

КРИТЕРИИ И МЕТОДИКА ОЦЕНИВАНИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ  
ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ РЕГИОНАЛЬНОГО ЭТАПА ПО ХИМИИ С  
УКАЗАНИЕМ МАКСИМАЛЬНО ВОЗМОЖНОГО КОЛИЧЕСТВА БАЛЛОВ ЗА  
КАЖДОЕ ЗАДАНИЕ И ОБЩЕГО КОЛИЧЕСТВА МАКСИМАЛЬНО  
ВОЗМОЖНЫХ БАЛЛОВ ПО ИТОГАМ ВЫПОЛНЕНИЯ ВСЕХ ЗАДАНИЙ

ДЛЯ ЖЮРИ

2014–2015

## Оглавление

Пояснительная записка ..... **Ошибка! Закладка не определена.**

### Обучающие решения и система оценивания заданий теоретического тура

Девятый класс .....	4
Решение задачи 9-1 (авторы Архангельская О. В., Долженко В.Д.).....	4
Решение задачи 9-2 (авторы А. А. Дроздов, М. Н. Андреев).....	5
Решение задачи 9-3 (авторы А. А. Дроздов, М. Н. Андреев).....	6
Решение задачи 9-4 (авторы Масоуд С., Апяри В.).....	7
Решение задачи 9-5 (авторы Каргов С. И., Ерёмин В. В.) .....	10
Десятый класс .....	12
Решение задачи 10-1 (автор Долженко В. Д.) .....	12
Решение задачи 10-2 (авторы А. А. Дроздов, М. Н. Андреев).....	13
Решение задачи 10-3 (авторы Апяри В. В., Архангельская О. В., Емельянов В. Е.) .....	15
Решение задачи 10-4 (автор С. Г. Бахтин) .....	19
Решение задачи 10-5 (Ерёмин В. В., Лисицын А. З.).....	21
Одиннадцатый класс .....	23
Решение задачи 11-1 (авторы А. А. Дроздов, М. Н. Андреев) .....	23
Решение задачи 11-2 (авторы Апяри В. В., Архангельская О. В., Емельянов В. Е.).....	24
Решение задачи 11-3 (автор С. Г. Бахтин) .....	28
Решение задачи 11-4 (автор И. В. Трушков): .....	30
Решение задачи 11-5 (автор Ерёмин В. В.) .....	32

### Обучающие решения и система оценивания заданий экспериментального тура

Девятый класс .....	35
Десятый класс .....	39
Одиннадцатый класс .....	41

### ***Пояснительная записка***

В задание теоретического тура входит 5 задач, каждая из которых максимально оценивается в 20 баллов, т.е. за выполнение всех задач теоретического тура можно получить максимум 100 баллов. Выполнение практического тура максимально оценивается в 30 баллов. Максимальное количество баллов, которое может получить участник за оба тура составляет 130 баллов.

### 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,  $0,4 < x < 0,6$ .

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

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

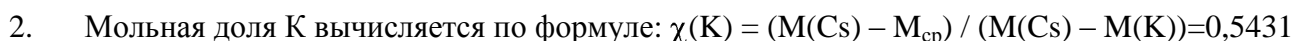
Решим неравенства:

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

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

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 <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	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·xH<sub>2</sub>O**, получаем

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

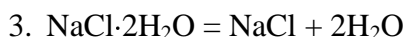
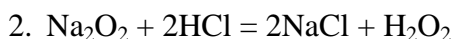
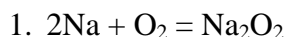
При  $x = 1$ ,  $M(\text{В}) = 29,24$  г/моль, что меньше атомной массы хлора.

При  $x = 2$ ,  $M(\text{В}) = 58,5$  г/моль, что соответствует молярной массе NaCl.

При  $x = 3$ ,  $M(\text{В}) = 87,7$  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 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, **В** – хлорид натрия NaCl, **Г** – дигидрат хлорида натрия NaCl·2H<sub>2</sub>O.

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  $0^{\circ}\text{C}$  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  $-20^{\circ}\text{C}$ . Тогда масса хлорида натрия, оставшегося в растворе при  $-20^{\circ}\text{C}$ , равна  $25,5 - 58,5x$ . Составим уравнение на основе растворимости при  $-20^{\circ}\text{C}$ :

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

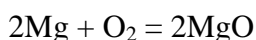
откуда  $x = 0,082$  моль, или 7,75 г дигидрата хлорида натрия.

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.

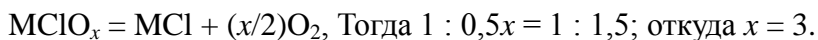


$$n(\text{Mg}) = 10,8 / 24 = 0,45 \text{ моль, значит } n(\text{O}_2) = 0,225 \text{ моль.}$$

Белый творожистый осадок, получающийся при действии нитрата серебра – это  $\text{AgCl}$ , 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  $\text{MClO}_x$ .

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

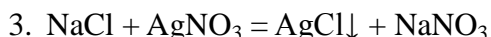
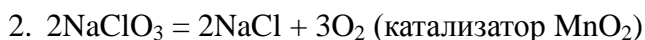
При нагревании выделение газа происходит по реакции



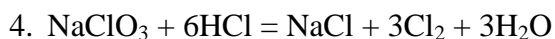
Разложению был подвергнут **хлорат**. Хлораты щелочных металлов – **белые** кристаллические порошки. По условию, разложение прошло количественно, значит, в смеси был катализатор. Исходный серый порошок – смесь, содержащая помимо хлората еще и катализатор. Оставшийся темный осадок – это и есть катализатор,  $\text{MnO}_2$ . Таким образом, масса  $\text{MClO}_3$  равна  $18 - 2 = 16$  г.

Серый порошок – смесь хлората натрия и катализатора  $\text{MnO}_2$ .

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



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



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., Апяри 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:

$\text{NaHCO}_3$  – гидрокарбонат натрия; пищевая или питьевая сода

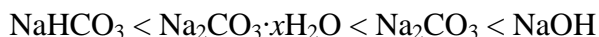
$\text{Na}_2\text{CO}_3$  – карбонат натрия; кальцинированная сода

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  – 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  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

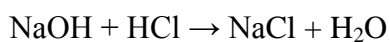
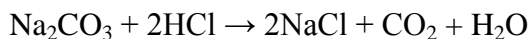
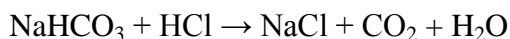
$\text{NaOH}$  – гидроксид натрия; каустическая сода

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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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  $\text{NaOH}$ , при этом молярность его

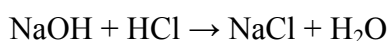
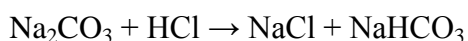
раствора будет еще больше, поскольку молярная масса NaOH меньше, чем Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. На основании этих соображений получим следующий ряд:



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<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O. А так как по условию известно, что все 4 компонента в смесях различны, то, следовательно, нет и смеси, состоящей из NaHCO<sub>3</sub> 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<sub>3</sub>.

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



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

Отсюда находим:  $\nu(X_1) = 2,3c$ ;  $\nu(\text{NaOH}) = 8,4c$ ;  $\nu(X_2) = 1,5c$ ;  $\nu(\text{NaHCO}_3) = 10c$ . 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  $X_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $M(X_2) = 106$ ), то получим  $M(X_1) = 288$ , что близко к молярной массе декагидрата карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Таким образом, рассматриваемые смеси имеют следующий качественный состав:

1)  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; 2)  $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Вычислим массовые доли компонентов:

$$1) \quad \omega(\text{NaOH}) = \frac{40 \cdot 8,4c}{286 \cdot 2,3c + 40 \cdot 8,4c} \cdot 100\% = 33,8\%, \quad \text{Смесь I}$$
$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 66,2\%$$

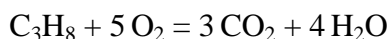
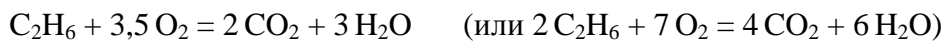
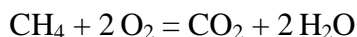
$$2) \quad \omega(\text{NaHCO}_3) = \frac{84 \cdot 10c}{106 \cdot 1,5c + 84 \cdot 10c} \cdot 100\% = 84,1\%, \quad \text{Смесь II}$$
$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 15,9\%$$

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
<b>ИТОГО</b>	<b>20 баллов</b>

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

1) Уравнения сгорания углеводородов в кислороде:



2) Теплоты сгорания на 1 грамм углеводорода:

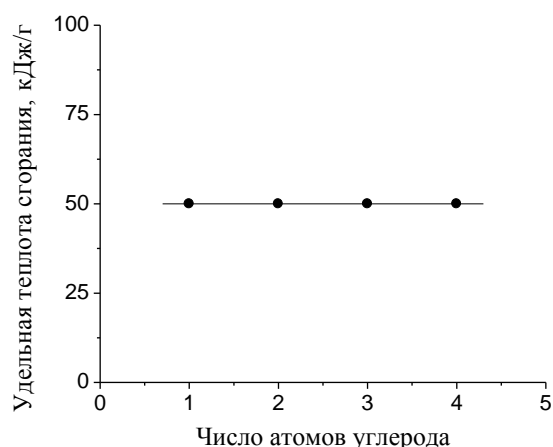
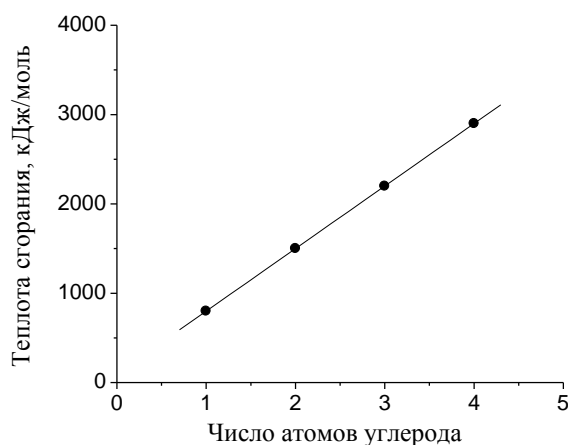
$$Q_1 = 800 \text{ кДж/моль} / 16 \text{ г/моль} = 50 \text{ кДж/г}$$

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

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

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

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  $\text{CH}_2$ , 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:

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

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

$$100 + 700n = 3600$$

$n = 5$ , 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.

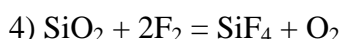
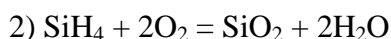
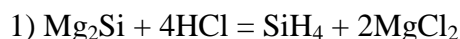
При взаимодействии **Д** с  $F_2$ , образуется фторид или оксофторид (т. к. **Д** образуется при взаимодействии с  $O_2$ ), его молярная масса:  $M = d \cdot V_M = 4,647 \cdot 22,4 = 104,09$  г/моль. Близкие молярные массы имеют  $RbF$ ,  $ZnF_2$ ,  $SiF_4$ ,  $POF_3$ . Однако  $RbF$ ,  $ZnF_2$  – твердые 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** –  $SiF_4$ .

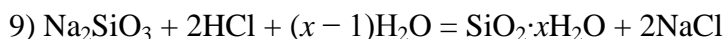
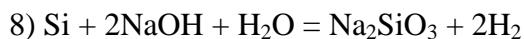
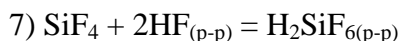
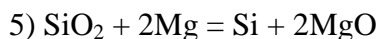
При взаимодействии Si с хлором образуется хлорид  $SiCl_4$  (**L**). Кремний реагирует с щелочами с выделением водорода и образованием силиката (**I**). «Кремниевая кислота» очень слабая и легко вытесняется из солей в виде  $SiO_2 \cdot xH_2O$  (**H**). Сродство кремния к фтору велико и гидратированный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

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

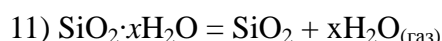
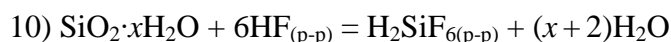
#### Уравнения реакций:



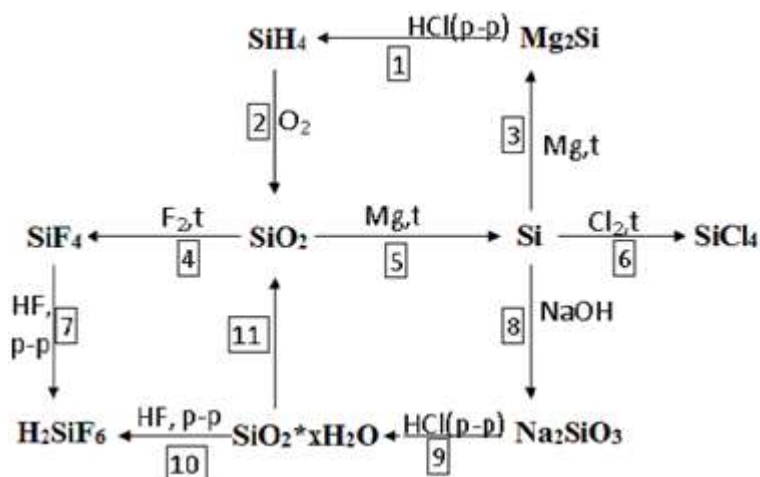
(в ходе этой реакции выделяется большое количество теплоты, поэтому  $OF_2$  в условиях реакции образоваться не может, т. к. термически неустойчив)



( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  или  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  – неверно, т.к. в условиях реакции образуется смесь поликремниевых кислот)



**Схема превращений:**



2. Минералы имеющие состав  $\text{SiO}_2$  – 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
<b>ИТОГО</b>	<b>20 баллов</b>

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

1. По условию задачи соединение  $\text{X}_2$  может быть оксидом металла X. Общая формула оксида металла  $\text{XO}_n$ , тогда справедливо соотношение

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

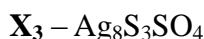
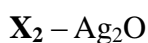
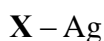
где  $M(\text{X})$  – молярная масса металла и  $n = 0,5; 1; 1,5; 2; \dots$  Преобразуя (1), получим

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

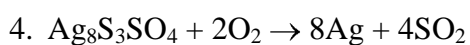
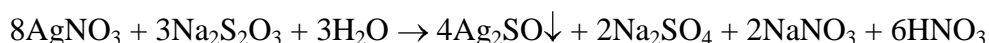
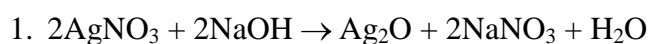


Нагревание солей серебра обычно приводит к восстановлению металла. Тогда  $M(X_1) = M(\text{Ag}) / (1 - 0,365) = 170$  г/моль. Это соответствует молярной массе нитрата серебра, которое широко используется в аналитической химии.

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  $X_3 - \text{AgS}_{1/2}\text{O}_{1/2}$  или  $\text{Ag}_2\text{SO}$ . Это может соответствовать **смешанной соли двух анионов** – сульфида и сульфата (сульфида там быть не может, так как сульфиты разлагаются кислотами, а в реакции образования соли происходит выделение кислоты) состава  $\text{Ag}_{2n}\text{S}_x(\text{SO}_4)_y$ . Соответствие брутто-формуле  $\text{Ag}_2\text{SO}$  возможно при  $n = 4, x = 3, y = 1$ .  $X_3 - \text{Ag}_8\text{S}_3\text{SO}_4$ .



2. Уравнение реакций:



Система оценивания:

- |   |          |
|---|----------|
| 1. Определение X и X <sub>1</sub> – по 2 балла      | 4 балла  |
| 2. За определение X <sub>2</sub>                    | 2 балла  |
| 3. За определение простейшей формулы X <sub>3</sub> | 2 балла  |
| 4. За 4 уравнения реакций – по 2 балла              | 8 баллов |
| 5. За установление точного состава X <sub>3</sub>   | 3 балла  |
| 6. За отнесение X <sub>3</sub> 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**

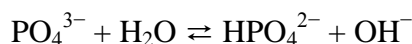
1.

моль/л	$\text{H}_3\text{PO}_4$	+	$3\text{KOH}$	=	$\text{K}_3\text{PO}_4$	+	$3\text{H}_2\text{O}$
Было	0,05		0,15				
Прореаг.	0,05		0,15				
Ост., образ.	0		0		0,05		

2. Молярная концентрация  $\text{K}_3\text{PO}_4$  равна 0,05 моль/л.

3.  $\text{PO}_4^{3-}$  – основание.

4.  $\text{K}_3\text{PO}_4 \rightarrow 3\text{K}^+ + \text{PO}_4^{3-}$



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

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  $[\text{OH}^-] = x$ , 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  $h = [\text{OH}^-]/C(\text{K}_3\text{PO}_4) = 0,024 \cdot 100/0,05 = 48\%$ , 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	$\text{H}_3\text{PO}_4$	+	$\text{KOH}$	=	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	+	$\text{H}_2\text{O}$
Было	0,05		0,07				
Прореаг.	0,05		0,05				
Ост., образ.	–		0,02		0,05		

ДАЛЕЕ

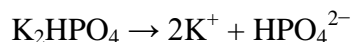
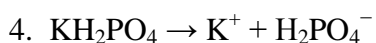
моль/л	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	+	$\text{KOH}$	=	$\text{K}_2\text{HPO}_4$	+	$\text{H}_2\text{O}$
Было	0,05		0,02				
Прореаг.	0,02		0,02				
Ост., образ.	0,03		–		0,02		

Или суммарное уравнение:

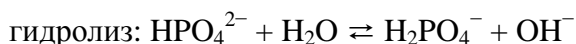
моль/л	$5\text{H}_3\text{PO}_4$	+	$7\text{KOH}$	=	$3\text{KH}_2\text{PO}_4$	+	$2\text{K}_2\text{HPO}_4$	+	$7\text{H}_2\text{O}$
Было	0,05		0,07						
Прореаг.	0,05		0,07						
Ост., образ.	–		–		0,03		0,02		

2. Молярная концентрация  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  равна 0,02 моль/л. Молярная концентрация  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  равна 0,03 моль/л.

3. Буферная система. В этой системе  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) играет роль сопряженного основания, а  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) – роль сопряженной кислоты.



Равновесие, связывающее кислоту  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  с сопряженным с ней основанием  $\text{HPO}_4^{2-}$  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 продиссоциировавших ионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , которая, в свою очередь, равна  $[\text{H}^+]$ , и плюс концентрация ионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , которые образовались за счет гидролиза  $\text{HPO}_4^{2-}$ , равная  $[\text{OH}^-]$ . Аналогично, концентрация ионов  $\text{HPO}_4^{2-}$  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  $K_r$ :

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

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

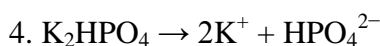
### Выход 3

1.

моль/л	$\text{H}_3\text{PO}_4$	+	$2\text{KOH}$	=	$\text{K}_2\text{HPO}_4$	+	$2\text{H}_2\text{O}$
Было	0,05		0,1				
Прореаг.	0,05		0,1				
Ост., образ.	–		–		0,05		

2. Молярная концентрация  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  равна 0,05 моль/л.

3.  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  является, согласно протолитической теории, амфолитом, т. е. анион этой соли может проявлять свойства кислоты (отдавая протон) и свойства основания (принимая протон):



$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$  гидролиз,  $\text{HPO}_4^{2-}$  – основание

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

6.  $K_r \gg K_{\text{дш}}$  (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:

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

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)

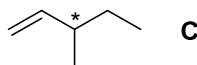
1. Для упрощения расчета составим таблицу, обозначив как  $a$  – общий объем алкенов в исходной смеси:

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	$0,25a$		$7,17 - 1,75a$		$0,75a$

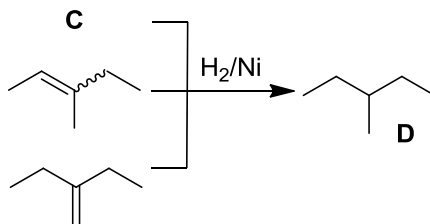
Конечный объем смеси =  $0,25a + (7,17 - 1,75a) + 0,75a = 5,15$ . Тогда  $a = 2,693$  л  $\approx 2,7$  л.

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

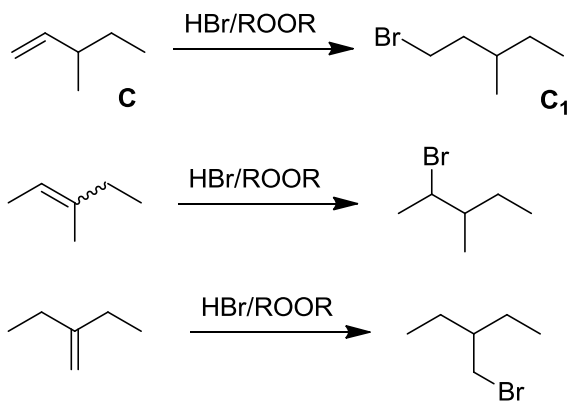
3. Молекулы **C** содержат асимметрический атом углерода, то есть атом с четырьмя разными заместителями. Для алкенов  $C_6H_{12}$  это возможно лишь для 3-метилпентена-1:



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

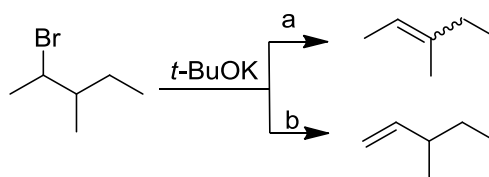


На основании результата взаимодействия алкенов с  $HBr$  невозможно различить **A** и **B**, поскольку, согласно условию, основным продуктом в реакциях всех трех углеводородов является бромид **E**. Однако взаимодействие с  $HBr$  в присутствии перекиси ( $ROOR$ ) протекает против правила Марковникова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

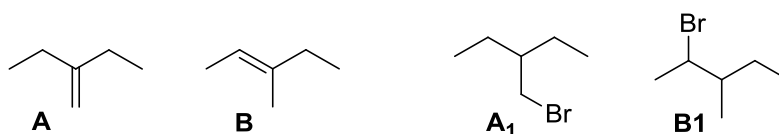


Бромид **C<sub>1</sub>** под действием основания отщепляет  $HBr$ , превращаясь обратно в **C**. Точно так же, в третьем варианте отщепление  $HBr$  возможно единственным способом с образованием

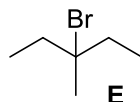
исходного алкена. Следовательно, это соединение **A1**. Элиминирование  $\text{HBr}$  возможно двумя путями только для продукта второй реакции:



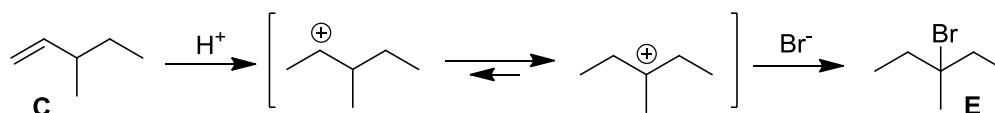
Путь *a* – это обычное элиминирование по правилу Зайцева. Он приводит к образованию исходного алкена. Путь *b* – элиминирование «по Гофману». Протекание элиминирования по этому пути объясняется тем, что *трет*-бутилат калия – объемное основание. Поэтому атака на более стерически доступный атом водорода  $\text{CH}_3$  группы протекает быстрее, чем атака на менее доступный водород группы  $\text{CH}$ . Итак, структуры соединений:



Основной продукт взаимодействия **A**, **B** и **C** с  $\text{HBr}$  имеет структуру:



Это результат обычного электрофильного присоединения  $\text{HBr}$  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**:

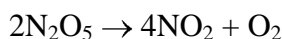


Система оценивания:

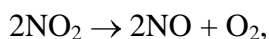
1	Расчет объема алкенов	2 балла
2	Установление молекулярной формулы алкенов	2 балла
3	Структурные формулы соединений А–Е – по 2 балла. Структурные формулы соединений А <sub>1</sub> –С <sub>1</sub> – по 1 баллу	13 баллов
4	Правильное указание соединения В – 1 балл. Два изомера с правильным названием – по 1 баллу за каждый (если есть изомеры, но нет названия с использованием <i>E/Z</i> -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) N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:



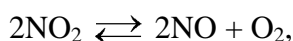
образуется 0,4 моль NO<sub>2</sub> и 0,1 моль O<sub>2</sub>, всего в смеси стало 0,7 моль газов (включая исходные 0,2 моль O<sub>2</sub>). Даже если бы весь NO<sub>2</sub> затем разложился на NO и O<sub>2</sub>:



то общее количество газов составило бы 0,9 моль, на самом деле – меньше, так как NO<sub>2</sub> разлагается обратимо.

По условию, количество газов после реакции увеличилось в 4 раза. Если бы N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> был газом, то в конечной смеси должно было бы содержаться 1,6 моль газов, что невозможно. Следовательно, исходный N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> был твёрдым.

2. В конечной равновесной смеси содержится  $0,2 \cdot 4 = 0,8$  моль газов. Пусть  $x$  моль NO<sub>2</sub> разложилось:



тогда состав равновесной смеси – следующий:  $(0,4 - x)$  моль NO<sub>2</sub>,  $x$  моль NO и  $(0,3 + x/2)$  моль O<sub>2</sub>.

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

$x = 0,2$ . Состав смеси: 0,2 моль NO<sub>2</sub> (25 %), 0,2 моль NO (25 %), 0,4 моль O<sub>2</sub> (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 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в конечной равновесной смеси станет больше вещества, однако константа равновесия разложения NO<sub>2</sub> не изменится. Поскольку объём сосуда в обоих случаях одинаковый, константу равновесия можно выразить не через

равновесные концентрации, а через равновесные моли. В первом опыте:

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

Пусть исходное количество  $\text{N}_2\text{O}_5$  во втором опыте было  $a$  моль, тогда после его полного разложения в сосуде содержалось  $2a$  моль  $\text{NO}_2$  и  $(a/2 + 0,2)$  моль  $\text{O}_2$ . Затем  $2a \cdot 0,4 = 0,8a$  моль  $\text{NO}_2$  разложилось на  $\text{NO}$  и  $\text{O}_2$  и в равновесной смеси получилось:  $1,2a$  моль  $\text{NO}_2$ ,  $0,8a$  моль  $\text{NO}$  и  $(0,5a + 0,2 + 0,4a) = (0,9a + 0,2)$  моль  $\text{O}_2$ . Подставляем эти равновесные количества в константу равновесия:

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

$a = 0,778$  моль. В конечной смеси содержится  $1,2 \cdot 0,778 = 0,933$  моль  $\text{NO}_2$ ,  $0,8 \cdot 0,778 = 0,622$  моль  $\text{NO}$  и  $0,9 \cdot 0,778 + 0,2 = 0,9$  моль  $\text{O}_2$ , всего – 2,455 моль. Давление увеличилось по сравнению с первоначальным давлением  $\text{O}_2$  в  $2,455 / 0,2 = 12,3$  раза.

*Ответы:*

1. В твёрдом.
2. По 25 %  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ , 50 %  $\text{O}_2$ . Плотность по водороду – 17,5.
3. 0,778 моль  $\text{N}_2\text{O}_5$ . В 12,3 раза.

Система оценивания:

1. Уравнение реакции разложения  $\text{N}_2\text{O}_5$  – 1 балл

Расчет конечного количества молей в случае твердого и газообразного  $\text{N}_2\text{O}_5$  – 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  $\text{N}_2\text{O}_5$  – 2 балла

Расчет исходного количества  $\text{N}_2\text{O}_5$  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**:  $\omega(\text{Y}) = 100 - \omega(\text{X}) = 100 - 17,02 = 82,98 \%$ .

Представив формулу соединения в виде  $\text{M}_n\text{X}$ , где  $n$  – валентность неметалла, при  $M = 7$  (Li) и  $n = 1$ ;  $X = (7 / 0,8298) - 7 = 1,43$  г/моль

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**A** –  $\text{K}_2\text{O}$ , **Б** –  $\text{K}_2\text{O}_2$ , **В** –  $\text{KO}_2$ , **Г** –  $\text{KO}_3$ .

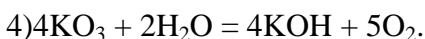
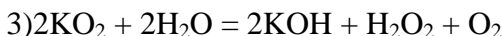
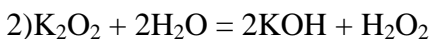
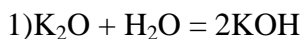
По другому способу из данных задачи можно рассчитать индексы в формулах неизвестных соединений.

	$\omega(\text{X})\%$	$\omega(\text{Y})\%$	$\omega(\text{X})/\omega(\text{Y})$	$\omega(\text{X})/\omega(\text{Y})/0,205$	$\omega(\text{Y})/\omega(\text{X})$	$\omega(\text{Y})/\omega(\text{X})/0,813$	формула
<b>A</b>	17,02	82,98	0,205	1	4,875	6	$\text{Y}_2\text{X}$
<b>Б</b>	29,09	70,91	0,410	2	2,438	3	$\text{YX}$
<b>В</b>	45,07	54,93	0,820	4	1,219	1,5	$\text{YX}_2$
<b>Г</b>	55,17	44,83	1,231	6	0,813	1	$\text{YX}_3$

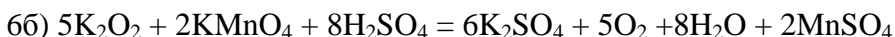
Общий состав соединений **A–Г** можно записать как  $\text{Y}_m\text{X}_n$ . Также можно предположить, что  $m$  и  $n$  относительно небольшие числа. Попробуем их определить. Сначала найдём массовую долю **Y**. Далее рассчитаем частные  $\omega(\text{X})/\omega(\text{Y})$  и  $\omega(\text{Y})/\omega(\text{X})$  и разделим их на

наименьшее их 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 А  $m/n = 2$ , а  $n/m = 1/2$  и  $m = 2$ ,  $n = 1$ . Формула А –  $Y_2X$

2. Реакции с водой:



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



Система Оценивания:

Определение веществ, по 2 балла за каждое из 4 веществ	8 баллов
Уравнения реакций: по 2 балла (взаимодействие с водой и А + В)	10 баллов
Распознавание А и Б	2 балла
<b>ИТОГО</b>	<b>20 баллов</b>

**Решение задачи 11-2 (авторы Апяри 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.

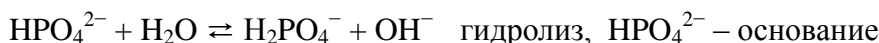
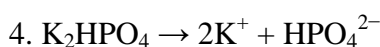
моль/л	$H_3PO_4$	+	$2KOH$	=	$K_2HPO_4$	+	$2H_2O$
Было	0,1		0,2				
Прореаг.	0,1		0,2				
Ост., образ.	–		–		0,1		

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):



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

6.  $K_r \gg K_{\text{дл}}$  (более чем на 6 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:

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

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

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

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

\*Можно считать и по упрощенной формуле:

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

$$\text{Тогда } [\text{OH}^-] = \sqrt{K_r \cdot C_c} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-7} \cdot 0,1} = 1,26 \cdot 10^{-4}, \text{ pOH} = 3,9, \text{ pH} = \mathbf{10,1}$$

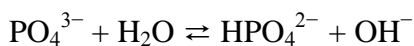
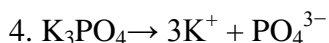
### Выход 2

1.

Моль/л	$\text{H}_3\text{PO}_4$	+ 3КОН	=	$\text{K}_3\text{PO}_4$	+ 3H <sub>2</sub> O
Было	0,1	0,3			
Прореаг.	0,1	0,3			
Ост., образ.	0	0		0,1	

2. Молярная концентрация  $\text{K}_3\text{PO}_4$  равна 0,1 моль/л.

3.  $\text{PO}_4^{3-}$  – основание.



$$5. K_r = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_{\text{III}}} = \frac{10^{-14}}{4.79 \cdot 10^{-13}} = 0,0209$$

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  $[\text{OH}^-] = x$ , 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 прогидролизованых 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	$\text{H}_3\text{PO}_4$	+	$\text{KOH}$	=	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	+	$\text{H}_2\text{O}$
Было	0,1		0,16				
Прореаг.	0,1		0,1				
Ост., образ.	–		0,06		0,1		

ДАЛЕЕ

моль/л	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	+	$\text{KOH}$	=	$\text{K}_2\text{HPO}_4$	+	$\text{H}_2\text{O}$
Было	0,1		0,06				
Прореаг.	0,06		0,06				
Ост., образ.	0,04		–		0,06		

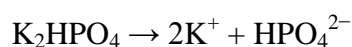
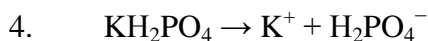
Или суммарное уравнение:

Моль/л	5H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	+ 8KOH	=	2KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	+ 3K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	+ 8H <sub>2</sub> O
Было	0,1	0,16				
Прореаг.	0,1	0,16				
Ост.,образ.	–	–		0,04	0,06	

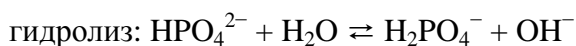
2. Молярная концентрация K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> равна 0,06 моль/л. Молярная концентрация KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> равна 0,04 моль/л.

3. Буферная система. В этой системе K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) играет роль сопряженного основания,

а. KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) – роль сопряженной кислоты



Равновесие, связывающее кислоту H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> с сопряженным с ней основанием HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в водном растворе, может быть записано и как диссоциация, и как гидролиз:



\* Принимается запись любого из этих равновесий

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

\* 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<sub>М</sub>(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) за вычетом концентрации продиссоциировавших ионов H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, которая, в свою очередь, равна [H<sup>+</sup>], и плюс концентрация ионов H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, которые образовались за счет гидролиза HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, равная [OH<sup>-</sup>]. Аналогично, концентрация ионов HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> увеличивается на величину, равную [H<sup>+</sup>], и уменьшается на величину, равную [OH<sup>-</sup>].

Константа равновесного процесса (K<sub>дл</sub> = 6,23·10<sup>-8</sup>):

$$K_{\text{дл}} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{[\text{H}^+] \cdot (C_{\text{с}} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-])}{C_{\text{к}} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]} \approx \frac{[\text{H}^+] \cdot C_{\text{с}}}{C_{\text{к}}} \quad [\text{H}^+] = K_{\text{дл}} \frac{C_{\text{к}}}{C_{\text{с}}}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg K \frac{C_{\text{к}}}{C_{\text{с}}} = \text{pK} + \lg K \frac{C_{\text{с}}}{C_{\text{к}}}$$

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

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

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

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

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

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.

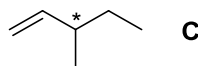
### Решение задачи 11-3 (автор С. Г. Бахтин)

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

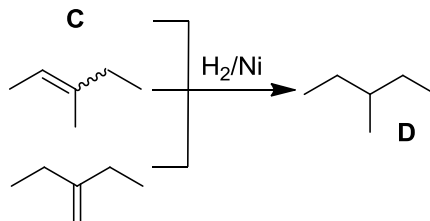
V, л	$C_nH_{2n}$	+	$H_2$	$\rightarrow$	$C_nH_{2n+2}$
Было	$a$		$7,17 - a$		0
Вступило в реакцию	$0,75a$		$0,75a$		$0,75a$
После реакции	$0,25a$		$7,17 - 1,75a$		$0,75a$

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

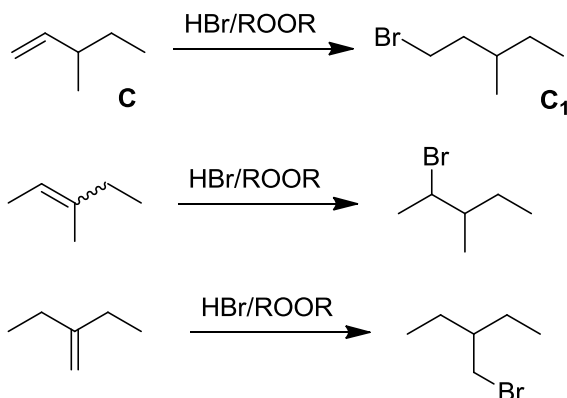
- $M(C_nH_{2n}) = 10,1 / (2,7 / 22,4) = 84$ , то есть молекулярная формула  $C_6H_{12}$ .
- Молекулы  $C$  содержат асимметрический атом углерода, то есть атом с четырьмя разными заместителями. Для алкенов  $C_6H_{12}$  это возможно лишь для 3-метилпентена-1:



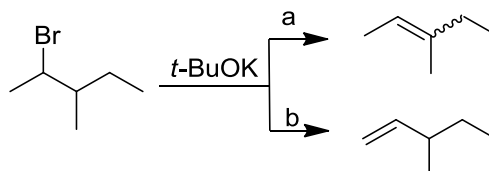
При гидрировании **C** превращается в 3-метилпентан. Существует еще только 2 структурно изомерных алкена, также образующих этот продукт в ходе гидрирования:



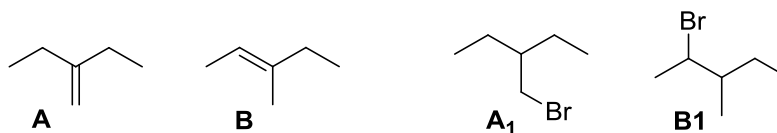
На основании результата взаимодействия алкенов с  $\text{HBr}$  невозможно различить **A** и **B**, поскольку, согласно условию, основным продуктом в реакциях всех трех углеводородов является бромид **E**. Однако взаимодействие с  $\text{HBr}$  в присутствии перекиси ( $\text{ROOR}$ ) протекает против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



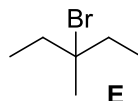
Бромид **C1** под действием основания отщепляет  $\text{HBr}$ , превращаясь обратно в **C**. Точно так же, в третьем варианте отщепление  $\text{HBr}$  возможно единственным способом с образованием исходного алкена. Следовательно, это соединение **A1**. Элиминирование  $\text{HBr}$  возможно двумя путями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



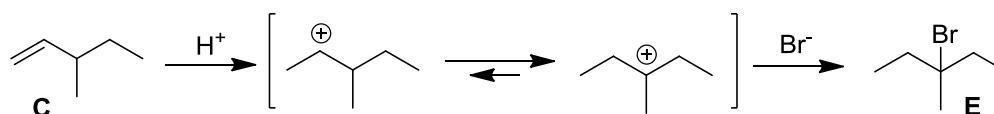
Путь *a* – это обычное элиминирование по правилу Зайцева. Он приводит к образованию исходного алкена. Путь *b* – элиминирование «по Гофману». Протекание элиминирования по этому пути объясняется тем, что *tert*-бутилат калия – объемное основание. Поэтому атака на более стерически доступный атом водорода  $\text{CH}_3$  группы протекает быстрее, чем атака на менее доступный водород группы  $\text{CH}$ . Итак, структуры соединений:



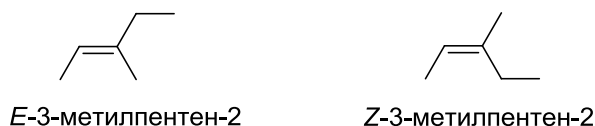
Основной продукт взаимодействия **A**, **B** и **C** с  $\text{HBr}$  имеет структуру:



Это результат обычного электрофильного присоединения  $\text{HBr}$  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 <b>A–E</b> – по 2 балла. Структурные формулы соединений <b>A<sub>1</sub>–C<sub>1</sub></b> – по 1 баллу  | 13 баллов |
| 4 | Правильное указание соединения <b>B</b> – 1 балл. Два изомера с правильным названием – по 1 баллу за каждый (если есть изомеры, но нет названия с использованием <i>E/Z</i> -номенклатуры, то по 0,5 балла) | 3 балла   |

ИТОГО 20 баллов

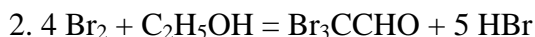
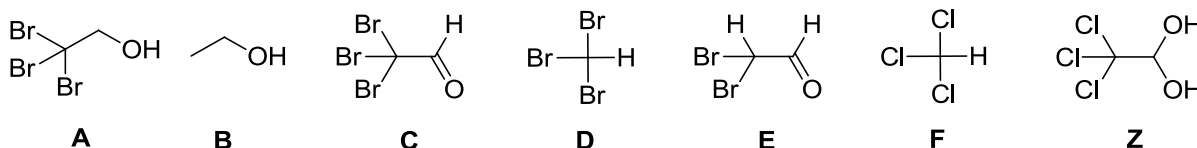
**Решение задачи 11-4 (автор И. В. Трушков):**

1. Есть несколько простых веществ, состоящих из двухатомных молекул:  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  и галогены. Поскольку при нагревании водного раствора **A** отщепляется  $\text{HX}$ , а **F** по структуре аналогичен **D**, можно сделать вывод, что **X** и **Y** – галогены. Тогда формулу **A** мы можем написать в общем виде  $\text{RHX}_{n+1}$ , а формулу **E** –  $\text{RX}_n$ . 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  $X = Cl$  ( $M_X = 35,5$ )  $M_R = 16,9$  ( $\approx 17$ ), 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  $C_3H_6$ , поскольку соединение  $C_3H_6Br_2$  не может образоваться в результате отщепления молекулы  $HBr$  от **A**. Значит, формула остатка **R**:  $C_2H_2O$ . Итак,  $X = Br$ , **E** имеет формулу  $C_2H_2Br_2O$ , а **A** –  $C_2H_3Br_3O$ . Продолжая расчёты, можно определить, что соединение **D** имеет формулу  $CNBr_3$ . 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  $HCHal_3$  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,  $Br_3CCH_2OH$ , а **E** – 2,2-дибромуксусный альдегид,  $Br_2CHCHO$  (продукт изомеризации нестабильного енола  $Br_2C=CHON$ ). Соединение **B** – этанол или уксусный альдегид. Однако в качестве растворителя используется только спирт, т. е. **B** –  $C_2H_5OH$ . **A** образуется при восстановлении **C**. С учетом содержания брома в **C** можно определить его молекулярную формулу как  $C_2HBr_3O$ , то есть  $Br_3CCHO$  – трибромуксусный альдегид, или бромаль. Поскольку **F** имеет структуру, аналогичную структуре **D**, можно сделать вывод, что это другой галоформ,  $CNY_3$ . Из содержания в нём галогена следует, что  $Y = Cl$ , а  $Y_2 = Cl_2$ . 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  $C=O$  с образованием  $Cl_3CCH(OH)_2$ . 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:



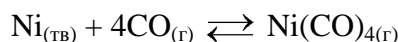
Система оценивания :

- 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  $\text{Ni}$ , израсходовалось  $4x$  моль  $\text{CO}$ , 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  $\text{CO}$  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:



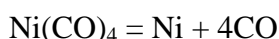
$$[\text{Ni}(\text{CO})_4] = \nu / V = 0,32 / 20,2 = 0,016 \text{ моль/л,}$$

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

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

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 мольная 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**

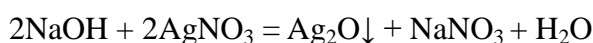
## Девятый класс

### РЕШЕНИЕ

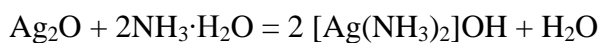
(автор: Саморукова О. Л.)

#### 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  $\text{AgNO}_3$ , при этом наблюдается выпадение осадка. Если выпавший осадок бурого цвета, то это означает, что в склянке находится  $\text{NaOH}$ , если белый или сероватый, – то  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . 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  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Начинаем работу с проверки на  $\text{CO}_3^{2-}$ . На предметное стекло помещаем небольшое количество предварительно перемешанной пробы и капаем  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Если в анализируемом веществе есть ионы  $\text{CO}_3^{2-}$ , 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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . 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  $\text{PbCl}_2$ , 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  $\text{KI}$ , то после охлаждения раствора мы увидим образование жёлтых кристаллов  $\text{PbI}_2$  (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  $\text{NH}_4^+$ , 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  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . 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: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{NH}_4\text{Cl}$

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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Наблюдаем выпадение осадка  $\text{PbSO}_4$  (*реакция 5*), который растворяется в избытке щелочи (*реакция 6*) ( $\text{BaSO}_4$  – 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  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

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

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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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

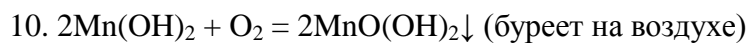
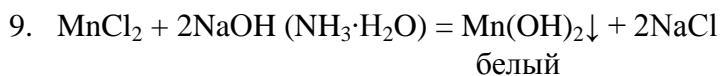
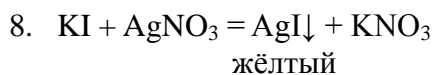
вывод об отсутствии ионов аммония. Переносим в чистую пробирку новую порцию пробы и добавляем по каплям раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Наблюдаем выпадение белого осадка (*реакция 7*), который не растворяется в избытке кислоты, растворе аммиака и щёлочи. Это может быть только осадок  $\text{BaSO}_4$ . 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  $\text{AgNO}_3$ . Отделяем осадок, а к раствору добавляем  $\text{AgNO}_3$ . Наблюдаем выделение осадка, который имеет жёлтую окраску (*реакция 8*). Жёлтый осадок –  $\text{AgI}$ . Таким образом мы открыли соль  $\text{KI}$ .

### Пример 3. Смесь: $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{MnCl}_2$

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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Наблюдаем вспенивание пробы и выделение газа (*реакция 1*). Выделяется газ  $\text{CO}_2$ . Это значит, что мы открыли соль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . 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  $\text{MnCl}_2$ .

### 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	<b>Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl</b>	<b>Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, KI</b>	<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MnCl<sub>2</sub></b>
2 вариант	<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MnCl<sub>2</sub></b>	<b>Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl</b>	<b>Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, KI</b>
3 вариант	<b>Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, KI</b>	<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MnCl<sub>2</sub></b>	<b>Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl</b>

## Десятый класс

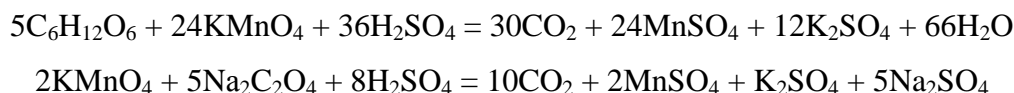
### РЕШЕНИЕ

(авторы: Апяри В.В., Саморукова О.Л.)

1.

Пропуск №	Пропущенная формула
1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
2	KMnO <sub>4</sub>
3	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
4	KMnO <sub>4</sub>
	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 ( $\Delta m$ , г) между реальным значением массы глюкозы и величиной, полученной участником, в соответствии со следующей таблицей:

***Решения экспериментального тура***

$\Delta t$ , 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  $\text{KMnO}_4$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Серная кислота обеспечивает кислотность среды, необходимую для количественного восстановления перманганат-ионов до ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и предотвращения гидролиза образующихся в процессе титрования ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ; фосфорную кислоту добавляют для связывания гидратированных ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , 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:

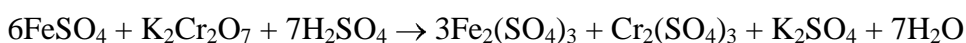
$$\frac{5c(\text{KMnO}_4)V_1(\text{KMnO}_4)}{V(\text{FeSO}_4)} = \frac{5c(\text{KMnO}_4)V_2(\text{KMnO}_4) + 6c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V(\text{FeSO}_4)}.$$

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

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 ( $\Delta m$ , г) между реальным значением массы сульфата железа и величиной, полученной участником, в соответствии со следующей таблицей:

$\Delta m$ , 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**