

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

Задача 9-1 (автор Ю.С. Головки)

Бинарными соединениями металла с кислородом могут быть оксиды, пероксиды, надпероксиды и озониды.

Масса полученного раствора равна $998 \cdot 1,049 = 1046,9$ г. Это меньше суммы реагирующих веществ ($998 + 55 = 1055$ г. Разница в массе – выделяющийся газ ($1055 - 1046,9 = 8,1$ г). Следовательно оксид исключается, т. к. при реакции оксида с водой газ не выделяется:

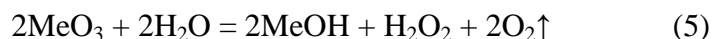
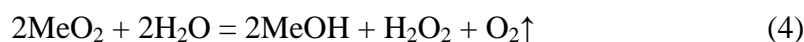
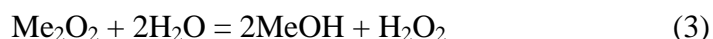


или



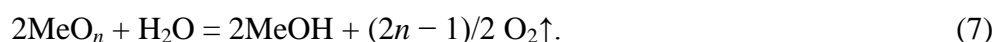
Пероксиды образуют металлы I и II А групп, надпероксиды и озониды – металлы I А группы.

Рассмотрим щелочные металлы:



Образующийся пероксид водорода при кипячении разлагается: $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$ (6).

В общем виде:



Составим пропорцию:

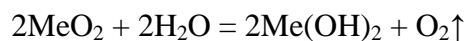
$2(M_{\text{Me}} + 16n)$	—————	$(2n - 1)32/2$ г кислорода
55	—————	8,1

Решая пропорцию, получаем: $M_{\text{Me}} = 94n - 55$

При $n = 1$ получаем $M_{\text{Me}} = 39$. Это KO или K_2O_2 – пероксид калия

При $n = 2$ получаем $M_{\text{Me}} = 132$. Это CsO_2 – надпероксид цезия.

Рассмотрим пероксиды щелочноземельных металлов:



Составим пропорцию:

$2(M_{\text{Me}} + 32)$	—————	32 г кислорода
55	—————	8,1

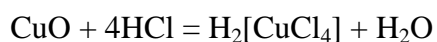
Решая пропорцию получаем: $M_{\text{Me}} = 76,6$ – щелочноземельного металла с такой массой нет.

Система оценивания:

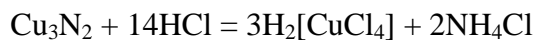
Перечень 4-х возможных соединений металла с кислородом	0,5·4 = 2 балла
Вывод на основании расчетов, что выделяется газ + кол-во газа	2,5 балла
Вывод об исключении оксида, подтвержденный уравнениями реакции (1 и 2)	0,5+1·2 = 2,5 балла
Уравнения 3, 4, 5 и 6 или одно суммарное уравнение 7	4 балла
Определение K_2O_2 + название	2,5 + 0,5 = 3 балла
Определение CsO_2 + название	2,5 + 0,5 = 3 балла
Исключение пероксидов щелочноземельных металлов	3 балла
ИТОГО:	20 баллов

Задача 9-2 (автор А.А. Дроздов)

Окраска разбавленного водного раствора обусловлена гидратированными ионами металлов. Голубой цвет раствору придают аквагидратированные ионы меди (II), а розовый – аквагидратированные ионы кобальта (II). В концентрированной соляной кислоте катионы многих металлов образуют устойчивые хлоридные комплексы, имеющие иную окраску, чем акваионы. Так, хлоридные комплексы меди (например, $[CuCl_4]^{2-}$) имеют желто-зеленую окраску, а аналогичные комплексы кобальта (например, $[CoCl_4]^{2-}$) – синюю. При разбавлении водой комплексы разрушаются. В банках могли находиться какие-либо бинарные соединения меди (II) и кобальта, растворимые в кислотах. Например, оксид меди (II) CuO , нитрид меди (II) Cu_3N_2 , оксиды кобальта CoO и Co_3O_4 ¹. Все они имеют черную окраску, а при действии концентрированной соляной кислоты разлагаются:

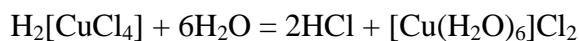


Черный желто-зеленый

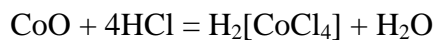


Черный желто-зеленый

При разбавлении:

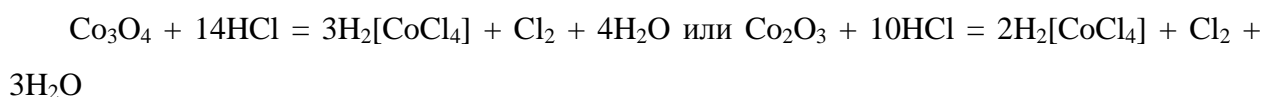


желто-зеленый голубой



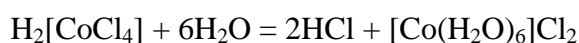
черный синий

¹ Можно засчитывать Co_2O_3 .



черный синий

При разбавлении:



синий розовый

Система оценивания:

Оценивается как правильный любой из четырех вариантов:

SiO и CoO,

SiO и Co₃O₄ (или Co₂O₃),

Si₃N₂ и CoO,

Si₃N₂ и Co₃O₄ (или Co₂O₃).

Система оценивания:

За правильное определение каждого

из катионов металлов (меди, кобальта)

2x2 б = 4 б,

За правильную формулу каждого

из двух соединений в банках

2x4 б = 8 б

За каждое из двух уравнений растворения

исходных веществ в кислоте

2x2 б = 4 б

За верное объяснение причины

изменения окраски при разбавлении водой

2x2б = 4 б

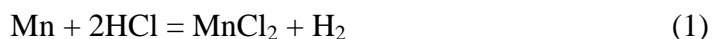
ИТОГО:

20 б

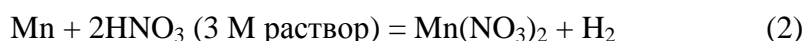
Задача 9-3 (автор А.А. Дроздов)

В реакцию вводят либо чистый марганец, либо металл, содержащий примесь меди и железа. Концентрация ионов водорода в растворе соляной кислоты ($C(\text{H}^+) = 3 \text{ M}$) больше, чем в растворе серной кислоты ($C(\text{H}^+) = 2 \text{ M}$). Более энергично металл будет растворяться в соляной кислоте из-за большей концентрации ионов водорода и частичного образования в растворе хлоридных комплексов. Бесцветный горючий газ, взрывающийся при поднесении спички с хлопком – это водород. Он выделяется у Буратино, Мальвины и Кота Базилио. Бурное выделение водорода у Буратино и Кота говорит об использовании ими соляной кислоты, в то время как Мальвина работала с серной кислотой. Итак, обратимся к журналам персонажей.

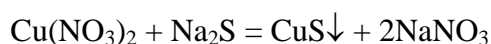
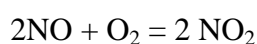
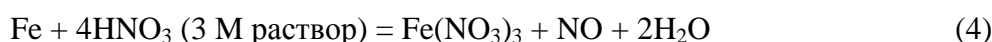
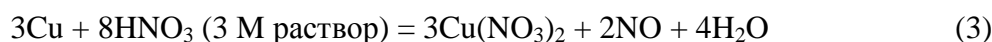
Буратино. Реакция с соляной кислотой, растворение без остатка свидетельствует об отсутствии меди (нерастворимой в соляной кислоте), то есть о чистом марганце.



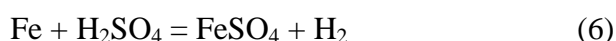
Пьеро. Выпадение черного осадка при добавлении сульфида натрия говорит о наличии в растворе соли меди, сульфид которой окрашен в черный цвет и нерастворим в кислотах. Значит, металл содержал примеси. Из предложенных кислот медь растворяет только азотная. В то же время выделение горючего газа, содержащего лишь примесь окрашенного диоксида азота, свидетельствует об использовании разбавленной азотной кислоты. Известно, что 15–20 %-ная азотная кислота реагирует с марганцем преимущественно с выделением водорода.



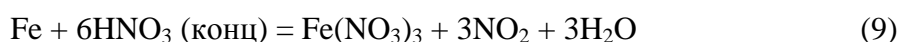
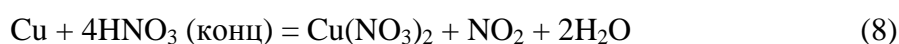
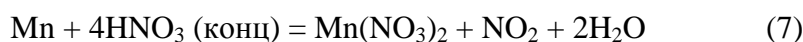
(См. Учебник Химия-10, профильный уровень, автор Еремин В.В. и др., Дрофа 2008 г, с. 166; Неорганическая химия, т. 2. под ред. акад. Ю.Д.Третьякова, М., Академия, 2008г, с. 199–200). За правильный ответ можно принимать уравнения реакций, в которых продуктами восстановления азотной кислоты являются NO, N₂, N₂O.



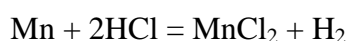
Мальвина. Работает с серной кислотой, металл содержит примеси (Cu), нерастворимые в разбавленном растворе серной кислоты.



Лиса Алиса. Покрытие образца металла белесым налетом соли и энергичное протекание реакции при разбавлении говорят в пользу дымящей 100 %-ной азотной кислоты. Об этом же свидетельствует и выделение окрашенного газа – диоксида азота. Зеленовато-желтая окраска раствора, не исчезающая при кипячении (когда весь диоксид азота улетучивается), говорит о наличии примесей железа и меди.



Кот Базилио. Энергичное протекание реакции говорит об использовании соляной кислоты. Твердый остаток в пробирке свидетельствует о наличии примеси меди, нерастворимой в соляной кислоте.





Ответы представим в виде таблицы:

Персонаж	Образец марганца (чистый или с примесями)	Формула и концентрация кислоты
Буратино	чистый	3 М HCl
Пьеро	С примесями	3 М HNO ₃
Мальвина	С примесями	1 М H ₂ SO ₄
Лиса Алиса	С примесями	Дымящая HNO ₃ (100%)
Кот Базилио	С примесями	3 М HCl

Система оценивания:

За каждую строку таблицы при правильном ее заполнении – 2 б (по одному баллу за каждый из двух столбцов) 5x2 = 10 баллов

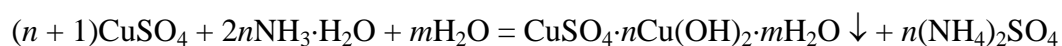
За каждое уравнение реакций – по 1 б (каждое уравнение оценивается только один раз, даже если оно повторяется у разных кукол) 10x1 = 10 баллов

За правильный ответ можно принимать уравнения реакций, в которых продуктами восстановления 3М азотной кислоты марганцем являются NO, N₂, N₂O.

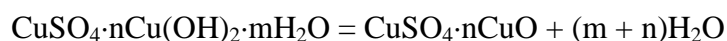
ИТОГО: 20 баллов

Задача 9-4 (автор А.А. Дроздов)

При действии аммиака на раствор сульфата меди (II) образуются основные соли общего состава CuSO₄·nCu(OH)₂·mH₂O, которые в избытке реагента растворяются с образованием аммиачных комплексов.



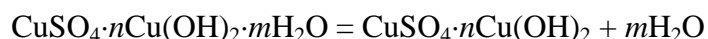
При прокаливании основной соли протекает реакция:



Увеличение массы колонки связано с поглощением воды, так как разложение сульфата меди (II) происходит при более высокой температуре.

$m(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г}$, $n(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ моль}$, следовательно, на 1 моль основной соли по уравнению приходится 5 моль воды, т. е. $m + n = 5$.

При высушивании в эксикаторе основная соль теряет кристаллизационную воду:



$m(\text{H}_2\text{O}) = 7,2 \text{ г}$, $n(\text{H}_2\text{O}) = 0,4 \text{ моль}$, следовательно, на 1 моль основной соли приходится 2 воды, т. е. $m = 2$.

Таким образом, $n = 3$.



Уравнение реакции образования соли:



При прокаливании получена оксосоль – сульфат триоксомеди(II):

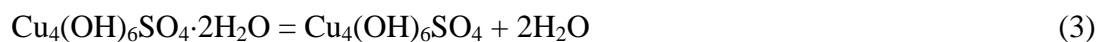


$$n(\text{CuSO}_4) = 0,2 \text{ моль}$$

$$n(\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = n(\text{Cu}_4\text{O}_3\text{SO}_4) = 0,05 \text{ моль}$$

$$m(\text{Cu}_4\text{O}_3\text{SO}_4) = 20 \text{ г}$$

Уравнение реакции обезвоживания в эксикаторе:



Система оценивания:

За расчет $n(\text{CuSO}_4)$	1,5 б
За расчет $n(\text{H}_2\text{O})$, выделившейся при прокаливании	1,5 б
За расчет $n(\text{H}_2\text{O})$, поглощенной серной кислотой	1,5 б
За указание на факт образования основной соли	2 б
За нахождение правильной формулы соли	3,5 б
За уравнения реакций (1 – 3) – по 2 б, всего	6 б
За название соли	2 б
За расчет массы соли	2 б
ИТОГО:	20 б

Задача 9-5 (автор С.И. Каргов)

$$1. Q = Q_{f, \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ai})} - Q_{f, \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})} = 909.27 - 813.99 = 95.28 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

2. Выделяющаяся теплота расходуется на нагревание n моль воды с теплоёмкостью C_p от температуры T_1 до температуры T_2 , т. е.

$$Q = nC_p(T_2 - T_1), \text{ откуда } n = \frac{Q}{C_p(T_2 - T_1)} = \frac{95280}{75.3 \cdot 75} = 16.9 \text{ моль.}$$

$$\text{Тогда } m(\text{H}_2\text{O}) = 16.9 \cdot 18 = 304 \text{ г.}$$

3. Выделяющаяся теплота расходуется на нагревание n моль воды с теплоёмкостью C_p от T_1 до температуры T_2 и испарение n моль воды с теплотой испарения $Q_{исп}$, т. е.

$$Q = nC_p(T_2 - T_1) + nQ_{исп}, \text{ откуда } n = \frac{Q}{C_p(T_2 - T_1) + Q_{исп}} = \frac{95280}{75.3 \cdot 75 + 40660} = 2.06 \text{ моль.}$$

$$\text{Тогда } m(\text{H}_2\text{O}) = 2.06 \cdot 18 = 37 \text{ г.}$$

4. При добавлении небольших порций концентрированной серной кислоты к большому количеству воды кислота, имеющая бóльшую плотность, тонет в воде, а выделяющаяся теплота поглощается большим количеством окружающей воды. Если добавлять воду к кислоте, то вода, имеющая меньшую плотность, останется на поверхности и может закипеть, что может привести к выбросу кислоты.

Система оценивания:

1. За правильный расчёт	2 балла
2. За правильный расчёт	6 баллов
3. За правильный расчёт	8 баллов
4. За правильное объяснение	4 балла
ИТОГО:	20 баллов

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

Задача 10-1 (автор А.И. Жиров)

Масса образующегося раствора в обоих случаях меньше масс раствора кислот и добавляемого вещества ($\Delta m(1) = 2,2$ г в случае соляной кислоты и $\Delta m(2) = 1,8$ г – в случае серной кислоты). Следовательно, в процессе растворения либо выделяется газ, либо выпадает осадок малорастворимого вещества (мало растворимые хлориды и сульфаты могут быть, например, у свинца (II) или серебра (I)). Но в случае таких осадков масса получившегося раствора была бы заметно меньше и изменение массы раствора было бы больше в случае серной кислоты, а не соляной. Таким образом, более вероятным является случай с выделением одинакового газа. Можно рассчитать количество протонов, содержащихся в 40 г растворов кислот. Для раствора соляной кислоты

$$\nu(H^+) = \nu(HCl) = \frac{m(HCl)}{M(HCl)} = \frac{m_{\text{раствора}} \cdot \omega}{M(HCl)} = \frac{40 \cdot 0,05}{36,45} = 5,49 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

а для раствора серной кислоты

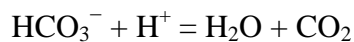
$$\nu(H^+) = 2\nu(H_2SO_4) = 2 \frac{m_{\text{раствора}} \cdot \omega}{M(H_2SO_4)} = \frac{2 \cdot 40 \cdot 0,05}{98} = 4,08 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

Тогда серная кислота в недостатке по отношению к веществу X, а соляная в избытке. Молярную массу газообразного продукта определяем по недостатку (т.е. все имеющиеся в растворе протоны вступили в реакцию), т.е. по серной кислоте

$$M(\text{газа}) = \frac{\Delta m(2)}{\nu(H^+)} n = \frac{1,8}{4,08 \cdot 10^{-2}} n = 44,1n$$

где n – число протонов, участвующих в образовании 1 моль газа.

Для $n = 1$ молярная масса $M(\text{газа}) = 44$ г/моль. Это соответствует сразу трем газам: CO_2 , N_2O , C_3H_8 . Протон (к тому же только один) может участвовать в процессе образования CO_2 из гидрокарбонат иона:



В случае с соляной кислотой, вещество X прореагирует полностью. По данным для соляной кислоты можно определить молярную массу неизвестного вещества X:

$$M(X) = M(Me(HCO_3))n$$

$$\nu(X) = \nu(CO_2)$$

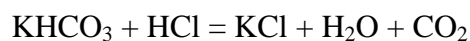
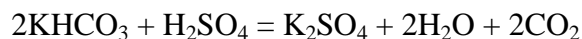
$$\nu(CO_2) = \frac{\Delta m(1)}{M(CO_2)} = \frac{2,2}{44} = 0,05 \text{ моль}$$

$$M(X) = \frac{m(X)}{\nu(X)} = \frac{5}{0,05} = 100 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{HCO}_3^-) = 61 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{Me}) = M(X) - M(\text{HCO}_3^-) = 100 - 61 = 39 \text{ г/моль}$$

Следовательно неизвестное вещество **X** – гидрокарбонат калия – KHCO_3 .



По отношению к серной кислоте гидрокарбонат в избытке. В конечном растворе будут находиться сульфат и гидрокарбонат калия. В случае соляной кислоты – хлорид калия и избыток соляной кислоты.

При нагревании гидрокарбонат калия разлагается (в водном растворе выше 60°C , сухой – выше 150°C), образуя карбонат калия:



При взаимодействии раствора гидрокарбоната с хлоридом бария выпадает осадок карбоната бария и выделяется углекислый газ:

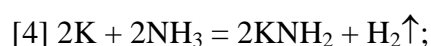
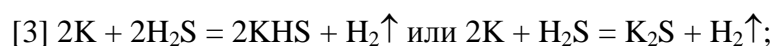
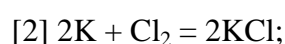
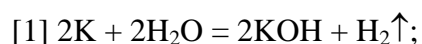


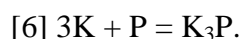
Система оценивания:

1. Установление гидрокарбонат-иона	3 балла
Установление катиона калия	3 балла
Формула	2 балла
Название	2 балла
2. Два уравнения по 2б	2x2 = 4 балла
3. Указание веществ, находящихся в растворе после реакции. За раствор соляной кислоты и раствор серной кислоты по 1б	1x2 = 2 балла
4. Два уравнения по 2 балла	2x2 = 4 балла
ИТОГО:	20 баллов

Задача 10-2 (автор В.А. Емельянов)

1. Уравнения реакций:





2. Шесть элементов, массовое содержание которых в земной коре больше, чем у калия.

O, Si, Al, Fe, Ca, Na.

3. Примеры минералов, в состав которых входит калий:

KCl – сильвин (хлорид калия);

KCl·NaCl – сильвинит (хлорид натрия-калия);

KCl·MgCl₂·6H₂O – карналлит (гексагидрат хлорида магния-калия);

KNO₃ – индийская селитра (нитрат калия);

KCl·MgSO₄·6H₂O – каинит (гексагидрат сульфата магния - хлорида калия);

K₂[Al₂Si₆O₁₆] – ортоклаз (диалюмогексасиликат калия) и т. д.

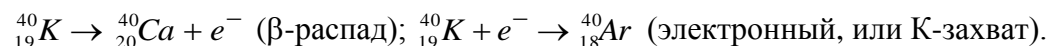
4. Общая масса калия в земной коре $0,024 \cdot 2,8 \cdot 10^{19} = 6,72 \cdot 10^{17}$ тонн, его количество $6,72 \cdot 10^{17} \cdot 10^6 / 39 = 1,72 \cdot 10^{22}$ молей или $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,72 \cdot 10^{22} = 10^{46}$ штук атомов.

В 1 л морской воды $0,000371 \cdot 1,025 \cdot 1000 = 0,38$ г или $9,7 \cdot 10^{-3}$ моля калия. Молярная концентрация калия в морской воде составляет $9,7 \cdot 10^{-3}$ или около 10^{-2} моль/л.

5. В организме человека весом 70 кг ежесекундно происходит около 4000 радиоактивных распадов, следовательно, он содержит $4000/32 = 125$ г калия. Массовая доля калия в организме составляет $0,125/70 = 0,0018$ или 0,18 %.

В состав изотопа ⁴⁰K входят 19 протонов, 21 нейтрон и 19 электронов.

6. Уравнения реакций ядерного распада изотопа ⁴⁰K:



Оценка атомной массы элемента может быть проведена из суммы произведений массовых чисел изотопов на их относительное содержание в природе. Обозначив долю изотопа ⁴¹K за x , составим уравнение $39 \cdot (1 - x - 0,000117) + 40 \cdot 0,000117 + 41x = 39,0983$, решая которое, получим $2x = 0,0983 - 0,000117$, или $x = 0,0491$, т. е. около 5 %. Нетрудно заметить, что содержание ⁴⁰K настолько мало, что его при оценке можно было и не учитывать.

Отношение $N_0/N = 2^n$, где $n = t/t_{1/2}$. Отсюда $2^n = 0,0936/0,0117 = 8$, т. е. $n = 3$. Следовательно, $t = 3t_{1/2} = 3 \cdot 1,248 \cdot 10^9 = 3,744 \cdot 10^9$ лет.

Система оценивания:

- | | |
|---|----------------------|
| 1. Уравнения реакций [1-6] по 0,5 б | 0,5б. ×6 = 3 балла |
| 2. Каждый правильный элемент 0,5 б (оцениваются первые 6) | 0,5б. ×6 = 3 балла |
| 3. Формулы, минералог. и хим. названия 2-х минералов по 0,5 б | 0,5б. ×3×2 = 3 балла |

4. Количество атомов 1,5 б, молярная концентрация 1,5 б	1,5б.+1,5 б = 3 балла
5. Массовая доля 1,5 б, состав изотопа 1,5 б	1,5б.+1,5 б = 3 балла
6. Ядерные реакции по 1 б, содержание ^{41}K 1,5 б, время 1,5 б	1б.×2+1,5б.+1,5 б = 5 баллов
ИТОГО:	20 баллов

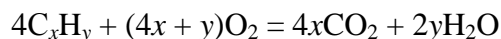
Задача 10-3 (автор А.А. Дроздов)

См. решение задачи 9-3

Задача 10-4 (автор И.В. Трушков)

1. Определим количество вещества в автоклаве до реакции, используя уравнение Менделеева–Клапейрона, $pV = nRT$. $569,48 \cdot 10 = n \cdot 8,31 \cdot 623$. Отсюда $n = 1,1$ моль, в том числе 1 моль O_2 и 0,1 моля смеси углеводородов. После реакции в автоклаве находилось 1,25 моля смеси газов (при 350°C).

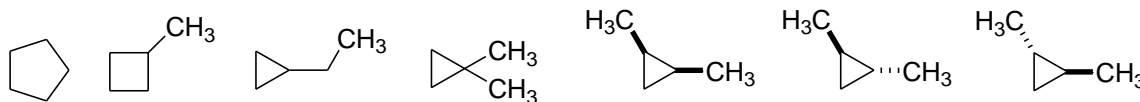
Уравнение горения углеводородов в общем виде:



То есть после реакции в смеси будет 0,1х моля CO_2 , 0,05у моля H_2O и $\{1 - (0,1x + 0,025y)\}$ моля O_2 , т. е. $1 + 0,25y = 1,25$. Следовательно, $y = 10$.

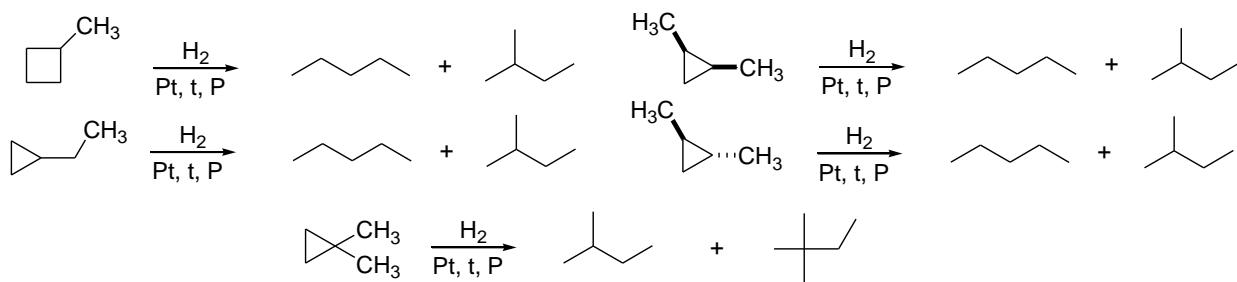
При пропускании смеси образовавшихся газов через известковую воду выпадает осадок CaCO_3 . $M_{\text{CaCO}_3} = 100$. Следовательно, количество осадка (а значит, и количество CO_2) равно 0,5 моля. Тогда $x = 5$. Молекулярная формула изомерных углеводородов **A** и **B** – C_5H_{10} .

2. Соединения, имеющие формулу C_5H_{10} и не обесцвечивающие раствор перманганата калия – циклоалканы. Существует 7 изомерных углеводородов, содержащих 5 атомов углерода и один цикл:



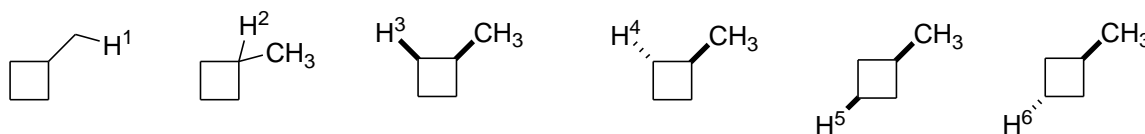
Последние две структуры являются зеркальными изомерами (энантиомерами).

3. Рассмотрим продукты гидрирования каждого изомера. Очевидно, при гидрировании циклопентана может образоваться только один продукт – *n*-пентан. Во всех остальных случаях возможно образование двух продуктов:

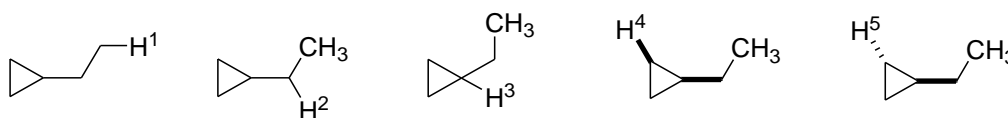


Таким образом: а) 1,1-диметилциклопропан не удовлетворяет условию задачи, т. к. продукты его гидрирования отличаются от продуктов гидрирования остальных соединений; б) продукты **C** и **D** – *n*-пентан и изопентан (метилбутан).

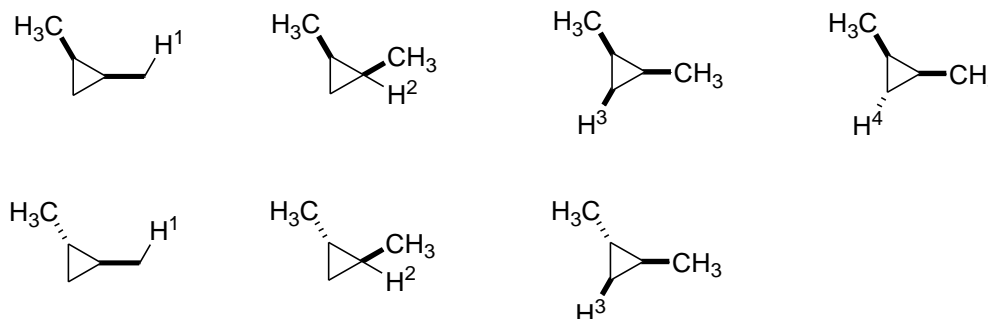
В молекуле метилциклобутана имеется 6 типов атомов водорода (выделены на рисунке):



В молекуле этилциклопропана – 5:



В молекуле *цис*-1,2-диметициклопропана – 4, а в молекулах *транс*-изомера – 3:



Таким образом, **A** - *цис*-1,2-диметициклопропан, а **B** – метилциклобутан.

4. Протонирование может идти либо по атому C(1), либо по атому C(3) (атом C(2) эквивалентен атому C(1)). В обоих случаях присоединение HBr идет в соответствии с правилом Марковникова.



Система оценивания:

1. Определение молекулярной формулы (по 1 баллу за расчеты количества молей до и после реакции, по 2 балла за определение x и y). 6 баллов
2. 2 балла.
3. Структуры **A**, **B**, **C** и **D** по 2 балла. 8 баллов.
4. Два продукта по 2 балла. 4 балла.
- ИТОГО: 20 баллов.

Задача 10-5 (авторы И.А. Седов, В.В. Ерёмин)

1. Энтальпии образования рассматриваемых соединений являются энтальпиями следующих реакций:



В каждой из этих реакций изменения количества молей газов не происходит. Поэтому энтальпия реакции с хорошей точностью должна быть равна разности энергий разрывающихся и образующихся связей:

$$\Delta H_1 = 1/2 E(\text{Cl}-\text{Cl}) + 1/2 E(\text{F}-\text{F}) - E(\text{Cl}-\text{F})$$

$$\Delta H_2 = 1/2 E(\text{Br}-\text{Br}) + 1/2 E(\text{F}-\text{F}) - E(\text{Br}-\text{F})$$

$$\Delta H_3 = 1/2 E(\text{Cl}-\text{Cl}) + 1/2 E(\text{Br}-\text{Br}) - E(\text{Cl}-\text{Br})$$

Решим эту систему уравнений, в которой нам известны значения энтальпий реакций и энергии связи в интергалогенидах. Сложив все три уравнения, можно получить сумму энергий связей в молекулах трёх галогенов:

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + E(\text{Cl}-\text{Br}) + E(\text{Br}-\text{F}) + E(\text{Cl}-\text{F}) = \\ = E(\text{Cl}-\text{Cl}) + E(\text{F}-\text{F}) + E(\text{Br}-\text{Br}) = \Sigma = 620 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Теперь можно рассчитать энергии связей в молекулах галогенов:

$$E(\text{Br}-\text{Br}) = \Sigma - 2\Delta H_1 - 2E(\text{Cl}-\text{F}) = 222.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$E(\text{Cl}-\text{Cl}) = \Sigma - 2\Delta H_2 - 2E(\text{Br}-\text{F}) = 238.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$E(\text{F}-\text{F}) = \Sigma - 2\Delta H_3 - 2E(\text{Br}-\text{Cl}) = 159.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Второй, традиционный путь решения системы трех уравнений с тремя неизвестными.

Обозначим $E(\text{Cl}-\text{Cl}) = x$; $E(\text{F}-\text{F}) = y$; $E(\text{Br}-\text{Br}) = z$.

$$1/2 x = \Delta H_1 - 1/2 y + E(\text{Cl}-\text{F}) \quad (1)$$

$$1/2 z = \Delta H_2 - 1/2 y + E(\text{Br}-\text{F}) \quad (2)$$

$$1/2 x = \Delta H_3 - 1/2 z + E(\text{Cl}-\text{Br}) \quad (3)$$

Комбинируя эти уравнения (1 + 2 - 3), получим:

$$y = E(\text{F-F}) = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 + E(\text{Cl-F}) + E(\text{Br-F}) - E(\text{Cl-Br}) =$$

$$= 248.9 + 249.4 - 215.9 - 50.3 - 58.5 - 14.6 = 159 \text{ кДж/моль}$$

Подставляя полученное значение в уравнения (1, 3), находим

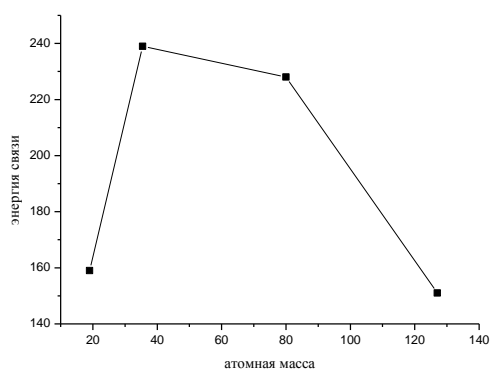
$$E(\text{Cl-Cl}) = 238.2 \text{ кДж/моль}$$

$$E(\text{Br-Br}) = 222.8 \text{ кДж/моль}$$

В задании требуется построить зависимость $E_{\text{связи}} - A(\text{Э})$ в условном масштабе.

График можно строить на листе тетради и без указания значений величин, но оси должны быть обозначены.

Значения энергий связи в молекулах фтора, хлора и брома были рассчитаны. По поводу энергии связи в молекуле *иода* можно сделать только общее заключение, что она должна быть меньше, чем в молекуле брома.



$$\Delta H = \frac{1}{2} E(\text{Cl-Cl}) + \frac{3}{2} E(\text{F-F}) - 3 E(\text{Cl-F})$$

$$E(\text{Cl-F}) = (\frac{1}{2} \cdot 238.2 + \frac{3}{2} \cdot 159.0 - (-158.9)) / 3 = 172.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Энергия связи уменьшается из-за того, что электронная плотность в ClF_3 распределена между тремя связями Cl-F .

3. Длина ковалентной связи равна сумме ковалентных радиусов атомов:

$$0.162 = r(\text{Cl}) + r(\text{F})$$

$$0.176 = r(\text{Br}) + r(\text{F})$$

$$0.214 = r(\text{Br}) + r(\text{Cl})$$

$$r(\text{F}) = 0.062 \text{ нм}, r(\text{Cl}) = 0.100 \text{ нм}, r(\text{Br}) = 0.114 \text{ нм}$$

$$\text{Длина связи в молекуле } \text{Cl}_2: r(\text{Cl-Cl}) = 2r(\text{Cl}) = 0.200 \text{ нм}$$

<i>1. За запись энтальпии образования как разности энергий связей</i>	<i>3 балла</i>
<i>За правильно составленную систему уравнений</i>	<i>3 балла</i>
<i>За правильные расчёты трёх энергий связей</i>	<i>3 балла</i>
<i>За график (относительное расположение F_2, Cl_2, Br_2)</i>	<i>1 балл</i>
<i>Расположение I_2 ниже Br_2</i>	<i>1 балл</i>
<i>2. За правильный расчёт энергии связи</i>	<i>3 балла</i>
<i>За правильное объяснение</i>	<i>2 балла</i>
<i>3. За правильный расчёт трёх радиусов и длины связи</i>	<i>4 балла</i>
<i>ИТОГО:</i>	<i>20 баллов</i>

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

Задача 11-1 (автор А.И. Жиров)

См. решение задачи 10-1

Задача 11-2 (автор А.А. Дроздов)

Анализ операций с первой порцией раствора позволяет предположить наличие в исходном веществе меди (под действием щелочи выпал синий осадок, который стал черным в результате нагревания) и хрома (желтый цвет раствора в щелочной среде соответствует только хромату). В случае, если это предположение верно, белый осадок – это иодид меди (I), а зеленый остаток от прокаливания – оксид хрома (III). Данное предположение подтверждается результатами анализа.

$$\text{CuI} \quad \omega(\text{Cu}) = 64/191 = 0,3351, \quad n(\text{CuI}) = n(\text{Cu}) = 2,865/191 = 0,015 \text{ моль}$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 \quad \omega(\text{Cr}) = 104/152 = 0,6842, \quad n(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 2,28/152 = 0,015 \text{ моль}; \quad n(\text{Cr}) = 0,03 \text{ моль}$$

$$n(\text{Cr}) = 2n(\text{Cu}).$$

Так как раствор был разделен на три равные части, всего в навеске

$$n(\text{Cu}) = 0,015 \cdot 3 = 0,045 \text{ моль}$$

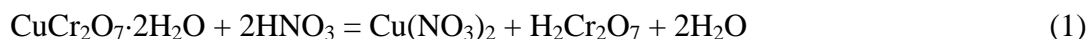
$$n(\text{Cr}) = 0,03 \cdot 3 = 0,09 \text{ моль}$$

Предполагая в формуле **X** один атом меди, получаем $n(\text{вещества}) = 0,045 \text{ моль}$,

$$M(\text{вещества}) = 14,22/0,045 = 316 \text{ г/моль}. \quad M(\text{CuCr}_2\text{O}_7) = 280 \text{ г/моль}.$$

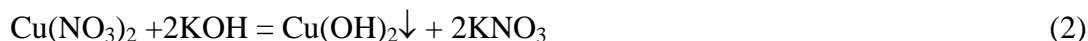
$$316 - 280 = 36 = 2 \cdot 18$$

Очевидно, формула **X** – **CuCr₂O₇·2H₂O**



Коричневый раствор – смесь $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Операции с первой порцией раствора:



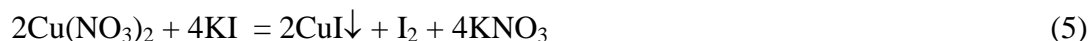
Синий осадок



Желтый раствор



Операции со второй порцией раствора:



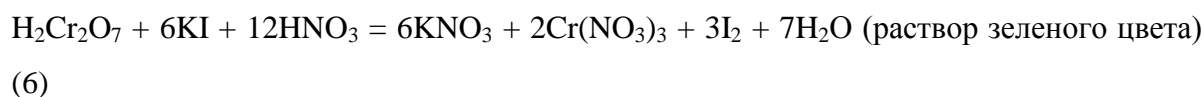
Коричневый осадок – смесь CuI и I₂

При кипячении часть иода переходит в газовую фазу (фиолетовые пары).

После промывки коричневого осадка тиосульфатом натрия иод удаляется и остается CuI белого цвета.



Дихромат-ионы восстанавливаются иодидом до ионов хрома (III):

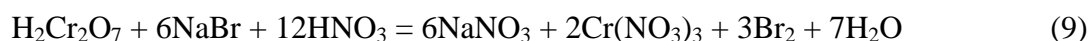


Оставшийся белый осадок (CuI) полностью растворяется в избытке тиосульфата натрия с образованием бесцветного раствора.



Операции с третьей порцией раствора:

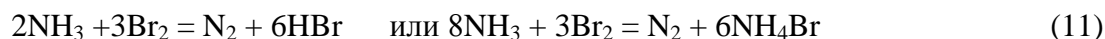
Бромид натрия восстанавливает дихромат-ионы, но не восстанавливает (в отличие от иодида) ионы меди (II).



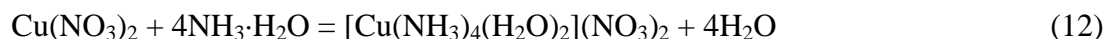
Аммиак осаждает хром(III) в виде гидроксида серо-зеленого цвета:



И восстанавливает остатки брома:

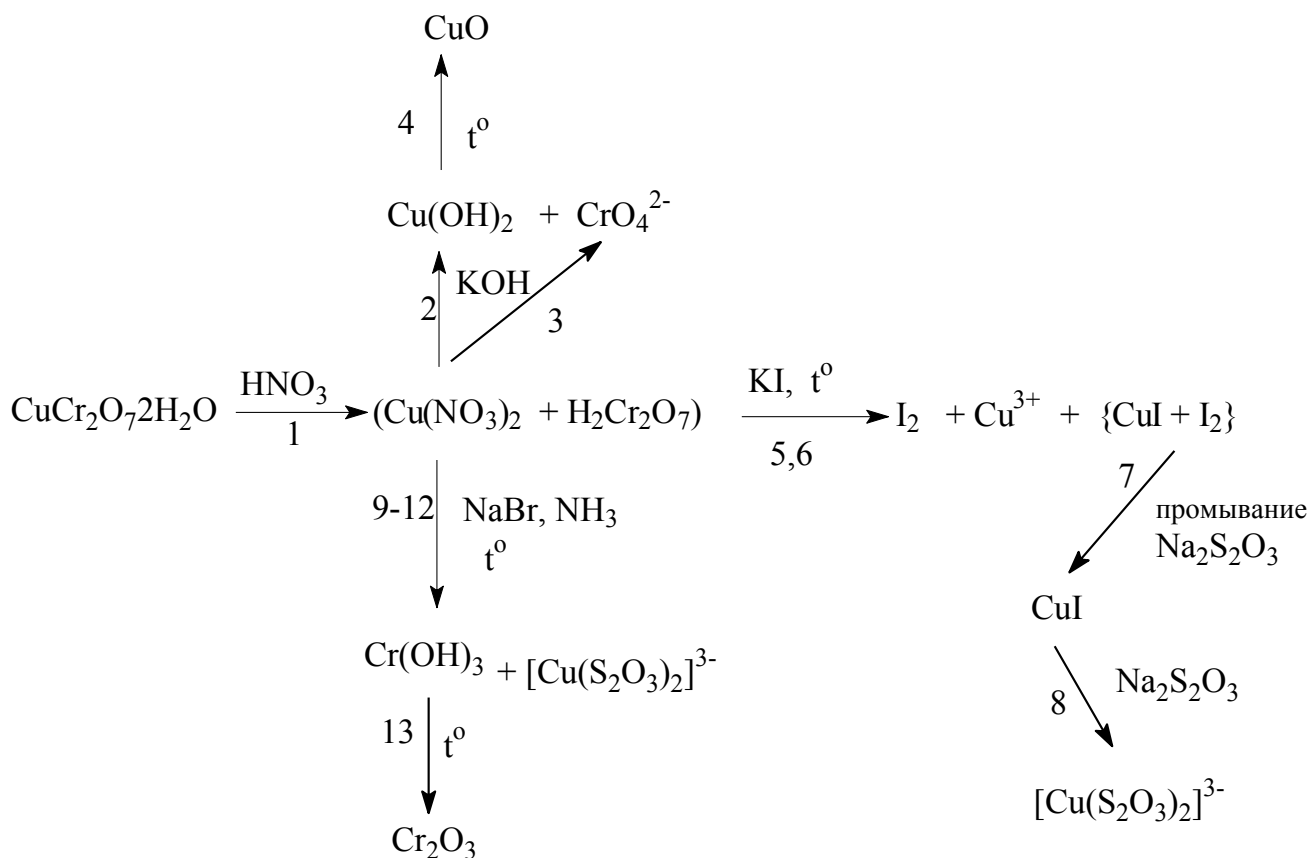


Ионы меди связываются аммиаком в комплекс синего цвета:



При прокаливании гидроксида хрома образуется оксид зеленого цвета:





Система оценивания:

За правильное определение каждого элемента (хрома и меди) – по 2 балла

2 элемента x 2 б = 4 б

За расчет количества вещества меди

0,5 б

За расчет количества вещества хрома

0,5 б

За определение формулы вещества X

3 б

За каждое уравнение реакции (кроме дегидратации гидроксидов) – по 1 б

11 уравнений x 1 б = 11 б

За каждое уравнение реакции дегидратации гидроксидов (ур-я 4 и 13) – по 0,5 б

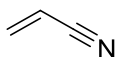
2 уравнения x 0,5 б = 1 б

ИТОГО:

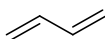
20 баллов

Задача 11-3 (авторы А.К. Беркович, Е.А. Карпушкин)

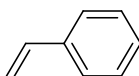
1.



акрилонитрил



бутадиен



стирол

2. Расчет можно вести разными способами, рассмотрим самый прямолинейный (но не самый оптимальный).

В образце массой 100 г содержится $(100 - 87,67 - 7,99) = 4,34$ г азота (0,31 моля). Так как в каждой молекуле акрилонитрила 1 атом азота, а в других мономерах его нет вовсе, то в образце содержится 0,31 моля звеньев акрилонитрила. Это 16,43 г, в том числе 11,16 г углерода и 0,93 г водорода. Тогда на звенья бутадиена и стирола приходится 76,51 г С и 7,06 г Н. Пусть x – число моль звеньев бутадиена, y – число моль звеньев стирола. Тогда

$$76,51 = 48x + 96y$$

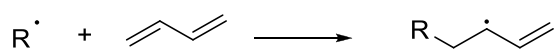
$$7,06 = 6x + 8y.$$

Решая эту систему, получим $x = 0,34$ моль, $y = 0,627$ моль. Соответствующие массы равны: 18,36 г (бутадиен), 65,21 г (стирол).

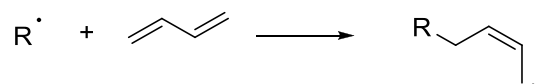
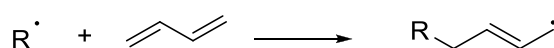
Окончательно:

Мономер	акрилонитрил	бутадиен	стирол
Массовая доля	16,43%	18,36%	65,21%
Мольная доля	24,3%	26,6%	49,1%

3. 1,2-присоединение:



1,4-присоединение (*цис*- и *транс*-):



4. Обозначив соответствующие мономеры А, Б, С, получим следующий набор диад, различных по мономерному составу: АА, АБ, АС, БА, ББ, БС, СА, СБ, СС. Таким образом, если реакции роста цепи являются регио- и стереоселективными, возможны 9 пар последовательных звеньев. Включение звена бутадиена может протекать как 1,2-присоединение, как *цис*-1,4-присоединение и как *транс*-1,4-присоединение. Таким образом, возможны следующие варианты: АА, АБ1, АБ2, АБ3, АС, Б1А, Б2А, Б3А, Б1Б1, Б1Б2, Б1Б3, Б2Б1, Б2Б2, Б2Б3, Б3Б1, Б3Б2, Б3Б3, Б1С, Б2С, Б3С, СА, СБ1, СБ2, СБ3, СС. Всего 25 возможных пар последовательных звеньев.

Этот ответ является абсолютно верным, если мы знаем ответ на «классический вопрос»: где у предмета начало, а где – конец. С другой стороны в уже образованной молекуле полимера «начало» и «конец» могут быть одинаковыми. Тогда, например, диада

АС неотличима от диады СА. Если рассматривать вопрос с этой точки зрения, то правильным будет другой ответ: АА, АБ, АС, ББ, БС, СС при полной регио- и стереоселективности, т.е. 6 возможных диад, и АА, АБ₁, АБ₂, АБ₃, АС, Б₁Б₁, Б₁Б₂, Б₁Б₃, Б₂Б₂, Б₂Б₃, Б₃Б₃, Б₁С, Б₂С, Б₃С, СС, т. е. 15 возможных пар при разных типах включения бутадиена.

Школьник имеет право отвечать на этот вопрос как исходя из предположения, что «начало» и «конец» молекулы полимера известны, так и исходя из того, что они равны (или неизвестно, какой из концов молекулы полимера является началом). Поэтому в качестве правильного ответа рекомендуется принимать как «9 и 25», так и «6 и 15».

5. Для того, чтобы сополимер, состоящий из мономеров, свойства гомополимеров которых сильно различаются, мог проявлять свойства, характерные для каждого из гомополимеров, в сополимерном материале должны существовать отдельные микрофазы, содержащие мономерные звенья одного типа. Это возможно только при блочном распределении звеньев.

Система оценивания:

- | | |
|---|------------------|
| 1. 3 мономера по 1 баллу. | 3 балла. |
| 2. 3 массовых доли по 1 баллу, 3 мольных доли по 1 баллу. | 6 баллов. |
| 3. 3 уравнения по 2 балла. | 6 баллов. |
| 4. 2 балла за число диад при полной селективности процесса полимеризации (9 диад либо 6 диад) и 2 балла за число диад при отсутствии селективности. | 4 балла. |
| 5. | 1 балл. |
| ИТОГО: | 20 баллов |

Задача 11-4 (автор С.Г. Бахтин)

1. Для $I n_C : n_H = 4/12 : 1/1 = 0.33 : 1 = 1 : 3$. Это этан CH_3-CH_3 . Тогда $M_{II} = 30/1.154 = 26$, что соответствует ацетилену $HC\equiv CH$. В C_2H_6 углерод имеет sp^3 -гибридизацию, а в $C_2H_2 - sp$.

2. Прологарифмируем зависимость:

$$\ln L = \ln a - bK$$

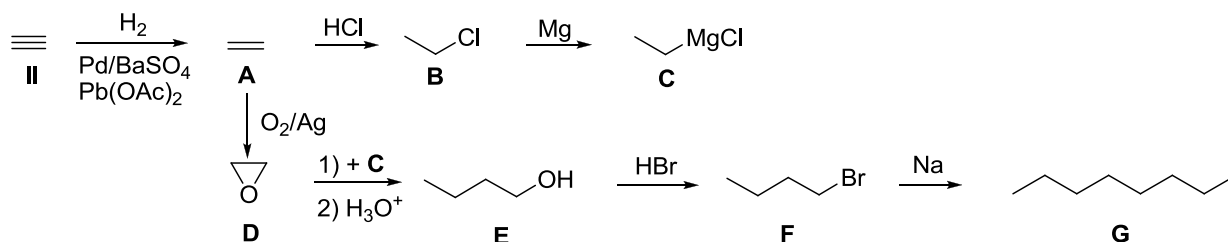
Подставим в формулу значения переменных для C_2H_6 ($K = 1$) и C_2H_2 ($K = 3$) и решим систему:

$$\ln a - b = \ln 1.54$$

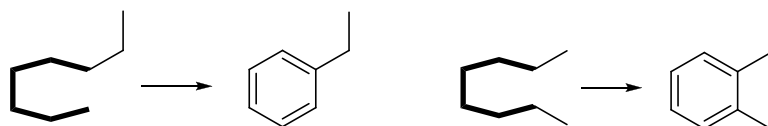
$$\ln a - 3b = \ln 1.20$$

Отсюда $a = 1.745$; $b = 0.125$. Используя эти данные, находим, что для бензола $K \sim 1.76$, т.е. кратность соответствует промежуточному значению между одинарной и двойной связями, но ближе к двойной.

3.

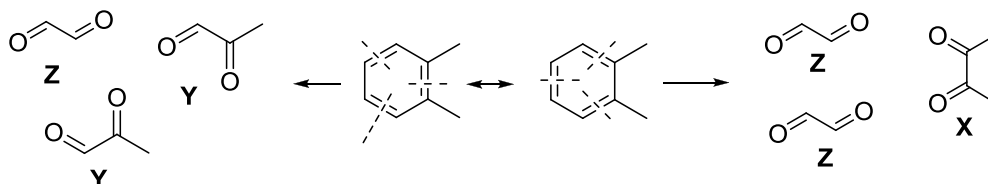


Образование бензольного цикла из **G** может протекать двумя способами:



Отметим, что эта реакция используется и в промышленности (риформинг), причем из *n*-октана действительно образуется смесь этилбензола и *o*-ксилола.

Углеводородом **III** может быть только *o*-ксилол, поскольку при восстановительном озонировании этилбензола образуется смесь **двух** продуктов в соотношении 2:1, а для *o*-ксилола благодаря «осцилляции связей» имеем следующее:



Если две предельные структуры реализуются в равной степени (т. е. вклад двух мезомерных форм в структуру молекулы одинаков), то из двух молекул **III** мы получим 1 молекулу бутандиона-2,3 (**X**), две молекулы 2-оксопропаналя (**Y**) и три молекулы этандиоля (щавелевого альдегида, **Z**). Соответственно, **IV** – этилбензол.

4. Соотношение $n_{Al} : n_O = 29.51/27 : 34.97/16 = 1.1 : 2.2$. В соединениях кислород обычно проявляет степень окисления -2 , а алюминий $+3$. Используем принцип электронейтральности для «молекулы» катализатора:

$$1.1 \cdot (+3) + 2.2 \cdot (-2) + (35.52/A_X) \cdot m = 0$$

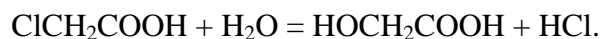
где A_X – атомная масса X, а m = заряд X. $A_X = 32.5m$. При $m = 2$ $A_X = 65$, X = Zn. По мольному соотношению находим, что формула катализатора $ZnAl_2O_4$ ($ZnO \cdot Al_2O_3$).

Система оценивания:

1. 2 формулы по 1 баллу. Два ответа про гибридизацию по 1 баллу. 4 балла.
2. Коэффициенты a и b . По 1 баллу. Значение K – 1 балл. 3 балла.
3. 12 структур по 1 баллу. 12 баллов.
4. 1 балл.
- ИТОГО: 20 баллов.

Задача 11-5 (автор С.И. Каргов)

1. Пусть в начальный момент времени на титрование хлоруксусной кислоты требуется n_0 мл щёлочи, а в момент времени t требуется $(n_0 - x)$ мл:



Тогда общее количество щёлочи, требуемое на титрование всех трёх кислот, будет равно $n = n_0 - x + 2x = (n_0 + x)$ мл. Отсюда $x = n - n_0$, и $n_0 - x = 2n_0 - n$.

Концентрация кислоты пропорциональна количеству щёлочи, пошедшему на титрование. Поэтому в формулу вместо концентраций можно подставлять соответствующие объёмы щёлочи.

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{t} \ln \frac{n_0}{n_0 - x} = \frac{1}{t} \ln \frac{n_0}{2n_0 - n}.$$

Подставляя данные из таблицы, рассчитываем значения константы скорости при разных значениях t :

$$k_{600} = \frac{1}{600} \ln \left(\frac{12.9}{2 \cdot 12.9 - 15.8} \right) = 4.24 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1},$$

$$k_{900} = \frac{1}{900} \ln \left(\frac{12.9}{2 \cdot 12.9 - 17.0} \right) = 4.25 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1},$$

$$k_{1800} = \frac{1}{1800} \ln \left(\frac{12.9}{2 \cdot 12.9 - 19.8} \right) = 4.25 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1},$$

$$k_{2100} = \frac{1}{2100} \ln \left(\frac{12.9}{2 \cdot 12.9 - 20.5} \right) = 4.24 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}.$$

Среднее значение константы скорости равно $k = 4.25 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$.

2. Если кислоты находятся в смеси в равных количествах, то $n_0 - x = x$, или $x = n_0/2$. Подставляя это значение в формулу, получаем

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{n_0}{n_0 - x} = \frac{1}{k} \ln \frac{n_0}{n_0 - \frac{n_0}{2}} = \frac{1}{k} \ln 2 = 1630 \text{ мин.}$$

3. Период полураспада по определению равен времени, за которое прореагирует половина исходного количества хлоруксусной кислоты, т. е. $x = n_0/2$, как и в пункте 2. Следовательно, период полураспада хлоруксусной кислоты равен 1630 мин.

Результат можно также получить прямым расчётом по формуле $k \cdot t = \ln \frac{C_0}{C}$ при $C = C_0/2$.

4. Если в смеси останется 25 % начального количества хлоруксусной кислоты, то $n_0 - x = n_0/4$. Следовательно,

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{n_0}{n_0 - x} = \frac{1}{k} \ln \frac{n_0}{n_0/4} = 2 \frac{1}{k} \ln 2 = 3260 \text{ мин.}$$

Система оценивания:

1. За правильный расчёт	12 баллов
2. За правильный расчёт	3 балла
3. За правильный результат	2 балла
4. За правильный расчёт	3 балла
ИТОГО:	20 баллов