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

2015–2016

# Оглавление

[Оглавление 2](#_Toc435121441)

[Пояснительная записка 3](#_Toc435121442)

[Девятый класс 4](#_Toc435121443)

[Решение задачи 9-1 (автор: Ильин М. А.) 4](#_Toc435121444)

[Решение Задачи 9-2 (автор: Лебедева О.К.) 6](#_Toc435121445)

[Решение Задачи 9-3 (авторы: Медведев И. Н., Долженко В. Д.) 8](#_Toc435121446)

[Решение Задачи 9-4 (авторы: Дроздов А. А., Андреев М. Н.) 10](#_Toc435121447)

[Решение Задачи 9-5 (автор: Еремин В. В.) 11](#_Toc435121448)

[Десятый класс 14](#_Toc435121449)

[Решение Задачи 10-1 (автор: Белоусов Ю. А.) 14](#_Toc435121450)

[Решение Задачи 10-2 (авторы: Медведев И. Н., Долженко В. Д.) 16](#_Toc435121451)

[Решение Задачи 10-3 (авторы Гулевич Д. Г., Емельянов В.А.) 20](#_Toc435121452)

[Решение Задачи 10-4 (авторы: Андреев П. А., Трушков И. В.) 22](#_Toc435121453)

[Решение Задачи 10-5 (автор: Ерёмин В. В.) 24](#_Toc435121454)

[Одиннадцатый класс 26](#_Toc435121455)

[Решение Задачи 11-1 (авторы: Сапарбаев Э. С., Емельянов В. А.) 26](#_Toc435121456)

[Решение Задачи 11-2 (автор: Беззубов С. И.) 27](#_Toc435121457)

[Решение Задачи 11-4(автор: Седов И. А.): 30](#_Toc435121458)

[Решение Задачи 11-4(aвторы: Сальников О. Г., Ильин М. А.) 31](#_Toc435121459)

[Решение Задачи 11-5 (автор: Каргов С. И.) 34](#_Toc435121460)

[Девятый класс 37](#_Toc435121461)

[Десятый класс 40](#_Toc435121462)

[Одиннадцатый класс 42](#_Toc435121463)

# Пояснительная записка

В задание теоретического тура входит 5 задач, каждая из которых максимально оценивается в 20 баллов, то есть 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 (автор: Ильин М. А.)

**1.** Обозначим состав хлорида **А** в виде **X**Cl*n*, а атомную массу металла **X** – *x* а. е. м. Тогда:

Перебирая целочисленные значения *n* от 1 до 8, приходим к единственному разумному варианту **X** – Al, а **А** – AlCl3 (*M* = 133,4 г/моль). Учитывая, что стехиометрический состав хлорида **Е** – **Y**Cl3, находим атомную массу металла **Y**:

(133,4 ⋅ 1,187) – (35,45 ⋅ 3) = 158,3 – 106,4 = 51,9 а. е. м.

Таким образом, **Y** – Cr.

**2.** При взаимодействии избытка концентрированного раствора щёлочи с хлоридом алюминия в зависимости от pH возможно образование гидроксокомплексов различного состава (реакция **2**). Гидроксоалюминаты устойчивы лишь в водных растворах, при упаривании их водных растворов и последующем прокаливании (800 °С) происходит образование метаалюминатов (реакция **3**). При пропускании избытка углекислого газа через раствор гидроксоалюминатов выпадает студенистый осадок гидроксида алюминия переменного состава (реакция **4**), который также образуется при добавлении избытка водного раствора аммиака к раствору хлорида алюминия. При взаимодействии гидроксида алюминия с плавиковой кислотой в присутствии фторида натрия образуется соединение, содержащее устойчивый гексафтороалюминат‑ион (реакция **5**).

При добавлении водного раствора сульфида натрия к раствору хлорида хрома происходит необратимый гидролиз, в результате чего образуется осадок гидроксида хрома (III) (реакция **8**). При добавлении избытка раствора соляной кислоты и металлического хрома в инертной атмосфере образуется раствор хлорида хрома (II) (реакция **9**). Концентрированный раствор пероксида водорода в щелочной среде (KOH) приводит к окислению Cr(III), в результате чего образуется хромат калия (реакция **10**). Хромат‑ионы устойчивы лишь в нейтральной и щелочной среде, при подкислении раствором сильной минеральной кислоты (H2SO4 разб.) они довольно быстро превращаются в дихромат‑ионы (реакция **11**), которые в кислой среде проявляют довольно сильные окислительные свойства (реакция **12**). Таким образом, формулы соединений **А–К**:

**А** – AlCl3; **Е** – CrCl3;

**Б** – Na3[Al(OH)6] (Na[Al(OH)4], Na[Al(H2O)2(OH)4]); **Ж** – Cr(OH)3;

**В** – NaAlO2; **З** – CrCl2;

**Г** – Al(OH)3; **И** – K2CrO4;

**Д** – Na3[AlF6]; **К** – K2Cr2O7.

Уравнения реакций (**1**–**12**):

(**1**) 2Al + 3Cl2 → 2AlCl3;

(**2**) AlCl3 + 6NaOHизб. конц. → Na3[Al(OH)6] + 3NaCl,

(AlCl3 + 4NaOHизб. конц. → Na[Al(OH)4] + 3NaCl),

(AlCl3 + 4NaOHизб. конц. + 2H2O → Na[Al(H2O)2(OH)4] + 3NaCl);

(**3**) Na3[Al(OH)6]  NaAlO2 + 2NaOH + 2H2O,

(Na[Al(OH)4]  NaAlO2 + 2H2O),

(Na[Al(H2O)2(OH)4]  NaAlO2 + 4H2O);

(**4**) Na3[Al(OH)6] + 3CO2 изб. → Al(OH)3↓ + 3NaHCO3,

(Na[Al(OH)4] + CO2 изб. → Al(OH)3↓ + NaHCO3),

(Na[Al(H2O)2(OH)4] + CO2 изб. → Al(OH)3↓ + NaHCO3 + 2H2O);

(**5**) Al(OH)3 + 3HFконц. + 3NaF → Na3[AlF6]↓ + 3H2O;

(**6**) AlCl3 + 3NH3 изб. + 3H2O → Al(OH)3↓ + 3NH4Cl;

(**7**) 2Cr + 3Cl2  2CrCl3;

(**8**) 2CrCl3 + 3Na2S + 6H2O → 2Cr(OH)3↓ + 6NaCl + 3H2S↑;

(**9**) 2CrCl3 + 2HCl + 2Cr  4CrCl2 + H2↑,

(2CrCl3 + Cr  3CrCl2);

(**10**) 2Cr(OH)3 + 3H2O2 конц. + 4KOH → 2K2CrO4 + 8H2O;

(**11**) 2K2CrO4 + H2SO4 разб. → K2Cr2O7 + K2SO4 + H2O;

(**12**) 2K2CrO4**тв**. + 16HClконц.  2CrCl3 + 3Cl2↑ + 4KCl + 8H2O.

**3.** Тривиальное (оно же минералогическое) название соединения **Д** – **криолит**. Для получения алюминия используется смесь Al2O3 (~10–15 %) и Na3[AlF6] (~85–90 %). Криолит позволяет **существенно понизить температуру проведения электролиза** (*t*пл.(Al2O3) ~ 2053 °C!), а также **значительно увеличить электропроводность расплава**.

**4.** Водный раствор хлорида хрома (II) будет быстро окисляться кислородом воздуха до соединений Cr(III):

4CrCl2 + O2 + 2H2O → 4Cr(OH)Cl2.

или (в присутствии HCl): 4CrCl2 + O2 + 4HCl → 4CrCl3 + 2H2O

***Система оценивания:***

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **1.** | *Металлы* ***X*** *и* ***Y*** *(с расчётами; без расчётов – 0,5 балла)* | **1 балл** |
| **2.** | *Формулы соединений* ***А–К*** *по 0,5 балла; Уравнения реакций* ***1–12*** *по 1 баллу* | **17 баллов** |
| **3.** | *Тривиальное (минералогическое) название* ***Д*** *– 0,5 балла; Добавление****Д*** *(любой из вариантов в решении) – 0,5 балла* | **1 балл** |
| **4.** | *Уравнение реакции окисления раствора* ***З*** *на воздухе* | **1 балл** |
|  | ***ИТОГО:*** | **20 баллов** |

## Решение Задачи 9-2 (автор: Лебедева О.К.)

1. Из условия задачи видно, что элемент **Х** может образовывать по меньшей мере две кислоты, одна из которых очень сильный окислитель. **Кислота 1** получается при действии азотной кислоты на простое вещество. Значит, элемент **Х** – неметалл, расположенный в главных подгруппах 6–7 групп. Неметаллы главных подгрупп 4–5 группы могут образовывать несколько кислот. Сильным окислителем, способным растворять золото, может быть только азотная кислота в смеси с соляной (царская водка), но в условии сказано, что в реакции не образуются газообразные продукты. Галогены в природе в виде простых веществ не встречаются, значит, речь может идти только об элементе 6 группы главной подгруппы.

В природе часты минералы, содержащие серу и сера встречается в самородном виде.   
У элементов 6 группы могут быть кислоты состава H2ЭО3 и Н2ЭО4.(Э = S, Se, Te, Po).

Элемент **Y – сера**. Элемент **Х** может быть селен, теллур или полоний. По процентному составу **кислоты 1** H2ЭО3 **элемент Х – селен** (Se). (ω = *M*(Se)/*M*(H2SeO3) = 79/129 = 61.2 %). Тогда **кислота 1** – H2SeO3 а **кислота 2** – H2SeO4.

1. 3Se + 4HNO3 + H2O = 3H2SeO3 + 4NO (реакция 1, можно и NO2)

H2SeO3 + H2O2 = H2SeO4 + H20, (реакция 2)

2Au+6H2SeO4=Au2(SeO4)3 + 3H2SeO3 + 3H2O (реакция 3) или

2Au + 6H2SeO4 = Au2(SeO4)3 + 3SeO2 + 6H2O или

2Au + 7H2SeO4 = 2H[Au(SeO4)2] + SeO2 + 6H2O.

1. Селен от Селены греческой богини луны.
2. Установим состав соединения **Б**. Исходя из того, что оно бинарное и включает селен, можно предположить, что это соединение с водородом, алюминием, натрием или оксид. По процентному содержанию селена с учётом того, что в состав входят цепочки Se4 можно исключить соединения с водородом и кислородом. Значит, это алюминий или натрий. Рассмотрим соединение с натрием:

NaxSey *x* : *y* = (12.6 / 23) : (87.3 / 79) = 0.55 : 1.1 = 1 : 2.

Простейшая формула NaSe2. Т. к. соединение содержит цепочки Se4, то формула **B** = Na2Se4. Для алюминия нет веществ, удовлетворяющих условию.

12Se + 2 Al + 8 NaOH = 3Na2Se4 + 2 NaAlO2 + 4 H2O (реакция 4)

***Система оценивания:***

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ***1.*** | *Установление элементов* ***X****,****Y*** *по 2 балла*, | **4 балла** |
| ***2.*** | *Установление формулы* ***кислоты 1*** *и* ***2*** *по 1.5 балла* | **3 балла** |
| ***3.*** | *Уравнения* ***реакции 1–3*** *по 2 балла* | **6 баллов** |
| ***4.*** | *Ответ на вопрос 3* | **1 балл** |
| ***5.*** | *Установление формулы вещества* ***Б*** | **4 балла** |
| ***6.*** | *Уравнение* ***реакции 4*** | **2 балла** |
|  | ***ИТОГО:*** | ***20 баллов*** |

## Решение Задачи 9-3 (авторы: Медведев И. Н., Долженко В. Д.)

1. После первых двух опытов нетронутым осталось вещество **А** массой 0,6005 г. Далее его сожгли и получили газообразный оксид **Е,** количество которого равно 1,12 / 22,4 = 0,05 моль. Пусть он содержит два атома **А** в молекуле, тогда количество **А** равно 0,1 моль и

то есть близко к литию. Но литий газообразных оксидов не образует (к тому же, он растворился бы в предыдущих опытах).

Значит, в молекуле **Е** один атом **А**. Тогда количество **А** равно 0,05 моль и

Тогда это углерод и углекислый газ. Итак, **А –** это С, **Е** – это СО2**.**

Значит, в задаче идёт речь об элементах подгруппы углерода.

***Раствор 1*** не содержит **А** и **Б**, значит в нём содержится только нитрат элемента **В** (так как раствор получен растворением **В** в азотной кислоте). Причём азотная кислота в такой концентрации окисляет элементы группы углерода только до степени окисления +2. В **опыте 4** этот нитрат выделили из раствора и растворили в воде. После этого с помощью сульфида калия был осаждён, вероятно, сульфид. Тогда **З** имеет формулу **В**S (степень окисления равна +2). Если атомная масса **В** равна ***х***, то массовая доля **В** в соединении **З** равна

а поскольку масса **З** равна 3,5890 г, то масса простого вещества **В** равна

Оставшиеся элементы подгруппы углерода при растворении в концентрированной щёлочи окисляются до соединений со степенью окисления +4. Значит, при добавлении кислоты в **опыте 5** выпадает гидратированный оксид вида **Б**О2·*n*H2O. Он при прокаливании даст оксид **Б**О2 (он же вещество **И**). Пусть молярная масса **Б** равна ***y***. Тогда, аналогично предыдущим рассуждениям, исходя из того, что масса **И** равна 2,1030 г, масса **Б** равна

Так как масса исходной смеси равна 4,6915 г, а масса углерода равна 0,6005 г, то

Рассмотрим все возможные варианты:

Если **Б** – это свинец, то ***у*** = 207,2, тогда ***х*** = 55, то есть марганец. Но он находится не в группе углерода.

Если **Б** – это олово, то ***у*** = 118,71, тогда ***х*** = 67,5, то есть между галлием и цинком. Но ни тот, ни другой не располагаются в группе углерода.

Если **Б** – это германий, то ***у*** = 72,61, тогда ***х*** = 88, то есть стронций. Он тоже не в группе углерода.

Если **Б** – это кремний, то **у** = 28,09, тогда ***х*** = 207, то есть свинец.

Число рассматриваемых вариантов можно сократить, если знать, что в щёлочи растворяются только кремний и олово, а чёрный сульфид образует свинец.

Значит, **Б** – это Si**, В** – это Pb, **И** – это SiO2, **З** – это PbS**.**

Газ **Г** – один из оксидов азота, которые обычно выделяются при реакциях металлов с азотной кислотой. Молярная масса **Г** при этом равна 14,88·2,02=30 г/моль. Из всех оксидов азота такую молярную массу имеет только NO. **Г** – это NO.

При реакции кремния с концентрированной щёлочью образуется водород. Значит, газ **Д**– это H2**.**

**Ж** кристаллизовалось из раствора, полученного пропусканием через щёлочь углекислого газа. Значит, это карбонат натрия. Но массовая доля кислорода в **Ж** равна 72,68 % (в безводном карбонате – 45,28 %). Значит, это кристаллогидрат вида Na2CO3·nH2O. Массовую долю кислорода в нём можно выразить:

Значит, **Ж** – это Na2CO3·10H2O.

2) ***Уравнения реакций***

1. 3 Pb + 8 HNO3 = 3 Pb(NO3)2 + 2 NO↑ + 4 H2О

2. Si + 2NaOH + H2O = Na2SiO3 + 2 H2

3. C + O2 = CO2

4. CO2 + 2 NaOH + 9 H2O = Na2CO3·10H2O

5. Pb(NO3)2 + K2S = 2 KNO3 + PbS↓

6. Na2SiO3 + 2 HCl + (n–1) H2O = SiO2·nH2O↓ + 2 NaCl

7. SiO2·nH2O = SiO2 + n H2O

3) Массы углерода и свинца рассчитаны ранее. Теперь довольно легко найти массовые доли веществ в исходной смеси:

**



ω(Si) = 100 % – 12,80 % – 66,25 % = 20,95 %

Количество выделенного из раствора гидрата карбоната натрия:



Т. к. на 1 формульную единицу Na2CO3·10H2O приходится 1 моль углерода, максимальное количество Na2CO3·10H2O равно исходному количеству моль углерода, т. е. 0,05 моль.



***Система оценивания:***

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ***1.*** | *Определение веществ* ***А****–****И*** *по 0,5 балла* |  |
|  | *Расчёты NO, CO2 , PbS, SiO2, Na2CO3·10H2O по 1 баллу* | **9,5 баллов** |
| ***2.*** | *Уравнения реакций по 1 баллу* | **7 баллов** |
| ***3.*** | *Расчёт массовых долей веществ в исходной смеси – 2,5 балла*  *(верные массовые доли для любых 2-х по 1 баллу, третий – 0,5 балла)*  *Расчёт выхода Na2CO3·10H2O – 1 балл* | **3,5 балла** |
|  | ***ИТОГО:*** | ***20 баллов*** |

## Решение Задачи 9-4 (авторы: Дроздов А. А., Андреев М. Н.)

Бурый газ, выделяющийся при реакции неизвестного вещества с концентрированной азотной кислотой – это оксид азота (IV) NO2. Осадок **Х3**, образующийся при действии раствора хлорида бария на азотнокислый раствор, полученный при растворении **Х1**, это сульфат бария BaSO4, нерастворимый в кислотах (фосфат бария в этих условиях не образуется, т. к. в растворе кислая среда из-за большого избытка азотной кислоты). Осадок **Х4**, полученный при добавлении нитрата серебра, это хлорид серебра AgCl. Жёлтый осадок **Х5**, образующийся при осторожном добавлении щёлочи, может представлять собой оксид ртути HgO или фосфат серебра Ag3PO4. Массовое отношение **X3** : **X5** = 1,074 для BaSO4 : HgO, что не соответствует приведённому в условии. В случае фосфата серебра мольное отношение Ag3PO4 : BaSO4 =419·1,39 : 233 = 1 : 2,5, то есть 2Ag3PO4 : 5BaSO4, что соответствует соотношению элементов P : S = 2 : 5 и формуле **X1** P2S5.

Итак,

**X1** = P2S5,

**X2** = NO2,

**X3** = BaSO4,

**X4** = AgCl,

**X5** = Ag3PO4

**2) Уравнения реакций:**

1. P2S5 + 40HNO3 = 2H3PO4 + 5H2SO4 + 40NO2+ 12H2O;
2. H2SO4 + BaCl2 = BaSO4↓+ 2HCl;
3. AgNO3(изб) + HCl = AgCl↓ + HNO3;
4. HNO3 + NaOH = NaNO3 + H2O;
5. H3PO4 + 3NaOH + 3AgNO3 = Ag3PO4↓ + 3NaNO3 + 3H2O.

***Система оценивания:***

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ***1.*** | *Определение веществ* ***Х1****–****Х5*** *по 2 балла* | **10 баллов** |
| ***2.*** | *Уравнения реакций по 2 балла* | **10 баллов** |
|  | ***ИТОГО:*** | ***20 баллов*** |

## Решение Задачи 9-5 (автор: Ерёмин В. В.)

1. Найдём молярную массу смеси.



Оба газа поглощаются щёлочью, поэтому логично предположить, что это – кислотные оксиды, поэтому один из двух элементов – кислород.

Один из газов имеет молярную массу больше, чем 77.3 г/моль, и представляет собой кислотный оксид. Можно предположить Cl2O, тогда второй газообразный оксид – ClO2. Из условия *N*(Cl) = *N*(O) находим, что *N*(Cl2O) = *N*(ClO2), т. е. газ представляет собой эквимолярную смесь Cl2O и ClO2. Проверяем:

*M*ср(Cl2O, ClO2) = 0.5*M*(Cl2O) + 0.5*M*(ClO2) = 77.25 г/моль – подходит.

2. а) При освещении давление увеличивается в 1.5 раза. Это соответствует полному разложению обоих оксидов на простые вещества:

Cl2O = Cl2 + ½ O2

ClO2 = ½ Cl2 + O2

В результате разложения образуется эквимолярная смесь Cl2 и O2. При добавлении щёлочи весь хлор поглощается, окраска исчезает, и давление уменьшается в 2 раза:

Cl2 + 2KOH = KCl + KClO + H2O

(газ – холодный, поэтому образуется гипохлорит).

б) При нагревании давление меняется как вследствие увеличения температуры, так и за счёт химической реакции. Пересчитаем давление на исходную температуру 15°C:

39.5 кПа ⋅ 288 К / 303 К = 37.5 кПа.

Это означает, что за счёт химической реакции оно увеличилось на ¼ по сравнению с первоначальным. Следовательно, при 30°C разложился только один из двух оксидов. Какой именно? Допустим, исходная смесь содержала по *x* моль Cl2O и ClO2, всего 2*x* моль. После нагревания общее количество вещества увеличилось на ¼ и составило 2.5*x* моль, а после добавления щёлочи осталось всего 0.5*x* моль газа (давление уменьшилось в 5 раз). И хлор, и неразложившийся оксид хлора поглощаются раствором щёлочи, следовательно остался кислород O2. В таком количестве (0.5*x* моль) он образуется при разложении Cl2O:

Cl2O = Cl2 + ½ O2

Реакции со щёлочью:

Cl2 + 2KOH = KCl + KClO + H2O

(в этом случае можно принимать и образование KClO3, так как температура более высокая),

2ClO2 + 2KOH = KClO2 + KClO3 + H2O.

*Ответы.*

1. По 50 % Cl2O и ClO2.

2. а) При освещении оба оксида разложились на простые вещества.

б) При нагревании разложился только Cl2O.

***Система оценивания:***

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ***1.*** | *Расчёт молярной массы газа*  *Определение формул газов*  *Определение соотношения*  *(по молярной массе или по мольной доле)* | **2 балла**  **2 балла**  **2 балла** |
| ***2.*** | *4 Уравнения реакций по 2 балла*  *(2 реакции разложения, реакции Cl2 и ClO2 со щёлочью)*  *если продукты правильные, но реакция не уравнена – 1 балл за каждую реакцию* | **8 баллов** |
|  | *Объяснение эксперимента с освещением, с расчётами*  *(идея полного разложения без расчётов – 1 балл)* | **2 балла** |
|  | *Объяснение эксперимента с нагреванием*  *Из них*  *за идею разложения только одного из оксидов – 1 балл*  *за пересчёт давления к исходной температуре – 1 балл* | **4 балла** |
|  | ***ИТОГО:*** | ***20 баллов*** |

# Десятый класс

## Решение Задачи 10-1 (автор: Белоусов Ю. А.)

1. Газ **Б** с плотностью по гелию 16 имеет молярную массу 64 г/моль, что соответствует оксиду серы (IV). Можно предположить, что минерал – сульфид неизвестного металла **Х**, а **В** – оксид того же металла. Поскольку при обжиге образуются эквимолярные количества продуктов, можно заключить, что состав минерала **XS**.

При растворении оксида **В** в серной кислоте образуется сульфат **Х**. Проверим это предположение:

Х2O*n* + *n*H2SO4 = X2(SO4)*n* + *n*H2O

=>

M(X) = M(SO42–)·*n*/2·(X) /(1 – (X)) = 96·*n*/2·(1 – 0.2089)

При *n* = 1 *M*(X) = 12,68 г/моль (нет соответствия)

При *n* = 2 *M*(Х) = 25,35 г/моль (нет соответствия)

При *n* = 3 *M*(Х) = 38,03 г/моль (нет соответствия),

При *n* = 4 *M*(Х) = 50,70 г/моль (V, но из водного раствора выделяется VOSO4).

Таким образом, сульфат состава X2(SO4)n не подходит. При упаривании водного раствора может образоваться кристаллогидрат сульфата **Х**: X2(SO4)n·mH2O. В данном случае придётся перебирать все возможные значения ***n*** и ***m***.

=>

M2(SO4)n

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *m*  *n* | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 1 | 15,05 | 17,43 | 19,80 | **22,18(Na)** | 24,56 | 26,93 | 29,31 | 31,69 | 34,06 |
| 3 | 40,40 | 42,78 | **45,15(Sc)** | 47,53 | 49,91 | 52,28 | 54,66 | 57,04 | 59,41 |

2(M(SO4)n/2·m/2H2O)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *m*  *n* | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 |
| 2 | 30,10 | 34,86 | **39,61(Ca)** | 44,36 | 49,12 | 53,87 | **58,62(Co,Ni)** | **63,38(Cu)** |
| 4 | **55,45(Mn)** | 60,21 | 64,96 | **69,71(Ga)** | 74,47 | 79,22 | 83,97 | 88,73 |

Этот способ не оптимален, т. к. требует много расчётов, но не даёт однозначный ответ в силу большого числа возможных вариантов, для рассмотрения которых необходимо привлечение дополнительных данных. Разумнее сначала выбрать круг возможных металлов на основании дополнительных данных, а затем проводить для них расчёт.

Рассмотрим свойства описываемых соединений. Зелёный цвет кристаллогидрата сульфата можно ожидать для солей ванадия (III), хрома (III), и никеля (II). Добавление к раствору сульфата щёлочи должно приводить к образованию осадка гидроксида металла, а при его растворении в аммиаке образуется комплекс фиолетового цвета, что характерно для меди (II) и никеля (II).

Из предыдущей таблицы видно, что из упомянутых металлов условию соответствуют NiSO4·7H2O и CuSO4·8H2O. Последний не существует, т. к. сульфат меди кристаллизуется с 5 молекулами воды (CuSO4·5H2O, медный купорос) и имеет голубую окраску.

Таким образом, **A** – сульфид никеля **NiS**, **Б** – оксид серы **SO2**, **В** – оксид никеля **NiO, Г** – гептагидрат сульфата никеля, **NiSO4**·**7H2O**. Осадок **Д** – гидроксид никеля **Ni(OH)2**.

Молярная масса галогена в галогениде калия KHal (вещество **З**) может быть вычислена:

=>

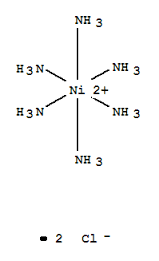
Вещество **З** – это бромид калияKBr.

Установим формулу вещества **Ж**. По условиям его получения в результате взаимодействия образующегося в *реакции 4* комплексного катиона **Е** с бромидом калия, можно заключить, что формула **Ж** [Ni(NH3)*n*]Br2. Определим *n*:

=>



Значит вещество **Ж** – **[Ni(NH3)6]Br2.** **Е** – катион аминокомплекса **[Ni(NH3)6]2+**. Бинарное соединение **И**, получаемое при разложении **Ж** – это бромид никеля **NiBr2**.

1. Уравнения реакций:
2. NiS + 1.5O2 → NiO + SO2 ;
3. NiO + H2SO4 + 6H2O → NiSO4·7H2O;
4. NiSO4 + 2NaOH →Ni(OH)2↓ + Na2SO4;
5. Ni(OH)2 + 6NH3 → [Ni(NH3)6]2++2OH– *или*

Ni(OH)2 + 6NH3 → [Ni(NH3)6](OH)2;

1. [Ni(NH3)6]2+ + 2Br– → [Ni(NH3)6]Br2 *или*

[Ni(NH3)6](OH)2 + 2KBr→ [Ni(NH3)6]Br2 + 2KOH;

1. [Ni(NH3)6]Br2 →NiBr2 + 6NH3.

Строение катиона гексааминникеля – октаэдр, что следует из состава.

***Система оценивания***

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **1** | *Определение элемента* ***Х*** | **1.5 балла** |
|  | *Определение соединений* ***А****–****И*** *(по 0.5 за вещество)* | **4.5 балла** |
|  | *Расчёт состава* ***Б****,* ***Г****,* ***Ж****,* ***З*** *(по 1 б за в-во).* | **4 балла** |
| **2** | *Уравнения реакций (6 реакций по 1,5 б)* | **9 баллов** |
| **3** | *Строение катиона Е* | **1 балл** |
|  | **ИТОГО**: | **20 баллов** |

## Решение Задачи 10-2 (авторы: Медведев И. Н., Долженко В. Д.)

1. В **опыте 1** одно из трёх простых веществ **В** не растворилось в щёлочи.

В **опыте 2** получен раствор нитрата **В** с непрореагировавшим избытком азотной кислоты (***раствор 2***). После упаривания раствора (**опыт 3**) удалили избыток азотной кислоты, твёрдый остаток растворили в воде при этом в растворе содержится только нитрат. Из него при реакции с сульфидом калия выпадает чёрный осадок **Е**, вероятно, сульфида **В**. Пусть **Е** имеет формулу **В**2Sn. Тогда, исходя из того, что нам известны массы исходного **В** (0,5180 г) и получившегося **Е** (0,5982 г), можно определить массовую долю **В** в сульфиде:



Значит *М*(В) = 103,3·*n*, где *n* принимает целые значения. Тогда для различных *n* получаем варианты:

*n* = 1. *M*(В) =103,3 – близко к родию, но в условиях реакции образование сульфида Rh(I) невозможно.

*n* = 2. *M(В)* =206,6 – близко к свинцу. Свинец имеет чёрный нерастворимый сульфид PbS.

*n* = 3 и выше – *М(В)* больше 300, таких элементов нет.

Значит, **В – Pb, Е – PbS**.Свинец находится в 14 группе. В силу того, что углерод нерастворим в щёлочи, возможные кандидаты на оставшиеся простые вещества – это кремний, германий и олово.

В **опыте 4** при нейтрализации образуется смесь гидратированных оксидов, один из которых по условию задачи растворяется в концентрированной соляной кислоте. Прокаливание оставшегося гидратированного оксида должно приводить к обезвоживанию и образованию оксида вида АО2. Его масса равна 0,1803г, значит  М – молярная масса А.

В **опыте 5** описано получение сульфида **Б**. Его масса равна 0,1828 г. Значит, , где Х – молярная масса **Б**. Нам также известна общая масса **А** и **Б** в исходной навеске: она равна 0,7210 – 0,5180=0,2030 г. Получаем:

,

Значит М и Х связаны соотношением: 

Теперь можно рассмотреть три случая:  
Если Б – это кремний, то Х = 28,09, тогда *М* = 142,52. Элементов с такой массой в группе углерода нет. Значит, Б – не кремний.  
Если Б – это германий, то Х = 72,61, тогда *М* = 45,49. Элементов с такой массой в этой группе тоже нет. Значит, Б – не германий.   
Если Б – это олово, то Х = 118,71, тогда *М* = 28,06. Значит, **A и Б – это Sn и Si.** (в любом порядке), вещества: **И** – это SiO2, **К** – это SnS2.  
Бесцветный, лёгкий газ **Г**, образующийся при растворении кремния и олова в концентрированном растворе щёлочи, это H2.  
Найдём молярную массу газа Д:



Из всех существующих оксидов азота, один из которых должен выделяться в ходе реакции свинца с азотной кислотой, такую молярную массу имеет только оксид азота (II). Следовательно **Д** – это NO.

При отжиге на воздухе сульфида свинца (**Е**) образуется газ **Ж** и твёрдое оранжевое вещество **З**. Значит, газ **Ж – это SO2.** А **З** – это один из оксидов свинца – либо PbO, либо Pb3O4. Массовая доля свинца в **З** равна 0,5180:0,5713=0,9067, что соответствует массовой доле свинца в Pb3O4. Значит, **З** – это Pb3O4.

1. **Уравнения реакций:**

1. Si + 2NaOH + H2O → Na2SiO3 + 2H2;

2. Sn + 2NaOH + 4H2O → Na2[Sn(OH)6] + 2H2↑;

3. 3Pb + 8HNO3 → 3Pb(NO3)2 + 2NO↑ + 4H2O;

4. Pb(NO3)2 + K2S → 2KNO3 + PbS↓;

5. 3PbS + 5O2 → Pb3O4 + 3SO2;

6. Na2SiO3 + 2HCl + (*n* – 1)H2O → SiO2·nH2O↓ + 2NaCl;

7. Na2[Sn(OH)6] + 2HCl + (*n* – 4)H2O → SnO2·*n*H2O↓ + 2NaCl;

8. SnO2·*n*H2O + 6HCl → H2[SnCl6] + (*n* + 2)H2O ;

9. SiO2·*n*H2O → SiO2 + *n*H2O;

10. H2[SnCl6] + 2H2S → SnS2↓ + 6HCl.

1. Масса свинца в навеске нам дана: она равна *m*1 => 0,5180 г.   
   Масса SiO2 равна 0,1803 г, значит, масса кремния равна



Масса SnS2 равна 0,1828 г, можно провести аналогичный расчёт для массы олова:

 или   


Массовые доли:

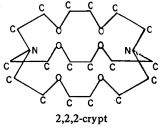


1. Состав вещества Y не исчерпывается указанными элементами, т. к. сумма их долей не равна 100 %. Найдём разницу:  = 100 – 2,506 – 56,459 – 23,564 – 3,053 – 3,955 = 10,463 %

Определим мольное отношение элементов, содержащихся в **Y**:

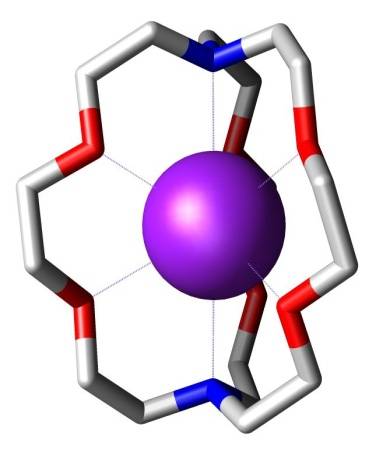
|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Na | Pb | C | N | H |
|  | 2,506 | 56,459 | 23,564 | 3,055 | 3,955 |
| M | 22,989 | 207,2 | 12,011 | 14,007 | 1,008 |
|    /*M* | 0,1090 | 0,2725 | 1,9619 | 0,2181 | 3,9236 |
|  / | 1,0 | 2,5 | 18,0 | 2,0 | 36,0 |

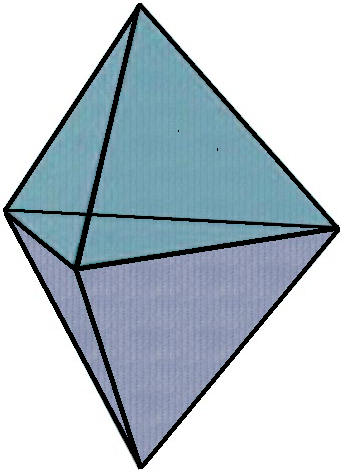
Если привести к целым значениям, то Na : Pb : C : N : H = 2 : 5 : 36 : 4 : 72.

Молекула *2,2,2-crypt* имеет формулу C18H36N2O6. Значит, **Y** содержит 2 молекулы *2,2,2-crypt.* Соотношение C : N : H = 18:2:36, совпадает с таковым для *2,2,2-crypt*, но молекула криптанда содержит ещё и кислород рассчитаем массовую долю кислорода в соедини Y исходя из состава *2,2,2-crypt*:

* = 6·* = 0,6540(O) = *·*MO = 10,464 %,

что совпадает с рассчитанным ранее остатком, т. е. состав **Y** выражается формулой **Na2Pb5C36H72N4O12[[1]](#footnote-1)** или Na2Pb5(*2,2,2-crypt*)2*.*

1. Из того факта, что на один атом натрия приходится одна молекула криптанда, а в состав аниона входят только атомы одного сорта, можно предположить образование комплексного катиона   
   [Na(*2,2,2-crypt*)]+ и аниона **Pb52–.**

Согласно правилу октета свинец, который имеет 4 валентных электрона, может образовать 4 одинарные связи, наличие у аниона заряда «2–» говорит о том, что 2 атома из пяти смогут образовать только 3 связи. Таким образом, в анионе содержится 2 атома свинца с тремя связями Pb–Pb и 3 атома с четырьмя связями Pb–Pb, этому условию отвечает **тригональная бипирамида**.

***Система оценивания:***

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ***1.*** | *Определение веществ* ***А****–****З*** *по 0,5 балла* | **4 балла** |
|  | *Расчёты PbS, SiO2 , SnS2, Pb3O4 по 0,5 балла* | **2 балла** |
| ***2.*** | *Уравнения реакций по 1 баллу* | **10 баллов** |
| ***3.*** | *Расчёт массовых долей элементов* | **1 балла** |
| ***4*** | *Расчёт состава* ***Y*** | **2 балла** |
| ***5*** | *Строение аниона* **Pb52–**.(0,5 балла), обоснование (0,5 балла) | **1 балл** |
|  | ***ИТОГО:*** | ***20 баллов*** |

## Решение Задачи 10-3 (авторы Гулевич Д. Г., Емельянов В. А.)

**1.** Мольное соотношение **Г**/**В** в равновесной смеси при температуре 25°C и давлении 1 атм. составляет 2,16/1. Это значит, что на 1 моль **В** в такой смеси приходится 2,16 моль **Г**, то есть из суммарного числа молей 1 + 2,16 = 3,16 количество **В** составляет 1 моль, а количество **Г** 2,16 моль. Отсюда находим мольные доли:

*x***В =** 1/3,16 = 0,316 или 31,6 %, *x***Г =** 2,16/3,16 = 0,684, или 68,4 %.

Для реакции димеризации 2**В** = **Г** константа равновесия *K* = *p***Г**/*р***В**2, где *p***Г** и *р***В** – равновесные парциальные давления газов **Г** и **В**. Поскольку *p***Г**=*x***Г**·*р*общ, *р***В**=*x***В**·*р*общ, а общее давление 1 атм, получаем *p***Г** = 0,684 атм., *p***В** = 0,316 атм.

Тогда *K* = 0,684/0,3162 = 6,85.

**2.** Из данных о плотности газовой смеси по воздуху определяем её среднюю молярную массу: *М*ср. = *D*возд.·*M*возд. = 2,67·29 г/моль = 77,43 г/моль. Средняя молярная масса газовой смеси равна сумме молярных масс компонентов, умноженных на их мольные доли. Поскольку **Г** является димером **В**, его молярная масса ровно в 2 раза превышает молярную массу **В**. Получаем уравнение с одним неизвестным: *М*ср. = 0,316·*М***В**+0,684·2·*М***В** = 1,684*М***В** = 77,43, откуда *М***В** = 46 г/моль.

Поскольку понижение температуры приводит к смещению равновесия в сторону димеризации, из этого можно сделать вывод, что реакция димеризации **В** экзотермическая.

**3.** Основные компоненты воздуха – азот, кислород, аргон и углекислый газ. Кислород и аргон не могут образоваться при сжигании **А**, а для образования только воды и углекислого газа надо было сжигать углеводород, который не подходит по условию. Тогда **Д** – это азот. Водородное соединение азота **А**, удовлетворяющее условию (газ при н. у., водный раствор которого окрашивает лакмусовую бумагу в синий цвет) – аммиак.

Тогда газ **В** с молярной массой 46 г/моль – диоксид азота (оксид азота (IV)), газ **Г** – тетраоксид диазота (димер оксида азота (IV)), а газ **Б** – монооксид азота (оксид азота(II)).

**Уравнения реакций:**

1. 4NH3 + 5O24NO + 6H2O;
2. 2NO + O2 = 2NO2;
3. 2NO2 ⇄ N2O4;
4. 4NH3 + 3O2 = 2N2 + 6H2O.

**4.** Объёмное (оно же мольное) содержание азота в сухом воздухе составляет 78 %. Тогда парциальное давление азота в описанных условиях составит *р*N2 = 0,78·101,325 = 79 кПа.

**5.** Смесь монооксида азота и диоксида азота (если более точно, то его димера) при сильном охлаждении реагирует с образованием оксида азота (III). Единственная распространённая азотсодержащая кислота (из которой, к тому же, можно приготовить 50%-ный водный раствор) – азотная. При взаимодействии аммиака и азотной кислоты образуется нитрат аммония, термическое разложение которого даёт оксид азота (I).

Уравнения реакций:

1. 2NO + N2O4  2N2O3 (засчитывается NO + NO2 = N2O3);
2. (С6Н12О5)*n* + 12*n*HNO3 = 6*n*NO + 6*n*NO2 + 6*n*CO2 + 11*n*H2O (можно без *n*);
3. NH3 + HNO3 = NH4NO3;
4. NH4NO3  N2O + 2H2O.

Структурные формулы:



***Система оценивания:***

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **1.** | *Расчёт мольных долей 1 балл, константы равновесия 1,5 балла* | *2,5 балла* |
| **2.** | *Расчёт молекулярной массы 1 балл, знак теплового эффекта*  *с обоснованием 1 балл (без обоснования 0,5 балла)* | *2 балла* |
| **3.** | *Формулы веществ* ***А–Д*** *по 0,25 балла, названия* ***А–Д*** *по 0,25 балла,*  *уравнения реакций по 1 баллу* | *6,5 баллов* |
| **4.** | *Расчёт парциального давления азота* | 1 балл |
| **5.** | *Уравнения реакций по 1 баллу,* ***структурные формулы******Е****–****И*** *по 1 баллу*  *(молекулярные формулы* ***Е–И*** *не оцениваются)* | 8 баллов |
|  | ***ИТОГО:*** | **20 баллов** |

## Решение Задачи 10-4 (авторы: Андреев П. А., Трушков И. В.)

1. Вещество **В** образуется при пиролизе метана и используется для газовой сварки и резки металлов. Легко догадаться, что **В** – ацетилен, C2H2. Окисление ацетилена избытком перманганата калия в серной кислоте при нагревании приводит к образованию СO2 и H2O.

Следовательно, единственное органическое соединение **Z**, образующееся при окислении смеси **А** и **В**, является продуктом окисления **А**. На нейтрализацию 2.19 г **Z** требуется 3.75·0.32 = 1.2 г NaOH, что соответствует 0.03 моль NaOH. Если **Z** – одноосновная кислота, то её молекулярная масса равна 73 а. е. м. Это невозможно, поскольку молекулярная масса соединений формулы СxHyOz должна быть чётным числом. Если **Z** – двухосновная кислота, то её молекулярная масса равна 146. Она соответствует формуле С4Н8(СО2Н)2. Отсюда можно сделать вывод, что **А** – циклоалкен. Поскольку **Z** не содержит третичных атомов углерода, это либо адипиновая (гександиовая) кислота, либо 2,2-диметилянтарная (2,2-диметилбутандиовая кислота). Однако последняя должна получаться из крайне нестабильного 3,3-диметилциклобутена. Адипиновая кислота образуется при окислении циклогексена, который при нагревании в присутствии платинового катализатора может подвергаться дегидрированию с образованием бензола. Выделяющийся при этом водород (2 эквивалента) гидрирует ацетилен с образованием этана. Действительно, и бензол, и этан не окисляются перманганатом калия в кислой среде, а бензол можно получить тримеризацией ацетилена. Таким образом, **А –** циклогексен, **Z** – адипиновая кислота, **Х** – бензол, **Y** – этан.



HC≡CH + 2 KMnO4 + 3 H2SO4 = K2SO4 + 2 MnSO4 + 2 CO2 + 4 H2O (реакция 5)

Реакция бензола с хлороформом в присутствии AlCl3 представляет собой пример алкилирования по Фриделю–Крафтсу. Поскольку продуктом реакции является углеводород, можно сделать вывод, что в хлороформе все три атома хлора замещены на фенильные группы, то есть образовался трифенилметан, (C6H5)3CH. При действии на него натрия выделяется водород и образуется соль. Вывод – трифенилметан проявляет слабые кислотные свойства, а солью является трифенилметанид натрия, (C6H5)3CNa (**D**). K3[Fe(CN)6] – одноэлектронный окислитель, превращающий трифенилметильный анион в соответствующий радикал **Е**, который может димеризоваться двумя путями: а) с образованием гексафенилэтана и б) в результате атаки радикального центра одной частицы по фенильному кольцу другой. Гексафенилэтан содержит только три типа атомов углерода, следовательно, это не димер **F**. Димер имеет 9 типов атомов водорода, если трифенилметильный радикал атакует другой радикал по *пара*-положению одной из фенильных групп.



2. При увеличении давления по принципу Ле-Шателье равновесие должно сдвигаться в сторону димера. Следовательно, интенсивность окраски должна ослабевать.

***Система оценивания:***

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **1.** | *9 структурных формул – по 1 баллу*  *10 уравнений реакций по 1 баллу* | **19 баллов** |
| **2.** | *Ответ с обоснованием – 1 балл.*  *Правильный ответ без обоснования – 0.5 балла* | **1 балл** |
|  | ***ИТОГО:*** | **20 баллов** |

## Решение Задачи 10-5 (автор: Ерёмин В. В.)

При решении задачи предполагаем, что поглощение света может привести к разрыву связи, если энергия света больше или равна энергии связи.

**1.** Длине волны 400 нм соответствует энергия 12 Дж/моль·1 см/400 нм = = 300 кДж/моль, а длине волны 700 нм – энергия 170 кДж/моль. Свет с такой энергией может разложить на атомы молекулы Br2 и I2.

**2.** O3 → O2 + O.

Связь OO в молекуле озона – промежуточная между одинарной O–O и двойной O=O. Если предположить, что энергия такой связи равна среднему арифметическому: (497+146)/2 = 321.5 кДж/моль, то такой энергии соответствует длина волны света: 12/321500·107 нм = 373 нм. (На самом деле, пик поглощения озона приходится на 260 нм, так как образуется возбуждённый молекулярный кислород).

**3.** Энергию π-связи можно оценить как разность между энергиями двойной и одинарной связи: 612−348 = 264 кДж/моль. Такой энергии соответствует длина волны света:   
12/264000·107 нм = 455 нм. Эта оценка – грубая, реально требуется УФ излучение, для разных алкенов 300–330 нм.

**4.** а) Длине волны 500 нм соответствует энергия 240 кДж/моль, её недостаточно для разрыва связей в CBrF3. Молекула не распадается.

б) 300 нм ~ 400 кДж/моль. Может разорваться связь C–Br. Продукты: CF3 и Br. (В качестве правильного ответа принимаются также C2F6 и Br2).

в) 200 нм ~ 600 кДж/моль. Может разорваться любая связь. Возможные продукты: CF3, Br, CF2Br, F. В качестве правильного ответа принимаются также продукты рекомбинации этих частиц.

***Ответы:***

**1.** Br2 и I2.

**2.** 373 нм.

**3.** 455 нм.

**4.** а) Ничего.

б) CF3 и Br.

в) CF3, Br, CF2Br, F.

***Система оценивания:***

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 1. | *Расчёт энергии света – 2 балла.*  *Выбор молекул – 2 балла.*  *За каждую неправильную молекулу минус 1 балл* | **4 балла** |
| 2. | *Уравнение реакции – 1 балл*  *Оценка энергии связи – 2 балла*  *Расчёт длины волны – 2 балла.* | **5 баллов** |
| 3. | *Оценка энергии связи – 2 балла*  *Расчёт длины волны – 2 балла.* | **4 балла** |
| 4. | *а) Расчёт энергии – 1 балл.*  *Вывод о том, что ничего не будет – 1 балл.*  *(верный ответ без расчёта – 0 баллов).*  *б) Расчёт энергии – 1 балл.*  *Продукты – 1 балл (по 0.5 балла за каждый)*  *в) Расчёт энергии – 1 балл.*  *Продукты – 2 балла (по 1 баллу за продукты с разрывом каждой связи).* | **7 баллов** |
|  | *ИТОГО:* | **20 баллов** |

# Одиннадцатый класс

## Решение Задачи 11-1 (авторы: Сапарбаев Э. С., Емельянов В. А.)

**1.** Зная плотность газа **D**, можно рассчитать его молярную массу:

*M*r(**D**) = 1,518 г/л·22,4 л/моль = 34 г/моль.

Из газообразных веществ такую массу имеют сероводород (H2S) и фосфин (PH3), причём известно, что оба они пахнут плохо. Тем не менее, гнилой рыбой пахнет именно фосфин. Это позволяет сделать вывод о том, что кислоты **ВН** и **СН**, а, следовательно, и соли **A** – **C** содержат фосфор. Если не получилось выбрать газ по запаху, то у нас ещё будет возможность отказаться от серы по другому критерию.

Теперь попробуем вычислить формулы солей, исходя из информации о массовой доле натрия и из того, что в их состав входит фосфор (или сера).

Допустим, в состав соли **A** входит только один атом натрия, тогда *M*r(**A**) = 23/0,3239 = 71 г/моль. Вычитаем атомную массу натрия (23 г/моль), получается, что молярная масса кислотного остатка 48 г/моль. Это либо сера и кислород, либо фосфор, водород и кислород. Тогда формула соли будет (NaSO)*n* или (NaHPO)*n*.

Предположим, что в состав соли **A** входит два атома натрия, тогда *M*r(**A**) = 23·2/0,3239 = 142 г/моль. Молярная масса кислотного остатка будет равна 142−2·23 = 96 г/моль, что соответствует остаткам SO4 и HPO4. Тогда формула соли Na2SO4 или Na2HPO4.

Аналогичный расчёт для соли **B** даёт формулы Na2SO3 и Na2HPO3, для соли **С** – NaHSO2 и NaH2PO2.

Самый очевидный критерий, по которому сера точно не подходит под условие задачи – отличие качественного состава соли **С** (наличие водорода) от состава солей **A** и **B**. Помимо этого, серная кислота H2SO4 при 20°C жидкость, сернистой кислоты H2SO3 безводной не бывает (так называют раствор сернистого газа в воде), а сульфоксиловая кислота H2SO2 в свободном состоянии и вовсе не выделена, существуют только её соли.

Наличие фосфора в солях **A–C** и газе **D**, напротив, полностью удовлетворяет условию задачи. Таким образом, **A** – Na2HPO4 – гидрофосфат натрия, **B** – Na2HPO3 – фосфит натрия, **С** – NaH2PO2 – гипофосфит натрия, **D** – PH3 – фосфин.

**2.** Солям Na2HPO3 (**В**) и NaH2PO2 (**С**) соответствуют фосфористая кислота H3PO3 (**BH**) и H3PO2 (**CH**). Структурные формулы:



**3. Уравнения реакций:**

1. 2Na2HPO4 + 3AgNO3 = Ag3PO4↓ + NaH2PO4 + 3NaNO3 ;
2. Na2HPO3 + 2AgNO3 = Ag2HPO3↓ + 2NaNO3 ;
3. Ag2HPO3 + H2O  2Ag↓ + H3PO4 ;
4. NaH2PO2 + 4AgNO3 + 2H2O = 4Ag↓ + H3PO4 + NaNO3 + 3HNO3 ;
5. 4H3PO3  3H3PO4 + PH3↑ ;
6. 2H3PO2  H3PO4 + PH3↑ *или* 3H3PO2  2H3PO3 + PH3↑ ;
7. 2Na2HPO4  Na4P2O7 + H2O ;
8. Na2HPO3 + 2HgCl2 + 3NaOH = Na3PO4 + Hg2Cl2↓ + 2NaCl + 2H2O ;
9. H3PO2 + I2 + H2O = H3PO3 + 2HI или H3PO2 +2 I2 + 2H2O = H3PO4 + 4HI;
10. PH3 + HI = PH4I ;
11. PH3 + 4Cl2  PCl5 + 3HCl.

***Система оценивания:***

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **1.** | *Формулы* ***A–D*** *по 1 баллу, названия по 0,5 балла* | **6 баллов** |
| **2.** | *Структурные формулы кислот* ***BH*** *и* ***CH*** *по 1 баллу, названия по 0,5 балла* | **3 балла** |
| **3.** | *Уравнения реакций (по 1 баллу)* | **11 баллов** |
|  | **ИТОГО:** | **20 баллов** |

## Решение Задачи 11-2 (автор: Беззубов С. И.)

1. Водным аммиаком можно осадить гидроксиды металлов, проявляющие слабые по сравнению с аммиаком основные свойства, при условии, что соответствующий металл не образует аммиачные комплексы. Если **А** – гидроксид элемента **X** бурого цвета, тогда соль **B** – сульфат, так как она получается при действии серной кислоты на этот гидроксид. Сульфат **B** проявляет окислительные свойства по отношению к сильным восстановителям (SO2, иодид, сульфид ионы). Значит, **X** – переходный элемент. (Это следует из того, что соль **С** – тоже сульфат, так как растворимые в воде сульфиты дают только непереходные металлы.) То есть **X** образует сульфаты в двух разных степенях окисления, причём водные растворы **B** окрашены в характерный для этой степени окисления **X** жёлтый цвет. Смешанный сульфат **D** – по всей вероятности, квасцы, которые дают только трёхзарядные катионы, значит **В** содержит **X**+3. Учитывая все эти соображения, элементом **X** может быть только железо. Кроме того, щелочное окисление хлором гидроксида железа (III) приводит именно к красно-фиолетовым растворам, содержащим анионы феррата (IV). Хром и марганец в таких условиях давали бы, соответственно, жёлтые растворы хромата (IV) CrO42− и зелёные манганата (IV) MnO42−. Впрочем, и в низких степенях окисления в водных растворах Cr(III) и Mn(III) имеют отличную от жёлтой окраску.

Бурый гидроксид железа (III), образующийся непосредственно после осаждения, например, аммиаком, называется также ферригидритом. Вокруг его структуры до сих пор идут споры в связи с чрезвычайно малым размером образуемых частиц (< 10 нм). Попытки вырастить более крупные частицы, к сожалению, приводят к образованию более стабильных модификаций гидроксида железа (III). Ферригидрит входит в состав белкового комплекса ферритина, имеющего колоссальное физиологическое значение для организма животных и человека.

2. Таким образом, описанные превращения касаются элемента железа.

**X** – Fe

**A** – Fe2O3∙3H2O (или Fe2O3∙*x*H2O, или Fe(OH)3)

**B** – Fe2(SO4)3

**C** – FeSO4

**D** – 2KFe(SO4)2∙12H2O

**E** – K2FeO4 (принимается любой феррат (VI), в том числе и в ионной форме FeO42−)

**F** – BaFeO4

Расчёт молярной массы феррата (VI) бария:

Молярная масса удушливого жёлто-зелёного газа *M*r(газа) = 22,4∙3,17 = 71 (г/моль) – это хлор. *ν*(Cl2) = 0,179/22,4 = 0,0080 (моль).

Используя уравнение реакции 9) (см. пункт 3), *ν*(феррата бария) = 0,008∙2/3 (моль).

*M*r(феррата бария) = 1,37∙3/0.008/2 = 257 (г/моль). Молярная масса соответствует формуле BaFeO4.

Определение формулы **кристаллогидрата C**:

Формула кристаллогидрата сульфата железа (II) – FeSO4∙*y*H2O. Найдём *y*. Mr(FeSO4∙*y*H2O) = 56 + 96 + *y*∙18 = 152 + 18*y* (г/моль).

ω(H2O) = 18*y*/(152 + 18*y*) = 0,453. Отсюда *y* = 7. Формула FeSO4∙7H2O

Определение формулы кристаллогидрата **F**:

Смешанный сульфат содержит ионы железа (III), калия, сульфат и молекулы воды. Из условия электронейтральности молекулы соли формула – KFe(SO4)2∙*z*H2O. Найдём *z*. *M*r(KFe(SO4)2∙*z*H2O) = 39 + 56 + 2∙96 + *z*∙18 = 287 + 18*z* (г/моль).

ω(H2O) = 18*z*/(287 + 18*z*) = 0,429. Отсюда *z* = 12. Формула KFe(SO4)2∙12H2O

Проверка массовых долей железа:

**кристаллогидрат C**: ω(Fe) = 56/278 = 0,201

**F**: ω(Fe) = 56/503 = 0,111.

Всё сходится с условием задачи.

3. Уравнения реакций (засчитывается также Fe2O3∙*x*H2O или Fe(OH)3):

1. Fe2(SO4)3 + 6NH3∙H2O = Fe2O3∙3H2O↓ + 3(NH4)2SO4
2. Fe2O3∙3H2O + 3H2SO4 = Fe2(SO4)3 + 6H2O
3. Fe2(SO4)3 + SO2 + 2H2O = 2FeSO4 + 2H2SO4
4. Fe2(SO4)3 + 2KI 2FeSO4 + K2SO4 + I2↓
5. Fe2(SO4)3 + H2S = 2FeSO4 + H2SO4 + S↓
6. Fe2(SO4)3 + K2SO4 + 24H2O = 2KFe(SO4)2∙12H2O↓
7. Fe2O3∙3H2O + 3Cl2 + 10KOH = 2K2FeO4 + 6KCl + 8H2O
8. K2FeO4 + Ba(OH)2 = BaFeO4↓ + 2KOH
9. 2BaFeO4+ 16HCl = 2FeCl3 + 3Cl2↑ + 2 BaCl2 + 8H2O

4. При растворении квасцов в воде происходит гидролиз по катиону. В действительности, Fe(OH)3 начинает осаждаться уже при рН 1, поэтому в водных растворах всех солей железа (III) в высокой концентрации представлены различные продукты гидролиза, которые и обуславливают жёлтую окраску. В данном пункте засчитывается уравнение реакции гидролиза Fe3+ по любой ступени, например:

Fe3+ + H2O FeOH2+ + H+,

FeOH2+ + H2O Fe(OH)2+ + H+,

Fe(OH)2+ + H2O Fe(OH)3↓ + H+,

или реакция в молекулярной форме:

2KFe(SO4)2∙12H2O Fe2O3∙3H2O↓ + K2SO4 + 3H2SO4 + 18H2O

5. Речь идёт о превращении ферригидрита при 70°C в щелочном растворе в более стабильную модификацию: гётит (**G**, Göthite), что сопровождается потерей части воды:

Fe2O3∙3H2O 2FeOOH + 2H2O.

При более высокой температуре идёт полная дегидратация:

Fe2O3∙3H2O Fe2O3 + 3H2O,

с образованием оксида железа (III), наиболее известный минерал которого гематит (**H**, Hematite).

Проверка массовых долей железа:

**G**: ω(Fe) = 56/89 = 0,629

**H**: ω(Fe) = 112/160 = 0,700.

Всё сходится с условием задачи.

***Система оценивания:***

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 1. | *За обоснованное определение железа 2 балла, установление металла без пояснений – 1 балл;* | **2 балла** |
| 2. | *За правильные формулы веществ* ***A****–****F*** *по 0,5 балла, за расчёт состава кристаллогидратов* ***C*** *и* ***D*** *по 1 баллу;* | **5 баллов** |
| 3. | *За правильные уравнения реакций 1–9 по 1 баллу;* | **9 баллов** |
| 4. | *За указание причин жёлтой окраски с уравнением гидролиза 2 балла,  без уравнения – 1 балл;* | **2 балла** |
| 5. | *За правильные формулы* ***G*** *и* ***H*** *по 0,5 балла, за уравнения реакций образования гётита и Fe2O3 по 0,5 балла;* | **2 балла** |
|  | ***ИТОГО:*** | **20 баллов** |

## Решение Задачи 11-4(автор: Седов И. А.):

1. Исходя из массовых долей элементов, определим простейшие формулы веществ:

**A**: (85.6/12) : (14.4/1) = 1 : 2, (CH2)*n*;

**B**: (44.6/12) : (6.2/1) : (49.3/16) = 6 : 10 : 5, (C6H10O5)*n*;

**C**: (40/12) : (6.7/1) : (53.3/16) = 1 : 2 : 1, (CH2O)*n*.

Формула **A** соответствует циклоалканам и алкенам. Из последних при реакции с водой получаются спирты. Формулы **B** и **C** соответствуют углеводам, причём формула **B** – либо продуктам дегидратации гексоз, либо полисахаридам (C6H10O5)*n*. С учётом распространённости в природе и относительной сложности гидролиза можно сделать вывод, что это целлюлоза (а изомер из пункта 5 – крахмал). Тогда **C** – глюкоза, C6H12O6, которая, как известно, под действием ферментов превращается в этиловый спирт C2H5OH (**X**). Значит, **A** – этилен C2H4.

C2H4 + H2O = C2H5OH

(C6H10O5)*n* + *n* H2O = *n* C6H12O6

C6H12O6 = 2 C2H5OH + 2 CO2

2. Найдём стандартные мольные энтальпии образования веществ **A**–**C**:

**A** Δ*H*° (C2H4) = 1.87·28 = 52 кДж/моль;

**B** Δ*H*° (C6H10O5) = –5.93·162 = –961 кДж/моль;

**C**Δ*H*° (C6H12O6) = –7.07·180 = –1273 кДж/моль.

Для удобства обозначим Δ*H*° (C2H5OH) = *x*, Δ*H*° (H2O) = *y*, Δ*H*° (CO2) = *z*. Тогда:

*x* – 52 – *y* = –43.7;

– 1273 + 961 – *y* = –26.2;

2*x* + 2*z* + 1273 = –67.7.

Решая эту систему, находим Δ*H*° (C2H5OH) = *x* = –278 кДж/моль.

Кроме того, для дальнейших расчётов нам понадобятся полученные значения *y* = –286 кДж/моль, *z* = –393 кДж/моль.

3. Гомолог – пропен C3H6, из которого получается пропанол-2 (CH3)2CHOH. (Пропанол-1 не оценивается).

4. Исходя из приведённых цифр, себестоимость производства 1 тонны этанола из этилена в России составляет 15000·*M*(C2H4)/*M*(C2H5OH) = 9130 рублей, в Европе 1000·*M*(C2H4)/*M*(C2H5OH) = 609 евро; из целлюлозы в России 40000·*M*(C6H10O5)/*M*(C6H12O6) = 36000 рублей, в Европе 600·*M*(C6H10O5)/*M*(C6H12O6) = 540 евро. В Европе выгоднее производство спирта из целлюлозы, а в России из этилена.

(Однако ещё более выгодно, с учётом приведённых выше цен, ничего не производить, а продавать этилен в Европу.)

5. Крахмал также является полимером глюкозы, но с α-гликозидными связями. Гидролиз крахмала протекает в гораздо более мягких условиях.

6. Рассчитаем теплоту сгорания 1 литра этанола по реакции

C2H5OH + 3O2 = 2CO2 + 3H2O

Стандартная энтальпия сгорания равна –2·393 − 3·286 + 278 = −1366 кДж/моль, или 29.7 МДж/кг. Такое количество энергии выделяет 29.7/33 = 0.9 л бензина. Чтобы конкурировать с ним, цена этанола должна быть не более 0.9·8 = 7.2 рубля за кг или 7200 рублей за тонну.

***Система оценивания:***

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **1.** | *Верные формулы* ***А–****С по 1.5 балла;*  *за названия по 0.5 балла;* | **8 баллов** |
| **2.** | *Расчёт стандартной энтальпии образования вещества X – 4 балла*  *(за верную систему уравнений при неверном ответе – 2 балла);* | **4 балла** |
| **3.** | *Верная формула примеси;* | **1 балл** |
| **4.** | *Выбор более выгодного метода для России и Европы по 1 баллу*  *(вывод без расчётов – 0 баллов);* | **2 балла** |
| **5.** | *Название изомера вещества* ***В*** *– 1 балл;*  *указание на более мягкие условия – 1 балл;* | **2 балла** |
| **6.** | *Расчёт энтальпии сгорания 2 балла;*  *определение максимальной цены – 1 балл.* | **3 балла** |
|  | ***ИТОГО:*** | **20 баллов** |

## Решение Задачи 11-4(aвторы: Сальников О. Г., Ильин М. А.)

**1.** Получение Li[AlH4] осуществляют в безводных условиях, поскольку он реагирует с водой с выделением водорода:

Li[AlH4] + 4 H2O → LiOH + Al(OH)3↓ + 4 H2↑

(или Li[AlH4] + 4 H2O → Li[Al(OH)4] + 4 H2↑).

**2.** **а)** Концентрированная соляная кислота – это водный (~36–38 %) раствор хлороводорода. При взаимодействии металлического алюминия с соляной кислотой образуется раствор хлорида алюминия, из которого безводный AlCl3 закристаллизовать не удастся:

2 Al + 6 HCl → 2 AlCl3 водн. + 3 H2↑.

**б)** При взаимодействии металлического алюминия с хлором образуется безводный хлорид алюминия:

2 Al + 3 Cl2 → 2 AlCl3.

**в)** Попытка получить безводный AlCl3 при прокаливании кристаллогидрата AlCl3⋅6H2O окажется неудачной, поскольку будет протекать гидролиз:

AlCl3⋅6H2O  Al(OH)2Cl + 2 HCl↑ + 4 H2O↑

(или при более высокой температуре: AlCl3⋅6H2O  Al2O3 + 6 HCl↑ + 9 H2O↑).

**3.** Рассмотрим верхнюю часть приведённой схемы превращений. Присоединение бромоводорода к алкенам в присутствии пероксида бензоила происходит по радикальному механизму против правила Марковникова, т. е. из пропена получается 1-бромопропан (**A**). При взаимодействии 1-бромопропана с нитритом серебра и цианидом калия происходит нуклеофильное замещение, в результате чего получаются 1-нитропропан (**Б**) и бутиронитрил (**В**). Гидролиз соединения **В** в кислой среде при нагревании даёт масляную кислоту (**Г**).



Алюмогидрид лития восстанавливает нитросоединения и нитрилы до первичных аминов, карбоновые кислоты – до первичных спиртов, а первичные алкилгалогениды – до алканов. Структурные формулы соединений **I**–**IV**:

.

При действии трифторнадуксусной кислоты пропен окисляется до пропиленоксида (**Д**), который при восстановлении алюмогидридом лития даёт изопропанол (**V**). Окисление пропена перманганатом калия в кислой среде приводит к образованию уксусной кислоты (**Е**), которая при нагревании с этанолом в присутствии концентрированной серной кислоты превращается в этилацетат (**Ж**). Взаимодействие последнего с метиламином приводит к образованию *N*-метилацетамида (**З**). При восстановлении алюмогидридом лития этилацетат превращается в этанол (**VI**), а соединение **З** – в *N-*метил-*N-*этиламин (**VII**).



**4.** Уравнение реакции окисления пропена перманганатом калия в сернокислой среде:

H3C–CH=CH2 + 2 KMnO4 + 3 H2SO4 → CH3COOH + CO2 + 2 MnSO4 + K2SO4 + 4 H2O.

***Система оценивания:***

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **1.** | *Уравнение реакции гидролиза Li[AlH4]* | **1 балл** |
| **2.** | *Возможность получения безводного AlCl3:*  ***а)***Al + HClконц*. (уравнение реакции + пояснения) – 1 балл*  ***б)***Al + Cl2 *(уравнение реакции + пояснения) – 1 балл*  ***в)***AlCl3⋅6H2O  *(любое из уравнений реакции, в том числе без указания температуры + пояснения) –1 балл* | **3 балла** |
| **3.** | *Структурные формулы* ***А–З*** *и* ***I****–****VII*** *по 1 баллу*  ***Примечание:*** *если участником Олимпиады на первой стадии (присоединение HBr в присутствии R2O2) в структуре****А*** *допущена ошибка (т. е. получен 2‑бромпропан вместо 1‑бромпропана), то структурная формула****А*** *оценивается в 0 баллов, а последующие стадии получения соединений****Б–Г*** *и* ***I–IV*** *(в случае полностью правильных дальнейших превращений функциональных групп в синтезе) оцениваются по 0.75 балла.* | **15 баллов** |
| **4.** | *Уравнение реакции окисления пропена*  ***Примечание:*** *если в уравнении реакции нет стехиометрических коэффициентов, но указаны все реагенты и продукты – 0.5 балла; в иных вариантах (нет коэффициентов и указаны не все вещества-участники реакции) – ответ оценивается в 0 баллов.* | **1 балл** |
|  | ***ИТОГО:*** | **20 баллов** |

## Решение Задачи 11-5 (автор: Каргов С. И.)

**1.** Пусть *p*A, *p*B и *p*C – парциальные давления веществ, *x*A, *x*B, *x*C – их равновесные мольные доли, *p* – общее давление в равновесной газовой смеси. Тогда

.

Аналогично

,

.

**2.** Для расчёта состава равновесной смеси в указанной системе необходимы две константы равновесия. Третья константа не является независимой, а представляет собой комбинацию двух других. Например, .

**3.** Сумма равновесных мольных долей всех изомеров равна единице:

*x*A + *x*B + *x*C = 1.

Подставляем *x*B = *x*A·*K*1 и *x*C = *x*A·*K*2 и получаем

*x*A + *x*A·*K*1 + *x*C = *x*A·*K*2 = 1.

Отсюда

,

,

.

**4.** Пустьизначально в системе было *a* моль изомера A.Тогда к моменту достижения равновесия образовалось 0.28*a* моль изомера B, 0.56*a* моль изомера C и осталось *a* − 0.28*a* − 0.56*a* = 0.16*a* моль изомера A. Общее число молей в системе равно *a* моль.

Равновесные мольные доли изомеров равны:

 = 0.16,

 = 0.28,

 = 0.56.

Константы равновесия равны:

,

,

 (или ).

**5.** Запишем реакции образования изомерных пентанов:

5C + 6H2 = *н*-C5H12 ∆*fG*°(*н*-C5H12) = 141 кДж/моль.

5C + 6H2 = *изо*-C5H12 ∆*fG*°(*изо*-C5H12) = 138 кДж/моль.

5C + 6H2 = *нео*-C5H12 ∆*fG*°(*нео*-C5H12) = 145 кДж/моль.

Реакция *н*-C5H12⇄ *изо*-C5H12 (то есть A ⇄ B) получается вычитанием первой реакции из второй.

Следовательно, = 138 − 141 = −3 кДж/моль и .

Аналогично, реакция *н*-C5H12⇄ *нео*-C5H12 (то есть A ⇄ C) получается вычитанием первой реакции из третьей.

Следовательно, = 145 − 141 = 4 кДж/моль и .

Тогда .

,

,

 (или *x*C = 1*− x*A *−* *x*B = 0.137).

***Система оценивания:***

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **1.** | *За каждое правильное выражение константы по 1 баллу* | **3 балла** |
| **2.** | *За правильный ответ с объяснением 2 балла, без объяснения 0 баллов* | **2 балла** |
| **3.** | *За каждую правильно выведенную формулу 1.5 балла* | **4.5 балла** |
| **4.** | *За каждое правильное значение константы по 1 баллу* | **3 балла** |
| **5.** | *За каждое правильное значение константы по 2 балла*  *За правильный расчёт каждой мольной доли (даже с неправильно найденными значениями констант) по 0.5 балла* | **6 баллов**  **1.5 балла** |
|  | ***ИТОГО:*** | **20 баллов** |

# Девятый класс

**(Саморукова О. Л.)**

Так как вариантов обнаружения соединений может быть много, то здесь мы разберём один из вариантов, который показывает взаимодействие каждого из веществ со всеми другими веществами и позволяет правильно заполнить таблицу. Предположим, что в пробирках вещества находятся под следующими номерами: 1 – NH3∙H2O, 2 – KI, 3 – Pb(NO3)2, 4 – BaCl2, 5 – Na2SO4, 6 – AgNO3, 7 – Na2CO3. В шесть чистых пробирок отбираем глазной пипеткой по 10 – 15 капель раствора из пробирок 2 – 7. Чистые пробирки пронумерованы аналогично пробиркам с веществами. В каждую из этих пробирок будем по каплям добавлять раствор из первой пробирки и наблюдать эффекты реакций. В пробирках №3 и №6 будут выпадать осадки. В пробирке №3 – осадок белого цвета, нерастворимый в избытке реактива. В пробирке №6 – осадок белый, буреющий на воздухе и растворяющийся в избытке реактива. На основании имеющегося набора анализируемых соединений, делаем вывод, что буреть может только AgOH, переходящий в Ag2O и растворяющийся в избытке NH3∙H2O. Осадок, находящийся в другой пробирке, может быть только Pb(OH)2, который не растворяется в избытке аммиака; Ba(OH)2 аммиаком не осаждается. Делаем вывод, что в пробирке **№1 – NH3∙H2O,** в пробирке **№6 – AgNO3,** в пробирке **№3 – Pb(NO3)2.** Для более полного подтверждения сделанных выводов и определения других веществ в шесть чистых пробирок переносим по 10 – 15 капель растворов из пробирок №1, 3 – 7. В каждую из них добавляем по каплям раствор из пробирки №2. Наблюдаем выпадение жёлтых осадков в пробирках №3 и №6. Осадок в пробирке №3 имеет игольчатую форму и растворяется в избытке реактива и горячей воде. Из всех соединений только ионы Pb2+ и Ag+ дают жёлтые осадки с KI. Таким образом мы подтвердили, что в пробирках №3 и №6 находятся **– Pb(NO3)2** и **AgNO3** и доказали, что в пробирке **№2 – KI.** В шесть чистых пробирок переносим по 10 – 15 капель растворов из пробирок №1, 2, 3 и 5, 6, 7. В каждую из них добавляем по каплям раствор из пробирки №4. В пробирках №3, 5, 6, 7 выпадают белые осадки. Вещества в пробирках №3 и 6 определены. Из оставшихся веществ в пробирках №5 и 7 могут быть только Na2SO4 и Na2CO3. В пробирке № 4 может быть только BaCl2, так как осадок, образующийся в пробирке № 3 при добавлении к нему раствора из пробирки № 4, растворяется при нагревании и выпадает вновь при охлаждении раствора. Такими свойствами обладает только соль PbCl2. Мы доказали, что в пробирке **№ 4 – BaCl2**. В шесть чистых пробирок переносим по 10 – 15 капель растворов из пробирок №1 – 4 и 6, 7. В каждую из них добавляем по каплям раствор из пробирки №5. Наблюдаем выпадение белых осадков в пробирках № 3, 4 и 6. Так как в пробирке № 6 осадок белого цвета, то это значит, что в пробирке **№ 5 – Na2SO4**, а не Na2CO3 (так как Ag2CO3 имеет жёлтую окраску). Подтвердим наши предположения дальнейшим экспериментом. В шесть чистых пробирок переносим по 10 – 15 капель растворов из пробирок №1 – 5 и 7. В каждую из них добавляем по каплям раствор из пробирки № 6. Наблюдаем выпадение осадков во всех пробирках, кроме пробирки № 3. В пробирках № 2 и 7 осадки жёлтого цвета, в остальных пробирках осадки имеют белый цвет. Так как мы доказали, что в пробирке № 2 – KI, то в пробирке **№ 7 – Na2CO3**. Таким образом, мы обнаружили соединения во всех пробирках.

Вариант решения в виде таблицы:

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | NH3∙H2O | KI | Pb(NO3)2 | BaCl2 | Na2SO4 | AgNO3 | Na2CO3 |
| NH3∙H2O |  | – | ↓ белый,  нераств. в изб. | – | – | ↓Ag2O бурый,  раств. в изб. NH3∙H2O | – |
| KI |  |  | ↓жёлтый, раств.  в изб. KI и горячей  воде | – | – | ↓жёлтый | – |
| Pb(NO3)2 |  |  |  | ↓белый, раств. при нагревании | ↓белый | – | ↓белый |
| BaCl2 |  |  |  |  | ↓белый | ↓белый, раств. в изб. NH3∙H2O | ↓белый |
| Na2SO4 |  |  |  |  |  | ↓белый | – |
| AgNO3 |  |  |  |  |  |  | ↓жёлтый |
| Na2CO3 |  |  |  |  |  |  |  |

**Уравнения реакций:**

1. Pb(NO3)2 + 2NH3∙H2O = Pb(OH)2↓ + 2NH4NO3
2. 2AgNO3 + 2NH3∙H2O (недост.) = Ag2O↓ + 2NH4NO3 + H2O
3. AgNO3 + 2NH3∙H2O (изб.) = [Ag(NH3)2]NO3 + 2H2O

**Ответ на теоретический вопрос**

Pb(NO3)2 в избытке аммиака растворяться не будет. AgNO3 при взаимодействии с аммиаком образует гидроксид, который на воздухе переходит в оксид. В избытке NH3∙H2O будет растворяться только Ag2O, так как он образует с аммиаком растворимое комплексное соединение.

***Система оценивания:***

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **1.** | *Открытие 7 соединений по 3 балла* | **21 балл** |
| **2.** | *Таблица* | **5 баллов** |
| **3.** | *Уравнения реакций взаимодействия Pb(NO3)2 и  AgNO3 с аммиаком по 1 баллу* | **3 балла** |
| **4** | *Ответ на теоретический вопрос* | **1 балл** |
|  | ***ИТОГО:*** | **30 баллов** |

**Методические указания:** Чистые пробирки должны иметь такую же нумерацию, что и растворы с веществами.

# Десятый класс

**(Саморукова О. Л.)**

1. Определение склянок с кислотами. В три пробирки переносим глазной пипеткой по 10–15 капель растворов кислот. В каждую пробирку добавляем по каплям раствор хлорида бария и наблюдаем, что происходит. Пробирка с раствором HCl останется прозрачной. В двух других пробирках выпадут белые осадки. К осадкам в пробирках медленно, по каплям добавляем раствор из пробирки с раствором HCl и перемешиваем стеклянной палочкой. В пробирке, где находится осадок Ba3(PO4)2, будем наблюдать его медленное растворение. Значит, в этой пробирке находился раствор H3PO4. В другой пробирке осадок растворяться не будет даже при добавлении большого избытка HCl. Значит, в этой пробирке находился раствор H2SO4.

**Уравнения реакций:**

H2SO4 + BaCl2 = BaSO4↓ + 2HCl

2H3PO4 + 3BaCl2 =Ba3(PO4)2↓ + 6HCl

2. Стандартизация раствора NaOH. С помощью воронки заполняем бюретку раствором NaOH. В колбу для титрования переносим пипеткой Мора 10 мл раствора H2C2O4, добавляем 2–3 капли индикатора фенолфталеина и при перемешивании титруем раствором NaOH до появления бледно-розовой окраски раствора. Записываем объём раствора щёлочи, израсходованный на титрование. Титрование повторяем несколько раз до появления не менее трёх сходящихся результатов. Расчёт концентрации щёлочи проводим по формуле:

, где

*c(*NaOH*)* – концентрация щёлочи, моль/л;

*c(*H2C2O4*)* – концентрация стандартного раствора щавелевой кислоты, моль/л;

*V(*NaOH*)* – объём щёлочи, израсходованный на титрование, мл;

*V(*H2C2O4*)* – объём раствора щавелевой кислоты, взятый для титрования, 10 мл.

3. Определение концентрации H2SO4. Заполняем бюретку раствором NaOH. В колбу для титрования переносим пипеткой Мора 10 мл раствора H2SO4 из склянки с кислотой, добавляем 2–3 капли индикатора фенолфталеина и при перемешивании титруем раствором NaOH до появления бледно-розовой окраски раствора. Записываем объём раствора щёлочи, израсходованный на титрование. Титрование повторяем несколько раз до появления не менее трёх сходящихся результатов. Расчёт концентрации кислоты проводим по формуле:

, где

*c(*H2SO4*)* – концентрация раствора серной кислоты, моль/л;

*c(*NaOH*)* – точная концентрация щёлочи, моль/л;

*V(*NaOH*)* – объём щёлочи, израсходованный на титрование, мл;

*V(*H2SO4*)* – объём раствора серной кислоты, взятый для титрования, 10 мл.

***Система оценивания:***

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **1.** | *Определение кислот в склянках по 5 баллов* | **15 баллов** |
| **2.** | *Уравнения реакций по 1 баллу* | **2 балла** |
| **3.** | *Расчёт концентрации кислоты* | **3 балла** |
| **4** | *Точность определения кислоты*  *(Максимальный балл за относительную погрешность ≤ 2 % при бóльших ошибках снижать по одному баллу за каждый процент свыше 2 %)* | **10 балл** |
|  | ***ИТОГО:*** | **30 баллов** |

**Методические указания:** Желательно приготовить 2–3 варианта раствора серной кислоты с близкой концентрацией. Точная концентрация серной кислоты, установленная тем же способом, что и в задаче, сообщается проверяющим.

# Одиннадцатый класс

(Апяри В. В.)

Поскольку, как сказано в условии, при взаимодействии ионов металлов с ЭДТА образуются комплексы состава 1 : 1, то расчёт концентрации ЭДТА и ионов свинца может быть осуществлён по формулам:

 и , где:

 – концентрация раствора ЭДТА (моль/л);

 – объём раствора ЭДТА, пошедший на титрование (мл);

 – концентрация раствора ZnSO4 (моль/л);

 – объём раствора ZnSO4, взятый на титрование (мл);

 – концентрация раствора Pb2+ (моль/л);

 – объём анализируемого раствора, взятого на титрование (мл).

Далее рассчитывают массовую концентрацию свинца по формуле:

, где:

 – молярная масса свинца (207,2 г/моль).

***Ответы на теоретические вопросы***

1. 

В образовании связей с комплексообразователем участвует 6 атомов (выделены жирным подчёркиванием).

2. В структуре комплексов с ЭДТА можно выделить пять 5-членных циклов с участием комплексообразователя. 6-членных циклов в данном случае нет:



3. Комплексонометрическое титрование не проводят в сильнокислой среде, поскольку в этих условиях происходит протонирование основных центров ЭДТА, образующих связь с ионом металла и прочность комплекса уменьшается:



или



Комплексонометрическое титрование Zn2+ и Pb2+ не проводят и сильнощелочной среде, поскольку в этих условиях данные ионы образуют прочные гидроксокомплексы:





***Система оценивания:***

|  |  |
| --- | --- |
| ***Точность определения концентрации свинца:***  *Максимальный балл при погрешности в пределах ± 0,1 г/л,*  *далее снимать по 1 б за каждые лишние ± 0,1 г/л;* | **20 баллов** |
| ***Ответы на теоретические вопросы:***  *1. Указание донорных атомов в структуре ЭДТА – 1 б*  *Подсчёт количества донорных атомов – 1 б*  *2. Подсчёт количества циклов – 2 б*  *3. Обоснование для сильнокислой среды: 1 уравнение (любое из указанных)–2 б*  *Обоснование для сильнощелочной среды: 2 уравнения по 2 балла –4 б* | **10 баллов** |
| ***ИТОГО:*** | **30 баллов** |

**Методические указания:** Следует приготовить 2–3 варианта раствора свинца с массовой концентрацией по свинцу 4–6 г/л. Точная концентрация свинца фиксируется до ± 0,1 г/л и проверяется тем же способом, что и в задаче.

1. P. A. EDWARDS, J. D. CORBETT *Stable Homopolyatomic Anions. Synthesis and Crystal Structures of Salts Containing the Pentaplumbide(2-) and Pentastannide(2-) Anions* // Inorganic Chemistry (1977), Vol. 16, No. 4, pp. 903–907. [↑](#footnote-ref-1)