов, можно сделать вывод, что речь идёт о сульфате никеля. Однако, цвета соединений никеля не являются общеизвестными для школьников 10 класса, поэтому оставим пока вопрос о природе катиона открытым.

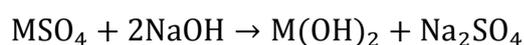
Найдем  $n(\text{NaOH})$ .

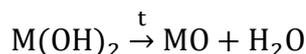
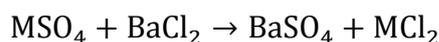
$$n(\text{NaOH}) = \frac{m_{\text{р-р}}(\text{NaOH}) \cdot \omega(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = \frac{20 \text{ г} \cdot 0.2}{40 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0.1 \text{ моль}$$

Найдем  $n(\text{BaSO}_4)$ .

$$n(\text{BaSO}_4) = \frac{m(\text{BaSO}_4)}{M(\text{BaSO}_4)} = \frac{11.65 \text{ г}}{233 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0.05 \text{ моль}$$

Предположим, что в состав соли изначально входит двухзарядный катион (так как нерастворимых гидроксидов двухвалентных металлов больше). Тогда уравнения протекающих реакций можно записать в виде:





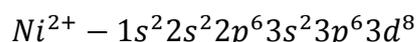
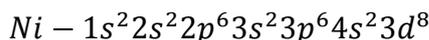
По соотношению коэффициентов в уравнениях реакций запишем:

$$n(MO) = n(M(OH)_2) = n(MSO_4) = n(BaSO_4)$$

Обозначим атомную массу металла  $x$ , составим и решим уравнение.

$$n(MO) = n(BaSO_4) \Leftrightarrow \frac{3,736}{x + 16} = 0,05 \Leftrightarrow x = 58,72$$

Полученное значение идеально подходит под никель.



Найдем  $n(NiO)$ .

$$n(NiO) = \frac{m(NiO)}{M(NiO)} = \frac{3,736 \text{ г}}{75 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0,05 \text{ моль}$$

Следовательно,  $n_{\text{общ.}}(NiSO_4) = n_1(NiSO_4) + n_2(NiSO_4) = 0,1 \text{ моль}$ .

Найдем  $m(NiSO_4)$ .

$$m(NiSO_4) = n(NiSO_4) \cdot M(NiSO_4) = 0,1 \text{ моль} \cdot 155 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 15,5 \text{ г}$$

Следовательно, навеска – кристаллогидрат.

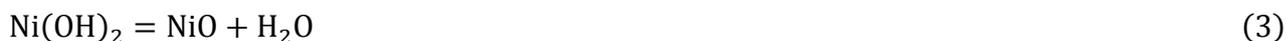
Найдем формулу кристаллогидрата.

$$m(H_2O) = m_{\text{навеска}} - m(NiSO_4) = 28,071 \text{ г} - 15,5 \text{ г} = 12,571 \text{ г}$$

$$n(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{12,571 \text{ г}}{18 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0,7 \text{ моль}$$

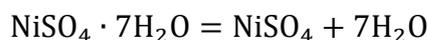
Следовательно,  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ .

Запишем уравнения реакций:



Взвешивать гидроксид никеля(II) вместо его оксида и проводить расчёты с его массой нельзя, так как гидроксид никеля(II), как и многие другие гидроксиды является веществом с переменным составом.

При нагревании исходного образца при указанной в пункте 5 температуре будет испаряться кристаллизационная вода.



Так как нам известны массы воды и навески, то значение массовой доли воды в кристаллогидрате и будет значением потери массы.

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{m_{\text{навеска}}} \cdot 100 \% = \frac{12.571 \text{ г}}{28.071 \text{ г}} \cdot 100 \% = 44.78 \%$$

Масса уменьшилась на 44.78 %.

#### **Система оценивания.**

1) Уравнения реакций 1-3 – по 1,5 балла за каждое. Итого 4,5 балла.

2) Вывод о нахождении в составе X сульфат-ионов – 1 балл.

Количество вещества щелочи и сульфата бария – по 0,5 балла за каждое вещество.

Итого 1 балл.

Вывод о нахождении никеля в составе X – 3 балла.

Вывод, что X – кристаллогидрат – 1 балл.

Определение формулы X – 1 балл.

3) Аргументированный ответ – 1,5 балла.

4) Верное значение потери массы – 2 балла.

**Итого 15 баллов за задачу.**

**№2** В некоторых пещерах можно найти образования в виде «сосулек», свешивающихся с потолка, разного цвета – от белого до грязно-коричневого. Эти отложения называются сталактитами. Состоят они из минерала, в состав которого входит соединение А.

Вода, проникающая в пещеру, растворяет соединение А (реакция 1) с образованием растворимого соединения В. При определённом содержании углекислого газа в воде и воздухе идёт обратная реакция (реакция 2) и происходит рост сталактита.

Соединение А известно людям с древности. В частности широко использовали соединение С, продукт обжига А (реакция 3). Процесс взаимодействия С с водой (реакция 4), называемый «гашением извести», приводит к образованию малорастворимого соединения D. Соединение D в смеси с водой может существовать в двух формах, в виде «известкового молока» и «известковой воды».

Соединение А мы часто встречаем в чайниках в виде накипи, процесс образования которой основывается на равновесии реакций 1 и 2. Чтобы удалять накипь некоторые люди советуют прокипятить чайник с раствором уксусной кислоты (реакция 5), и порой это приводит к интересным эффектам.

#### **Вопросы.**

1) Определите формулы соединений А, В, С, D.

2) Напишите уравнения реакций 1-5.

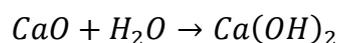
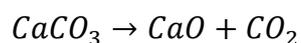
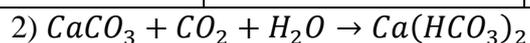
3) Чем отличается «известковое молоко» от «известковой воды»?

4) В чём содержание вещества **D** больше, в «известковом молоке» или «известковой воде»? Ответ поясните.

5) Представим, что в чайнике содержится 6 г вещества **A**. Какой объём газа (при 30°C и давлении 1 атм) выделится при кипячении чайника с избытком уксусной кислоты?

**Решение.** 1) По словосочетаниям «гашение извести», «известкового молока» и «известковой воды», а также по описанию процесса образования минерала **A** можно определить, что в задаче идёт речь о соединениях кальция. Зависимость направления протекания реакций 1 и 2 от содержания углекислого газа позволяет определить, что соединения **A** и **B** представляют собой средний и кислый карбонаты кальция соответственно. При термическом разложении карбоната кальция образуется оксид кальция (вещество **C**), который при взаимодействии с водой образует гидроксид кальция (вещество **D**).

A	B	C	D
$CaCO_3$	$Ca(HCO_3)_2$	$CaO$	$Ca(OH)_2$



3) Известковое молоко – суспензия гидроксида кальция в воде. Известковая вода – раствор гидроксида кальция в воде. Отличаются они и цветом. Известковая вода более прозрачная.

4) Гидроксид кальция является малорастворимым веществом, поэтому в известковом молоке его содержание выше. Если известковое молоко разбавлять водой, то оно постепенно начнёт светлеть из-за растворения избыточного гидроксида.

5) Вычислим количество вещества карбоната кальция.

$$n(CaCO_3) = \frac{m(CaCO_3)}{M(CaCO_3)} = \frac{6}{100} = 0,06 \text{ моль}$$

По соотношению коэффициентов в реакции растворения карбоната кальция в уксусной кислоте определим количество вещества углекислого газа.

$$n(CO_2) = n(CaCO_3) = 0,06 \text{ моль}$$

Так как условия отличаются от нормальных, то для вычисления объёма углекислого газа воспользуемся уравнением Менделеева-Клайперона.

$$V(CO_2) = \frac{n(CO_2)RT}{p} = \frac{0,06 \cdot 8,314 \cdot 303}{101,3} = 1,49 \text{ л}$$

В расчёте температуру необходимо перевести в шкалу Кельвина.

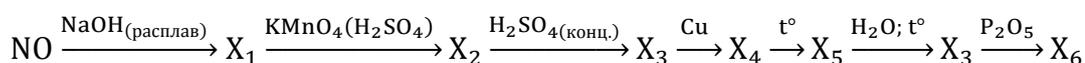
**Система оценивания.**

- 1) Идея о том, что речь идёт о соединениях кальция – 2 балла.  
Формулы соединений **A, B, C, D** – по 0,5 балла. Итого 4 балла.
- 2) Уравнения реакций 1-5 – по 1 баллу. Итого 5 баллов.
- 3) Описание различия – 2 балла.
- 4) Обоснованный ответ – 2 балла.
- 5) Расчёт количества углекислого газа – 1 балл.

Расчёт объёма углекислого газа – 1 балл. Итого 2 балла.

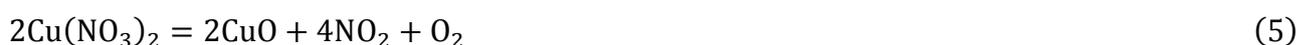
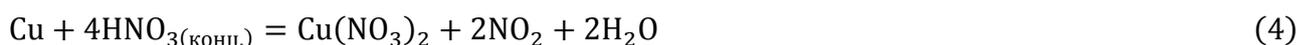
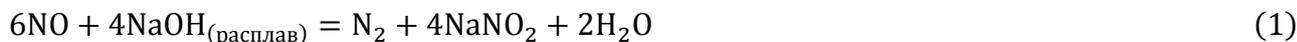
**Итого 15 баллов за задачу.**

**№3** Дана следующая цепочка превращений:



- 1) Напишите уравнения реакций 1 – 7, учитывая, что вещества  $\text{X}_1 - \text{X}_6$  содержат в своем составе азот.
- 2) Объясните продукты, которые будут образовываться при взаимодействии  $\text{X}_5$  с холодной водой. Почему возникают различия в продуктах? Напишите уравнение реакции.
- 3) Какие опасность и пользу для организма представляет оксид азота(II).

**Решение.**



Азотистая кислота не выделена в чистом виде, даже при комнатной температуре распадается. В холодной воде оксид азота(IV) дает азотную и азотистую кислоту.



Оксид азота(II) играет активную роль в процессах регулирования кровяного давления, мышечной релаксации, передачи нервных импульсов; регулирует действие памяти и секрецию инсулина. Одним из наиболее замечательных свойств монооксида азота является его цитотоксичность (способность разрушать индивидуальные клетки), позволяющая иммунной системе организма разрушать, например, опухолевые клетки. В то же время необходимо помнить, что в больших концентрациях NO опасен для здоровья.

Он способен связывать гемоглобин, аналогично угарному газу, тем самым подавляя его способность к переносу кислорода.

**Система оценивания.**

1) Уравнения реакций 1,2,4,6 – по 2 балла. Уравнения реакций 3,5,7 – по 1 баллу.

Итого 11 баллов.

2) Верно объяснено различие продуктов в холодной и горячей воде – 1 балл.

Верно написано уравнение реакции – 1 балл.

3) Верно указаны польза и опасность – 2 балла.

**Итого 15 баллов за задачу.**

**№4** Некоторое органическое вещество **A** массой 8.6 г сожгли. При этом было получено 8.96 л (при н.у.) углекислого газа и 5.4 г воды. Данное вещество является ароматизатором для попкорна со вкусом масла. В том количестве, в котором вещество **A** содержится в попкорне, оно совершенно безопасно. Однако его использование значительно уменьшилось из-за беспокойства рабочих, готовящих данные ароматизаторы. Это связано с тем, что вдыхание вещества **A** может вызвать воспаление бронхиол, состояние, которое иногда называют «синдромом попкорновых легких». Также известно, что вещество **A** может быть получено присоединением к 1 моль вещества **B** 2 моль воды в соответствующих условиях.

1) Напишите структурные формулы веществ **A** и **B**.

2) Напишите уравнение получения вещества **A** из **B**.

3) Осуществите следующую цепочку превращений:



**Примечание:** вещество  $X_3$  – продукт, который образуется в меньшем количестве.

4) Будет ли иметь схожее строение вещество  $X_4$ , если вместо  $\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}_2$  использовать  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ ? Запишите уравнение реакции.

**Решение.**

Схема реакции:  $A + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$

$$n(C) = n(CO_2) = \frac{V(CO_2)}{V_m} = \frac{8.96 \text{ л}}{22.4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}} = 0.4 \text{ моль}$$

$$n(H) = 2n(H_2O) = 2 \cdot \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = 2 \cdot \frac{5.4 \text{ г}}{18 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0.6 \text{ моль}$$

Проверим наличие кислорода в органическом веществе.

$$m(O) = m(A) - m(C) - m(H) = 8.6 \text{ г} - 0.4 \text{ моль} \cdot 12 \frac{\text{г}}{\text{моль}} - 0.6 \text{ моль} \cdot 1 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 3.2 \text{ г}$$

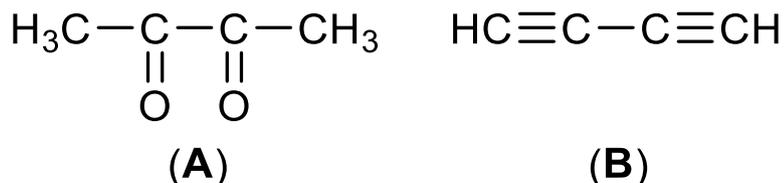
Кислород присутствует.

$$n(O) = \frac{m(O)}{M(O)} = \frac{3.2 \text{ г}}{16 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0.2 \text{ моль}$$

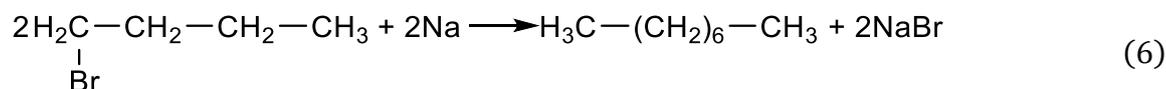
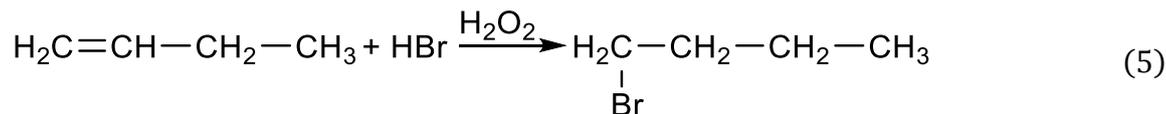
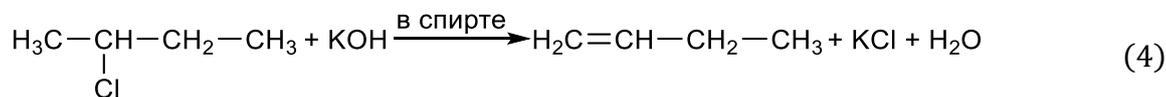
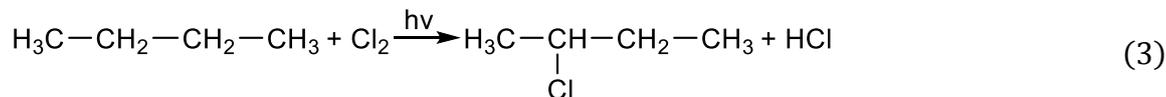
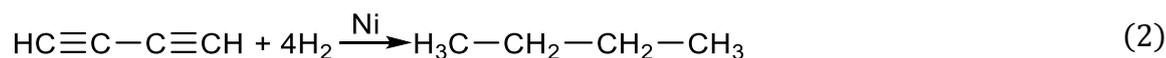
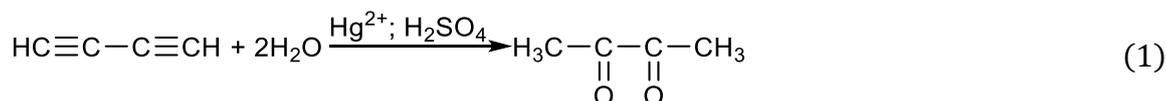
Тогда,

$$C_xH_yO_z \quad x : y : z = n(C) : n(H) : n(O) = 0.4 : 0.6 : 0.2 = 4 : 6 : 2 \quad (C_4H_6O_2)$$

Из условия задания следует, что это бутан-2,3-дион.

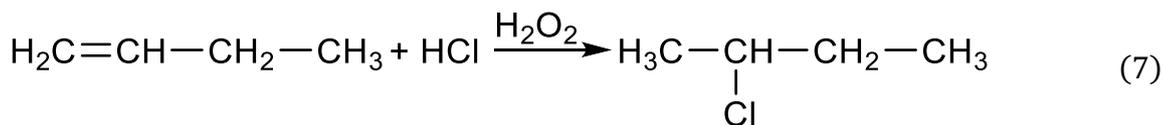


Запишем уравнения реакций:



При взаимодействии с HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> радикальная реакция не происходит, так как наблюдалась бы эндотермическая стадия на момент взаимодействия радикала с хлороводородом. Цепные радикальные процессы легко осуществляются в том случае, когда обе стадии развития радикальной цепи экзотермичны. Наличие эндотермичной стадии соответствует медленной и обратимой реакции с быстрым обрывом цепи. Поэтому продукты имеют различное строение.

Запишем уравнение реакции:



**Система оценивания.**

1) Верно написаны структурные формулы веществ **А** и **В** – **1 балл** (по 0.5 балла за каждое вещество); подтверждение расчетами – **3 балла**.

2) За каждое верно написанное уравнение реакции начисляется **1 балл** (всего **7 баллов**).

3) Верно объяснено различие в строении – **2 балла**.

**Итого 15 баллов за задачу.**

**№5** Для изучения термодинамики ионных реакций провели 3 опыта.

Опыт 1.

При пропускании 11,2 л углекислого газа (н.у.) через 1025 г 10%-ного раствора гидроксида рубидия выделилось 54,73 кДж теплоты.

Опыт 2.

При пропускании 4,3371 л (при 40°C и 120кПа) углекислого газа через 224 г 5% ного раствора едкого кали выделилось 13,7 кДж тепла.

Опыт 3.

К 200 мл раствора гидрокарбоната натрия с концентрацией 0,5 моль/л прилили 500 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,2 моль/л.

На основании данных первых двух опытов предскажите результаты третьего опыта и выполните следующие задания.

1) Запишите термохимические уравнения реакций, проводимых в первых двух опытах.

2) Запишите уравнение реакции, проводимой в опыте 3, и вычислите её тепловой эффект.

3) Вычислите, сколько теплоты выделилось в опыте 3.

**Дополнительная информация:** термохимическим уравнением называют уравнение реакции, в котором у каждого вещества указано агрегатное состояние и указан тепловой эффект. Атомную массу рубидия примите равной 85,5 г/моль. Примите, что по растворимости соли рубидия похожи на соли калия.

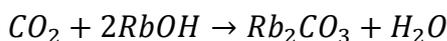
**Решение.**

Проведём расчёты по первому опыту.

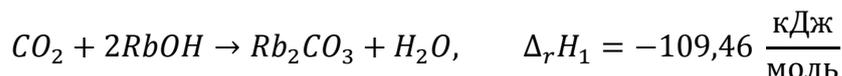
$$n(\text{CO}_2) = \frac{V(\text{CO}_2)}{V_m} = \frac{11,2}{22,4} = 0,5 \text{ моль}$$

$$n(\text{RbOH}) = \frac{m(\text{RbOH})}{M(\text{RbOH})} = \frac{1025 \cdot 0,1}{85,5 + 17} = 1 \text{ моль}$$

Так как гидроксид рубидия в избытке по отношению к углекислому газу, то образуется средний карбонат.



На 1 моль реагирующего гидроксида рубидия выделяется 54,73 кДж теплоты. Следовательно, на 2 моль гидроксида рубидия выделится 109,46 кДж.



Проведём расчёты по второму опыту.

Так как условия второго опыта отличаются от нормальных, то количество вещества углекислого газа будем вычислять по уравнению состояния идеального газа.

$$n(\text{CO}_2) = \frac{PV(\text{CO}_2)}{RT} = \frac{120 \cdot 4,3371}{8,314 \cdot 313} = 0,2 \text{ моль}$$

$$n(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{M(\text{KOH})} = \frac{224 \cdot 0,05}{56} = 0,2 \text{ моль}$$

Так как соотношения углекислого газа и гидроксида калия 1 к 1, то образуется кислый карбонат.

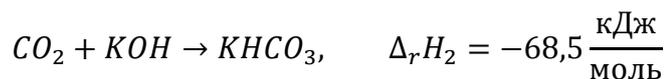


Составим пропорцию для вычисления теплового эффекта данной реакции.

$$0,2 \text{ моль KOH} - 13,7 \text{ кДж}$$

$$1 \text{ моль KOH} - x \text{ кДж}$$

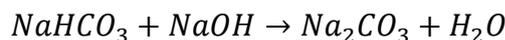
$$x = 68,5 \text{ кДж}$$



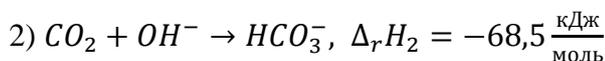
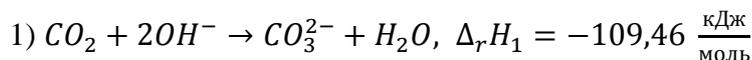
Проведём расчёты по опыту 3.

$$n(\text{NaHCO}_3) = C(\text{NaHCO}_3) \cdot V(p - p_a) = 0,5 \cdot 0,2 = 0,1 \text{ моль}$$

$$n(\text{NaOH}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(p - p_a) = 0,2 \cdot 0,5 = 0,1 \text{ моль}$$

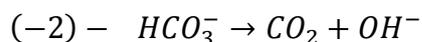


Обратим внимание, что в реакциях в опытах 1, 2 и 3 участвуют родственные ионы и углекислый газ, а отличаются лишь катионы. Тогда каждое уравнение можно записать в ионном виде и работать дальше с краткими ионными уравнениями.



Чтобы получить уравнение 3 нужно к первому уравнению прибавить второе, умноженное на (-1).

$$(3) = (1) + (-2)$$



Если сократить одинаковые частицы, то получится уравнение 3. Чтобы получить его тепловой эффект, необходимо те же самые операции проделать с тепловыми эффектами реакций 1 и 2.

$$\Delta_r H_3 = \Delta_r H_1 - \Delta_r H_2 = -109,46 - (-68,5) = -40,96 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

При взаимодействии 1 моль гидроксид ионов с 1 моль гидрокарбонат ионов выделяется 40,96 кДж теплоты, тогда при взаимодействии 0,1 моль гидроксид ионов с 0,1 моль гидрокарбонат ионов выделится в 10 раз меньше теплоты, а именно 4,096 кДж.

#### **Система оценивания.**

Расчёт количества вещества участников 1 опыта – по 1 баллу за каждое вещество.

Составление ТХУ реакции опыта 1 – 2 балла.

Расчёт количества вещества участников 2 опыта – по 1 баллу за каждое вещество.

Составление ТХУ реакции опыта 2 – 2 балла.

Расчёт количества вещества участников 3 опыта – по 1 баллу за каждое вещество.

Идея использовать ионные уравнения – 2 балла.

Составление ТХУ реакции опыта 3 – 2 балла.

Тепловой эффект опыта 3 – 1 балл.

**Итого 15 баллов за задачу.**

## 11 класс

**№1** Элемент **A** встречается в природе в виде солей, где имеет отрицательную степень окисления. Простое вещество **A<sub>1</sub>**, соответствующее элементу **A**, получают электролизом расплавов солей щелочных металлов (*реакция 1*).

Лабораторные способы получения **A<sub>1</sub>** основаны на весьма необычных свойствах соединений элемента **A**. Первый из таких был открыт Б. Браунером (учеником Д. И. Менделеева). Оказалось, что при термической обработке бинарного соединения церия **A<sub>2</sub>** ( $\omega(A) = 35,1852\%$ ) образуется молекулярный **A<sub>1</sub>**, а потеря в массе составляет 8,7963% (*реакция 2*).

1) Установите формулу соединения **A<sub>2</sub>** и **A<sub>1</sub>**, ответ подтвердите расчётом, и определите, о каком элементе **A** идёт речь в задаче.

2) Приведите пример уравнения реакции, подходящего под описание *реакции 1*.

3) Напишите уравнение *реакции 2*.

4) Почему *реакция 2* является необычной для соединений элемента **A**?

В отличие от своих соседей по подгруппе **A<sub>1</sub>** не вступает в реакцию диспропорционирования с водой, а окисляет её (*реакция 3*). Однако при действии **A<sub>1</sub>** на лёд при температуре  $-40^\circ\text{C}$  (*реакция 4*) образуется крайне неустойчивая светло-желтая жидкость **A<sub>3</sub>**, имеющая название \*ватистая кислота (под символом \* скрывается несколько букв), не проявляющая кислотных свойств.

5) Напишите уравнения *реакций 3 и 4*.

Второй продукт *реакции 4*, соединение **A<sub>4</sub>**, используется для травления стекла. В зависимости от агрегатного состояния **A<sub>4</sub>**, газообразного или растворённого в воде, при взаимодействии с диоксидом кремния, входящего в состав стекла, могут образовываться вещества **A<sub>5</sub>** (*реакция 5*) и **A<sub>6</sub>** ( $\omega(A) = 79,167\%$ ) (*реакция 6*). Соединение **A<sub>5</sub>** так же образуется при горении диоксида кремния в атмосфере **A<sub>1</sub>** (*реакция 7*).

6) Установите формулы соединений **A<sub>4</sub>**, **A<sub>5</sub>**, **A<sub>6</sub>**.

7) Напишите уравнения *реакций 5, 6, 7*.

8) Объясните, почему при одних и тех же исходных веществах, в *реакциях 5 и 6* образуются разные продукты.

### Решение.

1) Электролизом расплавов солей щелочных металлов получают галогены. Учитывая, что искомое простое вещество окисляет воду, а не диспропорционирует с ней, и описание его свойств можно сделать вывод, что вещество **A<sub>1</sub>** – фтор. На этот вывод указывает и описанная реакция фтора со льдом, которая протекает при температуре  $-40^\circ\text{C}$ , что описано во многих учебниках.

Прийти к выводу, что речь идёт о фторе можно и используя данные о соединениях церия. Предположим, что в состав соединения  $A_2$  входит 1 атом церия. Тогда вычислим его молекулярную массу.

$$Mr(A_2) = \frac{Ar(Ce)}{\omega(Ce)} = \frac{140}{1 - 0,351852} = 216$$

Тогда определим массу, которая приходится на второй элемент.

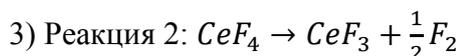
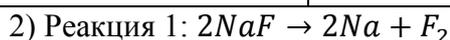
$$n \cdot Ar(A) = Mr(A_2) - Ar(Ce) = 216 - 140 = 76 \Rightarrow Ar(A) = \frac{76}{n}$$

Перебирая значения  $n$  определим, что элементом А является фтор. А формула соединения  $A_2 - CeF_4$ . Учитывая значение потери массы в реакции 2, можем определить молярную массу продукта.

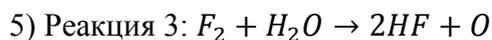
$$M(X) = M(A_2) \cdot (1 - 0,087967) = 197 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Такая масса соответствует трифториду церия.

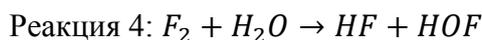
$A$	$A_1$	$A_2$
$F$	$F_2$	$CeF_4$



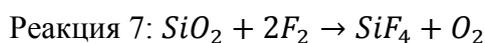
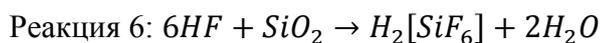
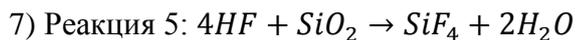
4) В реакции 2 фтор является восстановителем, что считается нехарактерным для него.



Можно принимать реакцию с образованием молекулярного кислорода или фторидов кислорода.



6) Вторым продуктом реакции 4 является плавиковая кислота. При её взаимодействии с диоксидом кремния в зависимости от условий, может образоваться или  $SiF_4$  или  $H_2[SiF_6]$ . Так как соединение  $A_5$  образуется при горении диоксида кремния в атмосфере фтора, то это тетрафторид кремния. Соответственно соединением  $A_6$  является  $H_2[SiF_6]$ .



8) Тетрафторид кремния образуется при взаимодействии газообразного фтороводорода с диоксидом кремния. Если реакция проходит с плавиковой кислотой, при её избытке, происходит образование дополнительных ковалентных связей со фторид

ионами, что приводит к образованию  $H_2[SiF_6]$  в процессе взаимодействия получаемого тетрафторида кремния (который вдобавок гидролизуетея водой) с плавиковой кислотой.

**Система оценивания.**

1) Формулы  $A$  и  $A_1$  – по 1 баллу за каждую.

Подтверждение расчётами – 2 балла.

Формула  $A_2$  – 2 балла. Итого 5 баллов.

2) Реакция 1 – 0,5 балла.

3) Реакция 2 – 1 балл.

4) Отсылка к тому, что фтор является восстановителем в реакции 2 – 1,5 балла.

5) Реакции 3 и 4 – по 1 баллу. Итого 2 балла.

6) Формулы веществ  $A_5, A_6$  – по 1 баллу за каждую.

Формула вещества  $A_4$  – 0,5 балла. Итого 2,5 балла.

7) Уравнения реакций 5-7 – по 1,5 балла за каждое. Итого 4,5 балла.

8) Ответ на вопрос – 2,5 балла. (Ответ должен содержать отсылку к комплексообразованию.)

**Итого 20 баллов за задачу.**

**№2** Смесь двух твёрдых веществ  $A$  и  $B$ , содержащих атомы одного и того же металла, массой 19,8 г растворили в строго необходимом для реакций количестве соляной кислоты. Массовая доля вещества  $A$  в смеси равна 72,73%. При растворении веществ  $A$  и  $B$  в соляной кислоте наблюдали выделение смеси газов  $C$  и  $D$  в мольном соотношении 1 к 1 объёмом 13,44 л (н.у.) и массой 5,4 г. Выделившуюся смесь газов  $C$  и  $D$  сожгли в кислороде.

**Вопросы.**

1) Определите вещества  $C$  и  $D$ .

2) Из каких веществ состояла исходная смесь твёрдых веществ? Вычислите мольные доли компонентов  $A$  и  $B$ .

3) Вычислите массу, объём, среднюю молярную массу и плотность смеси продуктов сгорания газов  $C$  и  $D$ , если они находятся при 130°C и давлении 90 кПа.

**Решение.**

1) Определим сумму молей веществ  $C$  и  $D$ .

$$n(C) + n(D) = \frac{V(C) + V(D)}{V_m} = \frac{13,44}{22,4} = 0,6 \text{ моль}$$

Вычислим среднюю молярную массу веществ  $C$  и  $D$ .

$$\langle M \rangle = \frac{m(C) + m(D)}{n(C) + n(D)} = \frac{5,4}{0,6} = 9 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Так как средняя молярная масса двух газов равна 9, то очевидно, что один из них имеет молярную массу больше 9, а другой имеет молярную массу меньше 9. Газов, имеющих молярную массу меньше 9, ограниченное количество – водород и гелий. Очевидно, что условию задачи соответствует водород. Теперь, когда один из компонентов известен, можно рассчитать молярную массу второго компонента. Так как мольное соотношение веществ С и D равно 1 к 1, то их мольные доли равны 0,5 для каждого. Тогда используя формулу средней молярной массы, можем вычислить молярную массу второго компонента.

$$\langle M \rangle = x_1 M(H_2) + x_2 M_2 \Leftrightarrow 9 = 0,5 \cdot 2 + 0,5 \cdot M_2 \Leftrightarrow M_2 = 16 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Молярной массе 16 г/моль соответствует метан. Тогда вещества С и D это  $H_2$  и  $CH_4$ .

2) Можно предположить, что одно из веществ является карбидом, а второе гидридом или металлом. Карбид металла, который выделяет метан и наиболее часто встречаемый на страницах школьного учебника, это карбид алюминия. Поэтому продолжим решение задачи в предположении, что металл проявляет степень окисления (+3). Если это предположение окажется неверным, то будем рассматривать иные варианты.

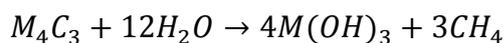
Пусть вещество А это карбид металла. Тогда вычислим его массу.

$$m(A) = 19,8 \cdot 0,7273 = 14,4 \text{ г}$$

Вычислим количество вещества газов.

$$n(H_2) = n(CH_4) = 0,3 \text{ моль}$$

Запишем уравнение реакции в общем виде и сделаем расчёт по нему.



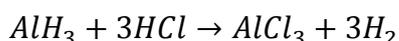
$$n(M_4C_3) = \frac{n(CH_4)}{3} = 0,1 \text{ моль} \Rightarrow M(M_4C_3) = \frac{m(M_4C_3)}{n(M_4C_3)} = 144 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Такой молярной массе соответствует карбид алюминия.

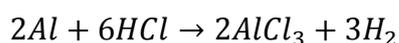
Масса второго компонента равна 5,4 г. Предположим, что это гидрид алюминия.

Вычислим его количество вещества.

$$n(AlH_3) = \frac{5,4}{30} = 0,18 \text{ моль}$$



Тогда по уравнению реакции количество водорода должно быть в 3 раза больше, чем количество гидрида, а именно 0,54 моль, что противоречит данным, так как количество водорода 0,3 моль. Тогда предположим, что это алюминий.



$$n(\text{Al}) = \frac{5,4}{27} = 0,2 \text{ моль} \Rightarrow n(\text{H}_2) = 0,3 \text{ моль}$$

Проведённые расчёты полностью удовлетворяет условию. Следовательно вещества А и В это  $\text{Al}$  и  $\text{Al}_4\text{C}_3$ .

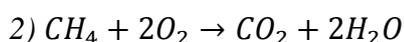
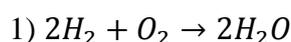
Вычислим мольные доли компонентов.

$$n(\text{Al}) + n(\text{Al}_4\text{C}_3) = 0,2 + 0,1 = 0,3 \text{ моль}$$

$$x(\text{Al}) = \frac{2}{3}; x(\text{Al}_4\text{C}_3) = \frac{1}{3}$$

Можно выразить мольные доли и в процентах.

3) Запишем уравнения горения водорода и метана.



В указанных условиях вода будет находиться в газообразном состоянии.

$$n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2) + 2n(\text{CH}_4) = 0,3 + 0,6 = 0,9 \text{ моль}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 0,9 \cdot 18 = 16,2 \text{ г}$$

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{CH}_4) = 0,3 \text{ моль} \Rightarrow m(\text{CO}_2) = 13,2 \text{ г}$$

Вычислим массу смеси и сумму молей.

$$m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{CO}_2) = 29,4 \text{ г}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{CO}_2) = 1,2 \text{ моль}$$

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{1,2 \cdot 8,314 \cdot 403}{90} = 44,674 \text{ л}$$

$$\langle M \rangle = \frac{m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{CO}_2)}{n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{CO}_2)} = \frac{29,4}{1,2} = 24,5 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

$$\rho = \frac{m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{CO}_2)}{V} = \frac{29,4}{44,674} = 0,6581 \frac{\text{г}}{\text{л}}$$

**Система оценивания.**

1) Идея использовать среднюю молярную массу – 1 балл.

Определение веществ С и D – по 2 балла за каждое. Итого 5 баллов.

2) Масса компонента А – 1 балл.

Составление уравнения(уравнений) или идея перебрать варианты – 1 балл.

Определение веществ А и В – по 2 балла за каждое. Итого 6 баллов.

3) Вычисление каждой величины – по 1 баллу. Итого 4 балла.

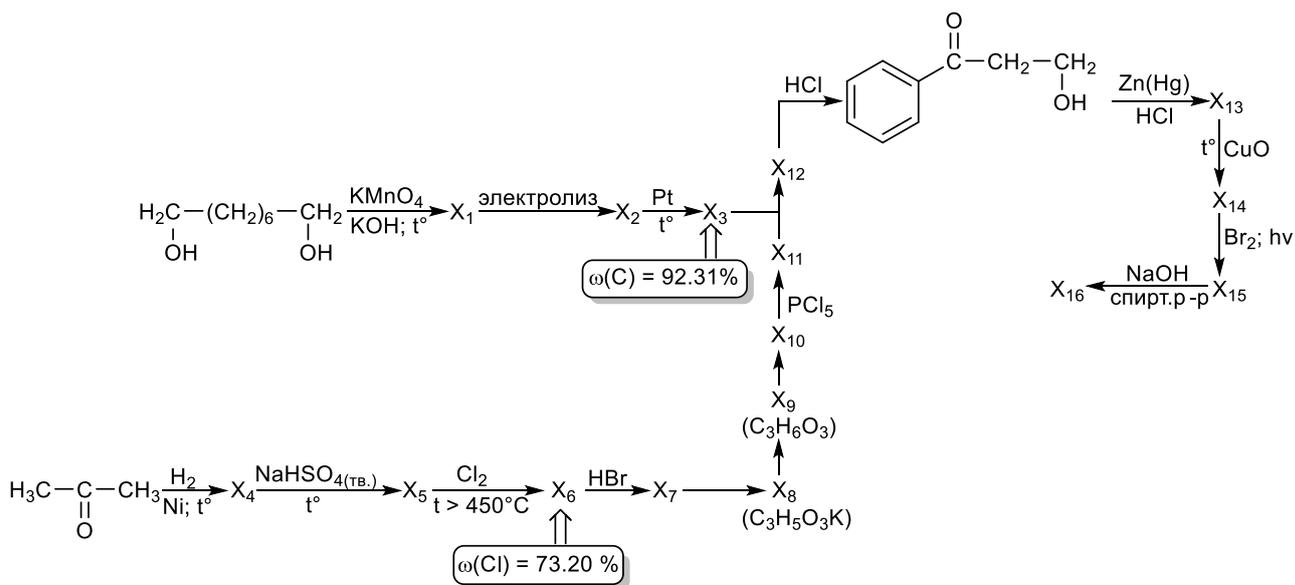
**Итого 15 баллов за задачу.**

**№3** Глинтвейн – горячий алкогольный напиток, который делается из красного вина с добавлением лимона и апельсина, а также различных специй. В качестве одной из основных специй для глинтвейна выступает корица. Как вы прекрасно знаете, у корицы

чудесный аромат (не зря же ее используют в кулинарии). Но кто же отвечает за этот аромат? Вам предоставляется возможность заняться «бумажной химией» и осуществить цепочку превращений, результатом которой и будет вещество, отвечающее за запах корицы.

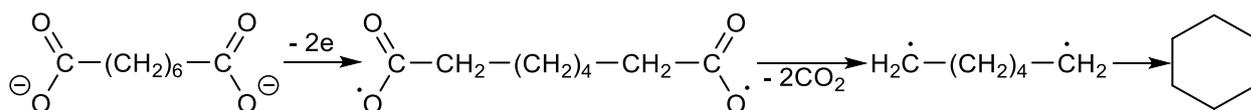
1) Напишите структурные формулы веществ  $X_1 - X_{16}$ .

2) Объясните, почему в реакции получения  $X_{13}$  используется амальгамированный цинк?



### Решение.

Окисление  $\text{KMnO}_4(\text{KOH})$  приводит к октандиоату калия ( $X_1$ ). При дальнейшем электролизе данной соли в качестве продукта образуется циклогексан ( $X_2$ ).



Исходя из процентного содержания углерода в соединении ( $X_3$ ) можно сделать вывод о том, что дегидрирование циклогексана приводит к образованию бензола ( $X_3$ ).

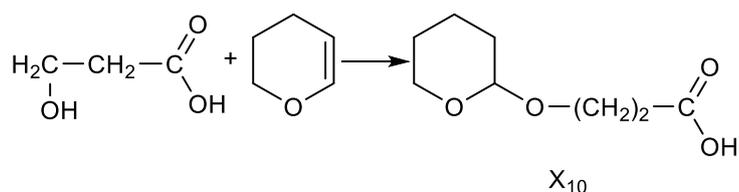
При гидрировании ацетона на никелевом катализаторе получается пропан-2-ол ( $X_4$ ). Следующая реакция – дегидратация спирта – с образованием пропилена ( $X_5$ ).

Исходя из процентного содержания хлора в соединении ( $X_6$ ) можно сделать вывод о том, что хлорирование пропилена приводит к образованию 3,3,3-трихлорпропилена ( $X_6$ ). Последующее гидробромирование приводит к образованию 1,1,1-трихлор-3-бромпропана ( $X_7$ ) (*анти*-марковниковское правило).

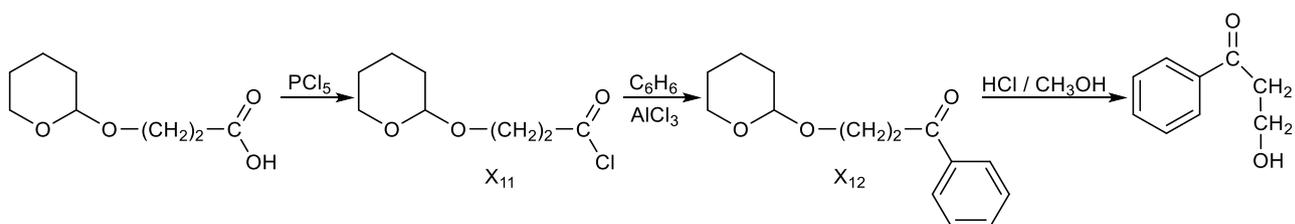
При взаимодействии 1,1,1-трихлор-3-бромпропана с водным раствором гидроксида калия образуется 3-гидроксипропионат калия ( $X_8$ ). Последующее

взаимодействие с соляной кислотой приводит к образованию 3-гидроксипропановой кислоты( $X_9$ ).

Исходя из структуры 3-гидрокси-1-фенилпропан-1-она, можно сделать вывод о том, что к бензолу необходимо добавить 3-гидроксипропаноилхлорид. Однако при добавлении к 3-гидроксипропановой кислоты хлорида фосфора(V) гидроксильная группа также будет подвергаться замещению на галоген. Следовательно, ее следует «защитить». Для это добавим 2,3-дигидропиран:

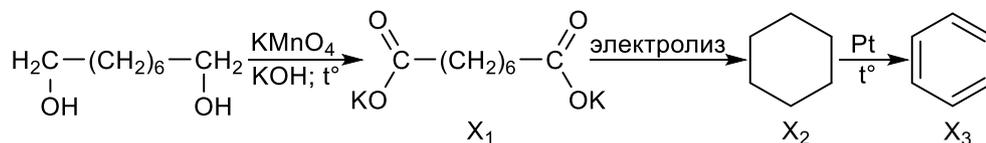


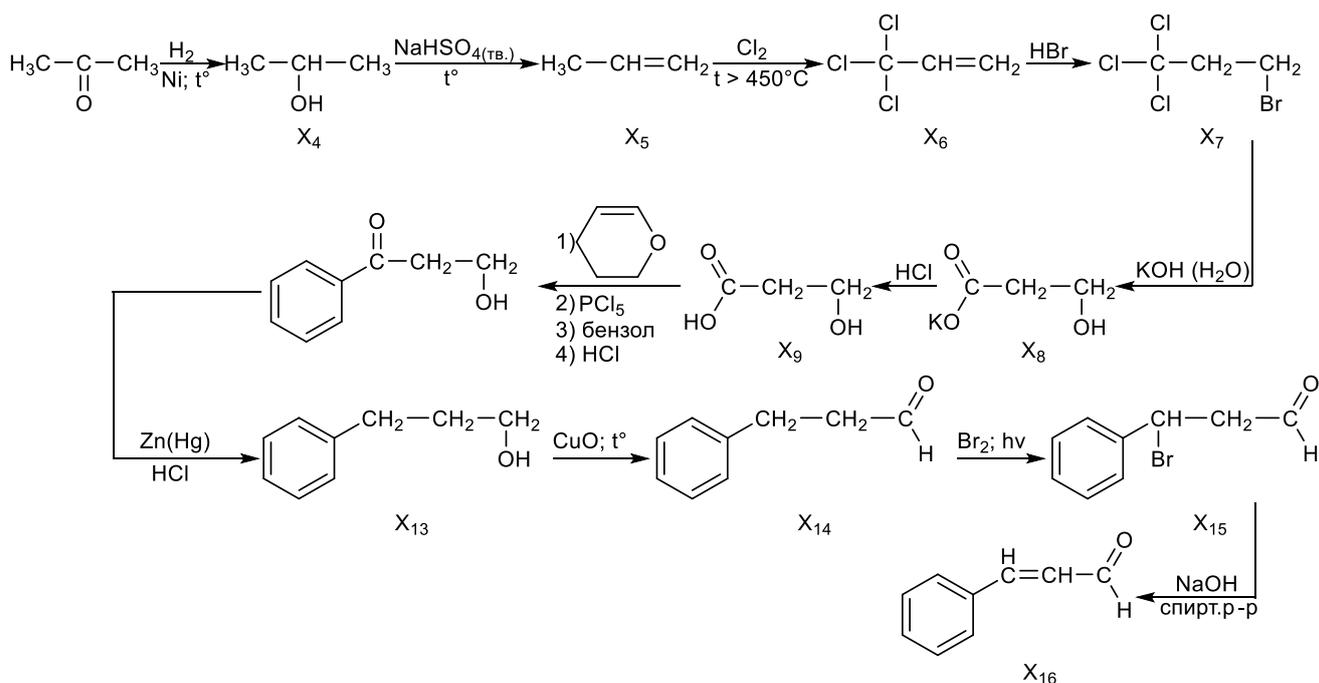
После защиты гидроксильной группы проводим реакцию с хлоридом фосфора(V), затем проводим реакцию ацилирования по Фриделю-Крафтсу и снимаем защиту с помощью кислоты:



Затем проводят восстановление по Клемменсену, которое приводит к 3-фенилпропан-1-олу( $X_{13}$ ). Последующее окисление оксидом меди(II) и бромирование на свету дают 3-фенилпропаналь( $X_{14}$ ) и 3-бром-3-фенилпропаналь( $X_{15}$ ) соответственно. При обработке 3-бром-3-фенилпропаналя спиртовым раствором щелочи получается 3-фенилпроп-2-еналь( $X_{16}$ ) (коричный альдегид).

Ниже представлена схема реакций:





Амальгамированный цинк используется для того, чтобы уменьшить затраты исходных веществ (соляной кислоты).

#### Система оценивания.

1) За каждую верно написанную структуру вещества ставится **1 балл** кроме веществ  $X_8, X_9$  – за них ставится по **2 балла**. Итого **18 баллов**.

При оценивании стоит учесть, что существуют и другие виды защиты первичной гидроксильной группы, помимо приведённого в решении.

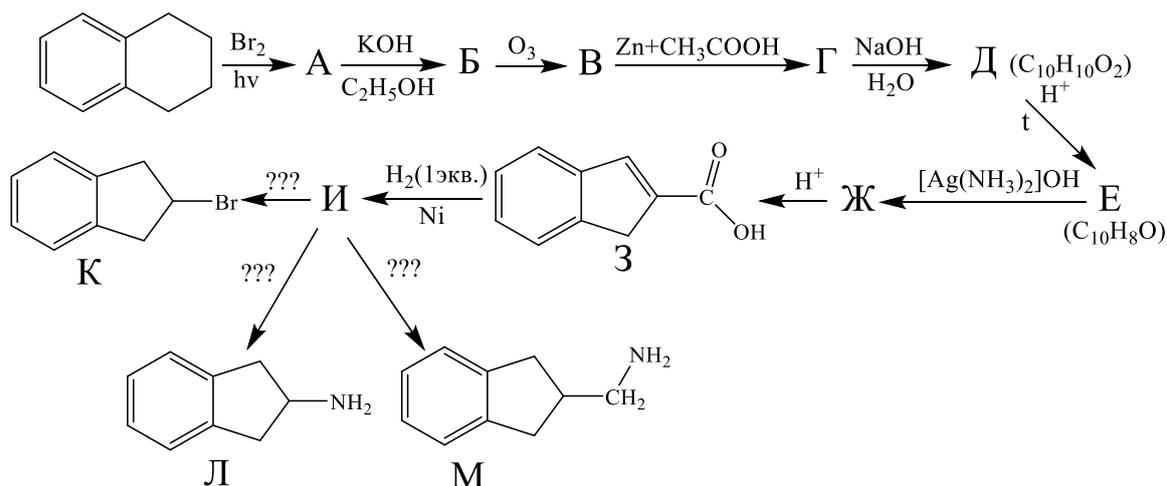
2) Верно ответили на вопрос – **2 балла**.

#### Итого 20 баллов за задачу.

**№4** Химик Колбочкин на страницах одного очень редкого учебника по органической химии нашёл описание интересной цепочки превращений, но не смог определить в ней все промежуточные вещества.

«При фото-химическом бромировании тетралина в качестве основного продукта реакции выделили соединение **А**, которое при действии спиртового раствора гидроксида калия превратилось в вещество **Б**. Вещество **Б** подвергли озонолузу, а озонид **В** обработали цинком с уксусной кислотой. Полученное соединение **Г** обрабатывали гидроксидом натрия в течение длительного времени для образования соединения **Д** ( $C_{10}H_{10}O_2$ ). При небольшом нагревании в присутствии кислоты превращается в соединение **Е** ( $C_{10}H_8O$ ), которое даёт качественную реакцию «серебряного зеркала» с образованием соли **Ж**. Соль **Ж** при обработке кислотой даёт кислоту **З**. Кислоту **З** можно подвергнуть мягкому гидрированию с присоединением 1 моля водорода с образованием продукта **И**. Из продукта **И** легко можно получить бромид **К** и амины **Л** и **М**.»

Вышеуказанные превращения можно записать в виде схемы.



- 1) Установите структурные формулы соединений **A**, **B**, **V**, **G**, **D**, **E**, **Z**, **I**.
- 2) Предложите путь получения бромида **K** и аминов **L** и **M** из соединения **I**.

**Примечание:** для ответа на пункт 2 запишите цепочки превращений с указанием известных Вам условий проведения реакций. Допустимо использовать как малоизвестные одностадийные процессы, так и многостадийные цепочки.

### Решение

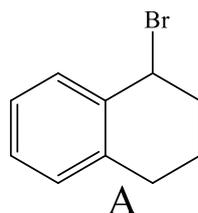
#### Вопрос 1.

Первая стадия является классическим примером радикального замещения. Выбор места замещения атома водорода на атом брома может быть осуществлён двумя путями.

1) На основе общеизвестного примера радикального бромирования н-пропилбензола, при котором замещение происходит в боковой цепи у атома углерода, соседнего к бензольному кольцу. В нашем случае вместо н-пропильной группы присутствует шестичленный цикл, но замещение идёт так же, у атома углерода, соседнего к ароматической системе.

2) На основе механизма радикального замещения. Данная реакция протекает через образование радикалов. Радикал с неспаренным электроном у атома углерода, соседнего к ароматической системе, однозначно обладает большей устойчивостью.

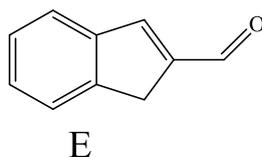
Любое из рассуждений приводит к следующему продукту.



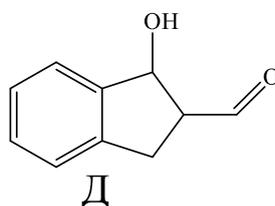
Далее идёт стадия дегидрогалогенирования, приводящая к продукту **B**.



Структура соли **Ж** позволяет так же однозначно определить и структуру альдегида **Е**.

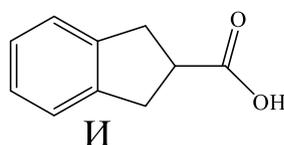


В дополнение приведена и брутто-формула соединения **Е**, что позволяет подтвердить, что структура **Е** приведена верно. Если сравнить брутто-формулы соединений **Д** и **Е**, то можно заметить, что они отличаются ровно на молекулу воды, учитывая условия превращения **Д** в **Е**, логично предположить, что это стадия дегидратации, а структура **Д** содержит как спиртовую группу, так и альдегидную.



Разумеется, что структурные формулы **Д** и **Е** могут быть определены и простым написанием механизма этих стадий, которые суммарно носят название альдольно-кратоновой конденсации.

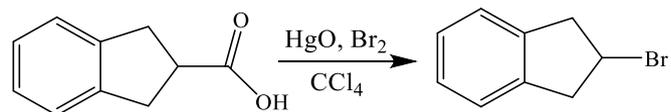
Последнее превращение в вопросе 1 это мягкое гидрирование двойной связи.



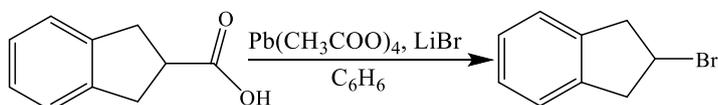
### Вопрос 2.

Важно понимать, что данный вопрос имеет несколько решений. Рассмотрим каждый процесс.

Получить бромид **К** из кислоты **И** можно в одну стадию по модифицированной реакции Бородина-Хундиккера – нагревание смеси карбоновой кислоты, оксида ртути(II) и брома в четырёххлористом углероде.

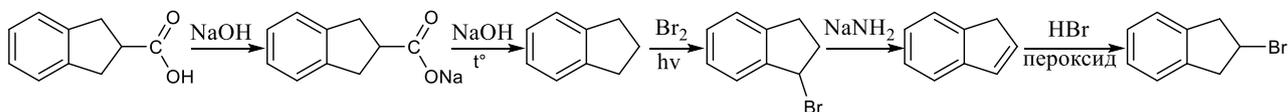


Для этого превращения так же можно использовать метод окислительного декарбоксилирования Кочи.

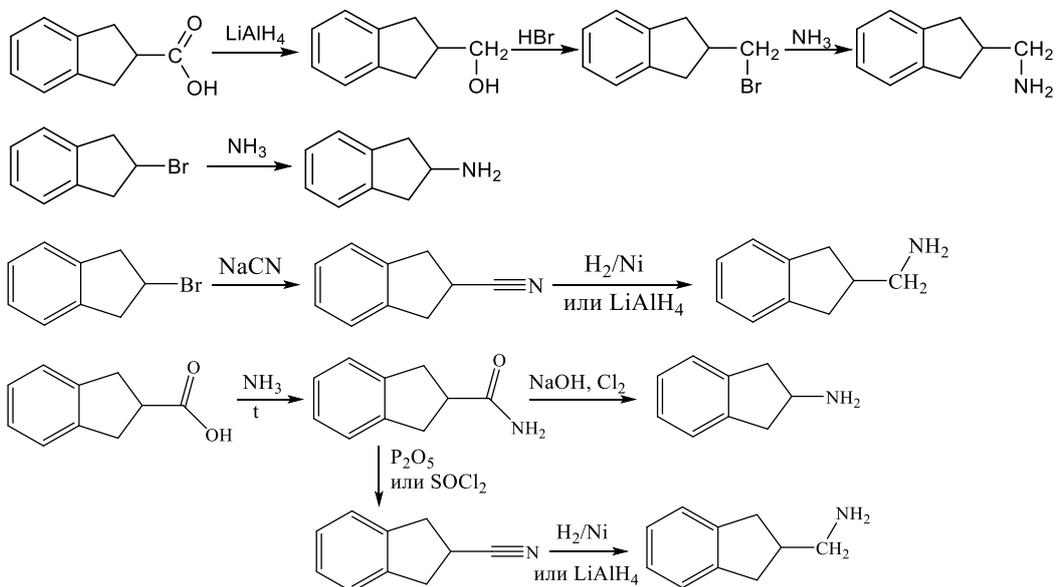


Схемы реакций Бородина-Хунсдиккера или Кочи допустимо записывать без указания растворителя!

Участник может предложить и многостадийный способ получения бромида **К**. Например следующий. Вместо амида натрия можно использовать и спиртовой раствор щелочи.



Получение амина **Л** можно провести из бромида **К** действием избытка аммиака. А амин **М** получается из **К** действием цианида натрия с последующим восстановлением нитрила. Можно предложить и альтернативные способы. Ниже приведём несколько из возможных вариантов решения.



**Система оценивания:**

1. Структурные формулы соединений **А**, **Б**, **В<sub>1</sub>** или **В<sub>2</sub>**, **Г**, **Д**, **Е**, **Ж**, **И** по 1б.

Итого 8 б.

2. Синтез соединения **К** – 3б. Синтез соединений **Л** и **М** по 2б. Итого 7б.

**Итого за задачу 15б.**

**№5** При нагревании 1 моль бинарного вещества **X**, состоящего из элементов **A** и **B**, в сосуде объёмом 2 л при 300°C разложению на простые вещества  $A_2$  и  $B_2$  подверглось 0,1% от исходного количества **X**.

Известно, что вещества **X**,  $A_2$  и  $B_2$  являются газами при комнатных условиях. Элемент **A** не проявляет валентности равной номеру группы, а элемент **B** может приобретать положительную степень окисления, равную номеру группы. При этом элементы **A** и **B** находятся в одной подгруппе. Если вещество **X** подвергнется полному разложению, то количество газообразных веществ в системе возрастёт в 2 раза.

- 1) Определите элементы **A** и **B**.
- 2) Определите формулу вещества **X** и напишите уравнение его разложения.
- 3) Вычислите давление в сосуде при достижении равновесия.
- 4) Запишите выражение для константы равновесия реакции разложения **X** и вычислите её значение.
- 5) По данным таблицы вычислите изменение энтропии, энтальпии и энергии Гиббса. Зависимостью изменения энтальпии и изменения энтропии от температуры можно пренебречь.

	<b>X</b>	$B_2$	$A_2$
$S_{298}^\circ, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	282	223	202,7

- 6) Как нужно изменить объём сосуда, чтобы увеличить степень разложения **X**?  
 Ответ аргументируйте.
- 7) Какой объём сосуда надо выбрать, чтобы при температуре 300°C разложилось 0,5% вещества **X**.

**Справочная информация.**

Связь термодинамических величин  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Связь константы равновесия и энергии Гиббса:  $\Delta G = -RT \ln K_p$ .

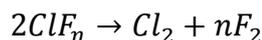
**Решение.**

1) Целесообразно начать решение с определения элемента **A**. Простых веществ, которые при стандартных условиях являются газами не много. Если наложить условие, что элемент **A** не проявляет валентности, равной номеру группы, то остаются 3 варианта –  $N_2, O_2, F_2$  и соответствующие им элементы (инертные газы в рассмотрение не берём, так как они не подходят под условие задачи). Элемент **B** тоже образует газообразное вещество при стандартных условиях и находится с элементами **A** в одной группе. Оставшиеся элементы подгруппы азота и кислорода газами не являются. Из галогенов кроме фтора

газом является только хлор, бром образует жидкое простое вещество, а йод – твёрдое. Тогда условию задачи удовлетворяет следующая пара элементов – А – F, Б – Cl.

2) Учитывая, что фтор более электроотрицательный элемент, и валентные возможности хлора формула вещества X в общем виде можно записать как  $ClF_n$ .

По условию задачи, количество газообразных веществ в системе возрастает в 2 раза при полном разложении X. В общем виде процесс можно записать следующим образом.



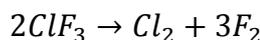
Пусть разлагается ровно 2 моль неизвестного фторида хлора. Тогда образуется  $(n + 1)$  продуктов реакции. По условию задачи, отношение количества продуктов реакции к исходным веществам равно 2. Запишем это условие в математическом виде:

$$\frac{n + 1}{2} = 2$$

Решая это уравнение, находим, что  $n = 3$ . Тогда формула X –  $ClF_3$ .

Отметим, что такой же ответ можно получить разумным перебором значений  $n = 1; 3; 5$ .

Запишем уравнение разложения X:



Принимается и ответ с дробными коэффициентами.

3) Если разлагается 0,1% от исходного количества трифторида хлора, то его останется 0,999 моль. При этом образуется 0,0005 моль хлора и 0,0015 моль фтора. Тогда всего в системе будет присутствовать 1,001 моль газообразных веществ в состоянии равновесия.

По уравнению состояния идеального газа определим давление в системе, предварительно переведя значение температуры в Кельвины:

$$P_{\text{общ}} = \frac{nRT}{V} = \frac{1,001 \cdot 8,314 \cdot 573}{2} = 2384,34 \text{ кПа}$$

(Расчёт можно проводить и с использованием системы  $\text{м}^3 - \text{Па}$ .)

4) Учитывая вопрос 7 целесообразно записать константу равновесия через парциальные давления или мольные доли.

$$K_p = \frac{p(Cl_2) \cdot p^3(F_2)}{p^2(ClF_3)}; \quad K_x = \frac{x(Cl_2) \cdot x^3(F_2)}{x^2(ClF_3)}$$

Из условия задачи явно не следует, что записать нужно одну из проведённых констант, а более знакомой школьнику является константа равновесия, выраженная через равновесные концентрации, поэтому **принимается верная запись константы равновесия, выраженная через любой параметр и оценивается полным баллом.** Так

же нужно учитывать, что уравнение разложения  $X$  может быть записано с дробными коэффициентами, что ни в коем случае не является ошибкой.

Вычислим значение  $K_x$ . Для этого составим таблицу:

	$ClF_3$	$Cl_2$	$F_2$
Количество вещества в начальный момент	1	0	0
Изменение количества вещества	-0,001	+0,0005	+0,0015
В состоянии равновесия	$1 - 0,001 = 0,999$	+0,0005	+0,0015
Сумма молей	$\sum n = 1 - 0,001 + 0,0005 + 0,0015 = 1,001$		
Равновесные молярные доли	0,998	0,0005	0,0015

Подставив значения равновесных молярных долей в выражение для константы равновесия, определим её численное значение.

$$K_x = \frac{x(Cl_2) \cdot x^3(F_2)}{x^2(ClF_3)} = \frac{0,0005 \cdot 0,0015^3}{0,998^2} = 1,694 \cdot 10^{-12}$$

Приведём и возможные значения  $K_p$ .

$$K_p = K_x \cdot (P_{\text{общ}})^{\Delta n} = 1,694 \cdot 10^{-12} \cdot 2384,34^2 = 9,63 \cdot 10^{-6} \text{ кПа}^2 = 9,385 \cdot 10^{-10} \text{ атм}^2 \approx 9,385 \cdot 10^{-10} \text{ бар}^2$$

5) По данным таблицы можно вычислить изменение энтропии реакции разложения трифторида хлора.

$$\Delta S = S(Cl_2) + 3S(F_2) - 2S(ClF_3) = 223 + 3 \cdot 202,7 - 2 \cdot 282 = 267,1 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

По уравнению связи энергии Гиббса и константы равновесия можно вычислить изменение энергии Гиббса:

$$\Delta G = -RT \ln K_p = -8,314 \cdot 573 \ln(9,385 \cdot 10^{-10}) = 99,026 \text{ кДж}$$

Важно понимать, что в это уравнение подставляется значение константы равновесия, выраженной именно в бар или атм, или значение стандартной константы равновесия.

Из уравнения  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  выразим изменение энтальпии и найдём её численное значение.

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = 99026 + 573 \cdot 267,1 = 252074 \text{ Дж} = 252,074 \text{ кДж}$$

б) Согласно принципу Ле-Шателье, при понижении давления в данной реакции равновесие сместится вправо, то есть степень разложения трифторида хлора увеличится. Для понижения давления объём нужно увеличить. Сослаться можно и на уравнение

Менделеева-Клапейрона в виде  $p = \frac{nRT}{V}$ , с увеличением объёма при постоянной температуре значение давления будет уменьшаться.

7) При увеличении степени разложения изменится значение константы  $K_x$ . Если изменяется объём, то и давление тоже изменится. При этом, значение константы равновесия  $K_p$  от давления не зависит, как и  $K_c$ .

Вычислим новое значение  $K_x$ .

	$ClF_3$	$Cl_2$	$F_2$
Количество вещества в начальный момент	1	0	0
Изменение количества вещества	-0,005	+0,0025	+0,0075
В состоянии равновесия	$1 - 0,005 = 0,995$	+0,0025	+0,0075
Сумма молей	$\sum n = 1 - 0,005 + 0,0025 + 0,0075 = 1,005$		
Равновесные молярные доли	0,99005	0,00249	0,00746

$$K_x = \frac{x(Cl_2) \cdot x^3(F_2)}{x^2(ClF_3)} = \frac{0,00249 \cdot 0,00746^3}{0,99005^2} = 1,054 \cdot 10^{-9}$$

Используя связь между константами равновесия, вычислим значение давления в системе.

$$K_p = K_x \cdot (P_{\text{общ}})^{\Delta n} \Leftrightarrow (P_{\text{общ}})^{\Delta n} = \frac{K_p}{K_x} \Rightarrow P_{\text{общ}} = \sqrt{\frac{K_p}{K_x}} = \sqrt{\frac{9,63 \cdot 10^{-6}}{1,054 \cdot 10^{-9}}} = 95,58 \text{ кПа}$$

Если в вышеуказанное выражение подставить значение  $K_p$ , выраженное через другую величину, то будет получено верное значение давления, но тоже в другой единице измерения.

Вычислим объём сосуда.

$$V = \frac{nRT}{P_{\text{общ}}} = \frac{1,005 \cdot 8,314 \cdot 573}{95,58} = 50,1 \text{ л}$$

#### Система оценивания.

1. Определение элементов А и Б – 2б.
2. Определение формулы Х – 1б. Запись уравнения разложения – 1б. Итого 2б.
3. Расчёт общего давления – 1,5б.

Принимается ответ в любой разумной размерности.

4. Запись выражения константы равновесия – 1б.

Принимается любая верно записанная константа (через давления, концентрации, молярные доли, равновесные моли и т.д.).

Расчёт значения константы равновесия – 1,5б.

Оценивается аналогично записи константы. Итого 2,5б.

5. Расчёт  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  по 1б. Итого 3б.

6. Правильный ответ с аргументацией – 1б.

7. Расчёт  $K_x$ ,  $P_{\text{общ}}$ ,  $V$  по 1б.

Если расчёт конечного объёма произведён альтернативным методом, то за весь пункт 3б. Итого 3б.

**Итого за задачу 15б.**