

## **VII предметная олимпиада по химии**

### **Второй (заключительный) этап**

#### **Задания и решения.**

#### **ОГЛАВЛЕНИЕ**

<b>ЗАДАНИЯ 9 КЛАССА.....</b>	<b>2</b>
<b>КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ ЗАДАНИЙ 9 КЛАССА.....</b>	<b>6</b>
<b>ЗАДАНИЯ 10 КЛАССА.....</b>	<b>11</b>
<b>КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ЗАДАНИЙ 10 КЛАССА.....</b>	<b>15</b>
<b>ЗАДАНИЯ 11 КЛАССА.....</b>	<b>22</b>
<b>КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ЗАДАНИЙ 11 КЛАССА.....</b>	<b>26</b>
<b>ЗАДАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ТУРА 9 КЛАССА .....</b>	<b>34</b>
<b>ЗАДАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ТУРА 10 КЛАССА .....</b>	<b>36</b>
<b>ЗАДАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ТУРА. 11 КЛАССА.....</b>	<b>39</b>

## ЗАДАНИЯ 9 КЛАССА

### Задача 9-1

#### Состоит ли вода сама собою?

Прочтите отрывок из труда М.В.Ломоносова «О слоях земных»:

«... вода состоит сама собою; на другие материи не делима. И хотя через Химию нечто постороннее отделить от ней можно; однако того за нужную часть к составлению воды почитать отнюдь не должно: за тем что по отделении оно вода останется водою, и еще чище прежнего становится. Напротив того **соль** разделяется Химическими действиями на **кислую водку** и **щелочную соль**. Кислая соляная водка почитается от искуснейших Химиков еще за сложенную материю, затем что от других кислых водок разнится, чего без примешения иной материи быть не может. Щелочная соль разделяется на **летучую кислую материю** и на **безвкусную землю**. Сие при рассуждении минеральных тел, составляющих слои и внутренности земные, весьма требует внимания: то есть должно ли их почесть за первозданные, или от первозданных со временем происшедшие».

1. Предложите современные химические названия для выделенных слов и выражений.
2. Напишите уравнения реакций, которые упоминаются в тексте. Учтите при этом, что М.В. Ломоносов пишет «химические действия» во множественном числе, то есть допускает превращение в несколько стадий.  
*Подсказка: «безвкусная земля» выделяется только при использовании стеклянной посуды; во времена М.В. Ломоносова ошибочно считали, что это вещество образуется из «щелочной соли».*
3. Какие из упомянутых реагентов являются электролитами? Напишите уравнения их диссоциации.
4. Согласны ли вы с утверждением из первого предложения? Если нет, предложите способы разделения воды на «другие материи».
5. Как в настоящее время мы называем «сложенные материи», «неразделимые материи»?
6. Какими способами можно «через Химию нечто постороннее отделить» от воды?

### Задача 9-2

Пекарский порошок – искусственный разрыхлитель теста, применяемый при выпечке хлеба и приготовлении кондитерских изделий без дрожжей, как ингредиент хлебопечения, он был разработан в начале XX века. Представляет

собой сухую смесь пищевых добавок — основных и кислых солей — с добавлением наполнителя, предотвращающего их взаимодействие до использования (введения в тесто). Пекарский порошок с различным составом ингредиентов выпускается многими производителями пищевых добавок и продаётся в готовом виде. Один из составов включает смесь кислых солей **A** и **B** с крахмалом. При приготовлении теста пекарский порошок следует смешать с сухой мукой, предназначенной для выпечки, а не растворять в воде.

Эквимолярную смесь соединений **A** (6,00 г) и **B** (4,20 г) растворили в тёплой воде. При этом выделилось  $1120 \text{ см}^3$  (н. у.) газа **B** (молярная масса 44 г/моль) и образовался раствор кислой соли **Г**. После выпаривания раствора получили 17,9 г кристаллогидрата **Г**· $12\text{H}_2\text{O}$  (массовая доля воды 0,6034).

1. *Определите соединения **A**, **B**, **B** и **Г**, если известно, что соли **A** и **B** окрашивают пламя в жёлтый цвет.*
2. *Какую роль в их составе играет крахмал?*
3. *Приведите уравнения реакций, которые происходят при нагревании соединений **A**, **B** и **Г**.*
4. *Приведите уравнение реакции между солями **A** и **B** в водном растворе.*
5. *Почему пекарский порошок нельзя предварительно растворить в воде прежде чем добавить в тесто?*

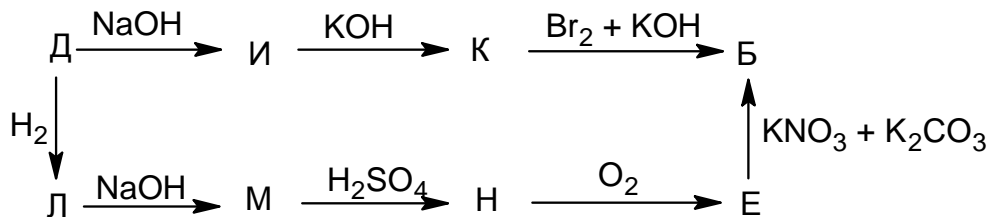
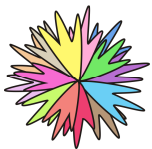
### **Задача 9-3**

Кристаллическое вещество **A** оранжевого цвета хорошо растворимо в воде. При добавлении щелочи к оранжевому раствору **A** он приобретает желтую окраску (**B**), а при последующем добавлении раствора нитрата серебра выпадает кирпично-красный осадок **B**.

При взаимодействии **A** с концентрированной соляной кислотой выделяется газ желто-зеленого цвета **Г** и образуются соль **Д**, содержащая хром.

Если через концентрированный раствор **A**, содержащий достаточное количество серной кислоты, пропускать оксид серы (IV), то образуется смесь солей **Е** и **Ж** в мольном соотношении 1:1. Эта реакция используется в промышленности для получения кристаллического вещества **З**, которое образуется при выпаривании раствора смеси **Е** и **Ж**.

1. *Определите вещества **A–З**.*
2. *Напишите уравнения всех упоминаемых реакций.*
3. *После того как все вещества определены не составит труда написать уравнения реакций отвечающих следующей схеме:*

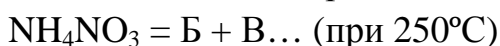
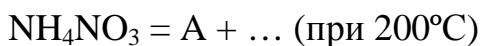


### Задача 9-4

Представьте, что у Вас есть дистиллированная вода и набор реактивов, состоящий из концентрированной серной кислоты, гидроксида кальция, хлорида аммония и нитрата калия. Полагая, что серная кислота и гидроксид кальция взяты в избыточном количестве, подумайте, какие реакции и методы разделения веществ следует использовать для получения, в результате, чистого нитрата аммония. Какое количество конечного продукта должно получиться из 214 г хлорида аммония и 318 г нитрата калия, если степень использования первого вещества 75 %, а второго – 95,283 %.

1. *Напишите уравнения реакций, укажите названия продуктов, необходимые способы разделения веществ и приведите расчёт количеств промежуточных и конечного продукта, основываясь на степени использования реагентов.*

Нитрат аммония при нагревании разлагается, причем состав продуктов реакции зависит от температуры. Известно, что А, Б, В и Г – это газы, А – используется в медицине, Б – легко окисляется воздухом, а В и Г являются основными компонентами воздуха.



2. *Напишите уравнения реакций разложения нитрата аммония.*

### Задача 9-5

При получении хрома и металла **X** из природного соединения состава  $\text{XCr}_2\text{O}_4$  используется следующая технологическая схема:

1. Окислительное плавление  $\text{XCr}_2\text{O}_4$  в присутствии карбоната натрия и кислорода воздуха.
2. Полученный спек обрабатывают водой и отделяют осадок **A**.
3. Раствор подкисляют серной кислотой.
4. Раствор упаривают и охлаждают, отделяют **B**.
5. Соединение **B** восстанавливают при нагревании углеродом до продукта **C**.

6. Из продукта **C** алюмотермическим восстановлением получают один из целевых металлов.

7. Восстановлением **A** получают второй металл.

Металл **X** представляет собой белый, блестящий металл, сравнительно небольшой твердости. Металл **X** образует три оксида с массовой долей кислорода 22,2%, 30,0% и 27,6%

1. *Определите металл X*
2. *Приведите уравнения реакций получения хрома и X из  $XCr_2O_4$ .*
3. *В чем состоит целесообразность стадии 3?*

Для получения металла **X** восстановлением водорода могут использоваться все три оксида.

4. *Напишите уравнения реакций получения X из оксидов и определите при использовании какого из оксидов затраты теплоты для получения 1 тонны X минимальны.*

w(O) в оксиде, %	Q <sub>обр</sub> , кДж/моль
22,2	263,68
27,6	1117,71
30,0	821,32
H <sub>2</sub> O	241,84

## КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ ЗАДАНИЙ 9 КЛАССА

### Задача 9-1

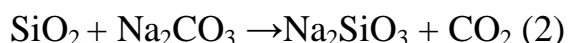
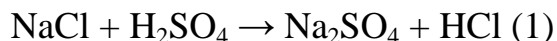
**Соль** – хлорид натрия ;

**Кислая водка** – соляная (хлороводородная) кислота;

**Щелочная соль** – гидрокарбонат натрия;

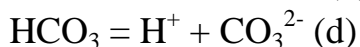
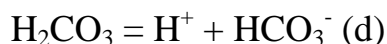
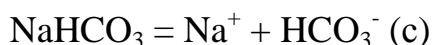
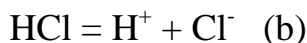
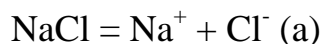
**Летучая кислая материя** – угольная кислота;

**Безвкусная земля** – силикат натрия



1) Какие из упомянутых реагентов являются электролитами? Напишите уравнения их диссоциации.

Электролитами являются: хлорид натрия, соляная кислота, гидрокарбонат натрия, угольная кислота.



Воду можно разложить на кислород и водород. Способы разложения воды – электролиз, радиолиз, термолиз, сонолиз (разложение ультразвуком), фотолиз в присутствии фотокатализатора.

**Сложные материи** – сложные вещества;

**Неразделимые материи** – простые вещества.

«Постороннее отделить от воды» подразумевается удаление воды от примесей или ее очистка. Например, фильтрование, диализ, ионный обмен, коагуляция, реагентный способ (если есть примеры)

### Разбалловка

Названия выделенных веществ и материй	7·0,5 = 3,5 б.
Способы разложения воды (0,5 б за способ, не более 1,5 б.)	3·0,5 б = 1,5 б.
Способы очистки воды (0,5 б. за способ, не более 2 б.)	4·0,5 б. = 2 б.
Уравнения реакций (1) и (2)	2·1 б. = 2 б.
Уравнения электролитической диссоциации (a) – (d)	4·0,25 б = 2 б.
<b>ИТОГО</b>	<b>10 б.</b>

### Задача 9-2

Так соли окрашивают пламя в желтый цвет, можно предположить, соединения **А** и **Б** являются солями натрия

Газ **В** является углекислым газом  $\text{CO}_2$ , что соответствует приведённой в условии его молярной массе 44 г/моль.

$$v(\text{CO}_2) = 1,12 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль} = 0,05 \text{ моль} \quad (1120 \text{ см}^3 = 1,12 \text{ л})$$

$v(\text{CO}_2) = v(\text{A}) = v(\text{B})$ , так соли А и Б взяты в эквимолекулярном количестве.

Таким образом, одной из солей будет являться соль угольной кислоты (карбонат или гидрокарбонат).

Если соль карбонат натрия,  $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ г/моль}$ , тогда  $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ г/моль} \cdot 0,05 \text{ моль} = 5,03 \text{ г}$ .

Если соль гидрокарбонатом натрия,  $M(\text{NaHCO}_3) = 84 \text{ г/моль}$ ,  $m(\text{NaHCO}_3) = 84 \text{ г/моль} \cdot 0,05 \text{ моль} = 4,20 \text{ г}$ , что соответствует условию задачи.

Соль **Б** – гидрокарбонат натрия  $\text{NaHCO}_3$

Определим соль **Г**:

$$m(\text{безводной соли Г}) = 17,9 \text{ г} \times (1 - 0,6034) = 7,1 \text{ г},$$

$$\text{тогда } M(\text{соли Г}) = 7,1 \text{ г} / 0,05 \text{ моль} = 142 \text{ г/моль}.$$

Предположим соли  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ :

$$M(\text{NaHSO}_4) = 120 \text{ г/моль}.$$

$$M(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 120 \text{ г/моль}.$$

$$M(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 142 \text{ г/моль}.$$

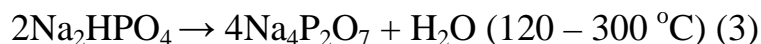
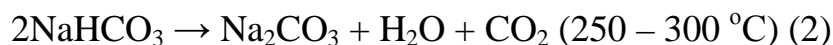
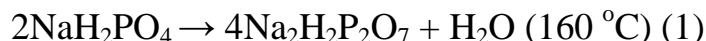
То есть, соль **Б** – гидрофосфат натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$

Соль **А** должна быть кислой. Так как в реакции образуется соль  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , тогда солью **А** может быть только  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

Проверим, на сколько, это предположение удовлетворяет условию задачи:

$$m(\text{соли А}) = 120 \text{ г/моль} \times 0,05 \text{ моль} = 6,0 \text{ г} \quad (\text{удовлетворяет})$$

Реакции при нагревании:



Крахмал предохраняет сухие соли от взаимодействия.



Данный пекарский порошок нужно добавлять в сухую муку, чтобы избежать преждевременной реакции в выделением  $\text{CO}_2$

### Разбалловка

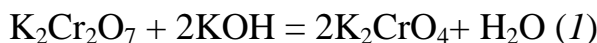
Определение солей А, Б, В	3x1 б. = 3 б.
Определение соли Г	2 б.
Уравнения реакция (1) – (4)	4x1 б. = 4 б.
Роль крахмала	0,5 б.

Объяснение причины добавления смеси в сухую муку	0,5 б.
<i>ИТОГО</i>	<i>10 б.</i>

### Задача 9-3

**А** – дихромат калия  $K_2Cr_2O_7$ .

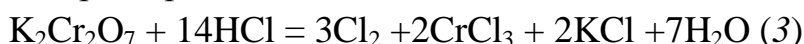
**Б** – хромат калия  $K_2CrO_4$



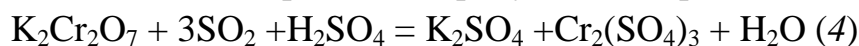
**В** – хромат серебра  $Ag_2CrO_4$



Газ **Г** – хлор, **Д** – хлорид хрома (III)  $CrCl_3$



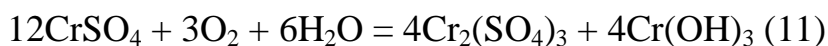
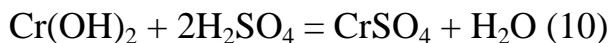
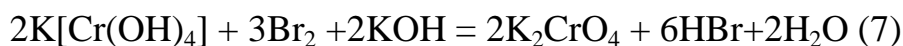
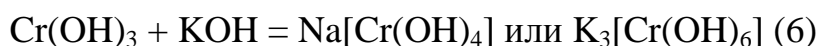
Взаимодействие **А** с оксидом серы (IV) в присутствии серной кислоты:



**Е** и **Ж** – сульфаты калия и хрома (III)  $K_2SO_4$  и  $Cr_2(SO_4)_3$

При выпаривании раствора их смеси кристаллизуются хромокалиевые квасцы

**З** –  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  (допускается запись  $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ ).



### Разбалловка

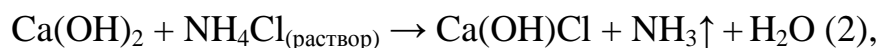
Уравнения реакций (1) – (12)	12 · 0,5 б. = 6 б.
Вещества <b>А</b> – <b>З</b>	8 · 0,5 б. = 4 б.
<b>ИТОГО</b>	<b>10 б.</b>

### Задача 9-4

1) учитывая избыток  $H_2SO_4$  и  $Ca(OH)_2$ , представим уравнения реакций получения промежуточных продуктов:



продукты – гидросульфат калия и азотная кислота;

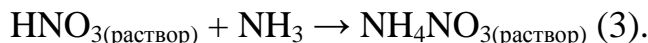




продукты – **гидроксохлорид кальция, аммиак и вода.**

2) отделение азотной кислоты от реакционной смеси, образующейся при первой реакции, проводится методом **перегонки** – это и есть используемый метод разделения веществ; для улучшения удаления аммиака при проведении второй реакции смесь желательно подогреть.

3) Образование **нитрата аммония** описывается уравнением реакции



Степень использования нитрата калия при образовании азотной кислоты 95,283 %, следовательно, в реакцию вступило

$$m_p(\text{KNO}_3) = \frac{318 \cdot 95,283}{100} = 303 \text{ г},$$

$$M(\text{KNO}_3) = 101 \text{ г/моль} \Rightarrow n(\text{KNO}_3) = 3 \text{ моль}.$$

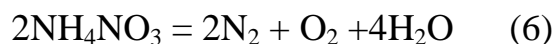
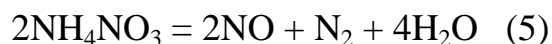
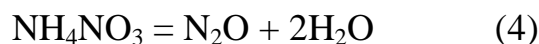
Степень использования хлорида аммония 75 %, следовательно, в реакцию вступило

$$m_p(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{214 \cdot 75}{100} = 160,5 \text{ г},$$

$$M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,5 \text{ г/моль} \Rightarrow n(\text{NH}_4\text{Cl}) = 3 \text{ моль}.$$

Сопоставление количеств участников реакций позволяет прийти к заключению, что количество конечного продукта – нитрата аммония **3 моль**. Однако не следует забывать, что для получения чистого продукта следует провести его кристаллизацию, выпарив воду. Вот и ещё один метод разделения веществ – удаление растворителя **выпариванием**.

Уравнения разложения нитрата аммония:



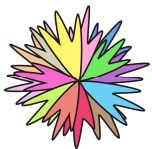
### Разбалловка

Составление уравнений реакций (1) – (6)	6x1 б. = 6 б.
Указание названий продуктов реакций	4x0,5 б. = 2 б.
Указание методов разделения веществ	2x0,5 б. = 1 б.
Расчёт количеств участников и конечного продукта	1 б.
<b>ИТОГО</b>	<b>10 б.</b>

### Задача 9-5

Составим таблицу для вычисления атомной массы металла X по оксиду содержащему 22,2% кислорода:

Формула оксида	Атомная масса M	Металл
----------------	-----------------	--------



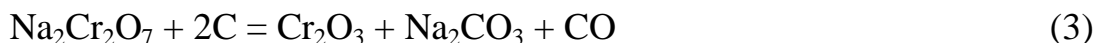
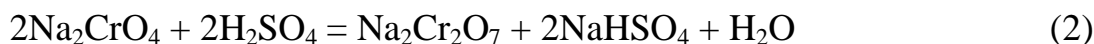
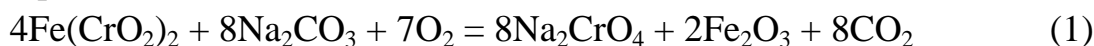
$M_2O$	28,3	Si - неметалл
MO	56,1	Fe
$M_2O_3$	84,1	Kr - неметалл
$MO_2$	112,1	Cd - не существует в степени окисления +4
$M_2O_5$	140,2	Ce – не существует в степени окисления +5
$MO_3$	168,2	-

Железо образует три различных оксида: FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

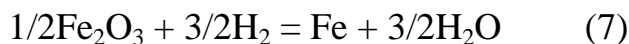
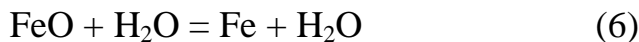
Для Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w(O) = 30,0%

Для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> w(O) = 27,6%.

Таким образом, металл X – железо.



Действием серной кислоты хромат натрия переводится в дихромат, который легче кристаллизуется.



Рассчитаем количество теплоты, необходимое для получения 1 моля железа.

Из FeO:  $Q = 241,84 - 263,68 = -21,84$  кДж

Из Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  $Q = 1,5 \cdot 241,84 - 0,5 \cdot 821,32 = -47,9$  кДж

Из Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:  $Q = 4/3 \cdot 241,84 - 1/3 \cdot 1117,74 = -50,12$  кДж

При использовании для восстановления оксида железа (II) затраты теплоты примерно 2 ниже, чем при восстановлении других оксидов.

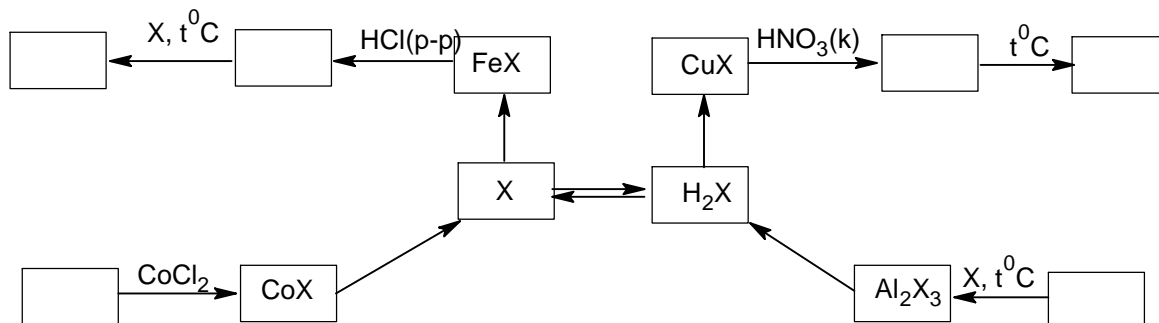
### Разбалловка

Определение металла X	2 б.
Написание уравнений (1) – (5)	5·0,5 б. = 2,5 б.
Написание уравнений (6) – (8)	3·0,5 б. = 1,5 б.
Определение затрат тепла	3 б.
Объяснение получения дихромата	1 б.
<i>ИТОГО</i>	<i>10 б.</i>

## ЗАДАНИЯ 10 КЛАССА

### Задача № 10-1

Ниже приведены превращения веществ, содержащих элемент **X**, который встречается в природе в самородном состоянии и раньше использовался для дезинфекции помещений.



1. *Напишите уравнения реакций, отвечающих данной схеме.*

Действием избытка 25%-ного раствора серной кислоты на раствор, содержащий 96 г  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , получили газ, который количественно перегнали через трубки с  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  в реакционную колбу и сконденсировали. В течение 2-х часов при перемешивании прикапывали 27 г соединения **Y** при  $-80^\circ\text{C}$ . После обесцвечивания раствора его медленно нагревают до прекращения выделения газа (**Z**<sub>1</sub>) и получают практически чистое вещество (**Z**<sub>2</sub>).

- Определите вещество **Y**, если известно, что это соединение элемента **X** (47,4%) с хлором.*
- Определите вещества **Z**<sub>1</sub> и **Z**<sub>2</sub>, считая, что исходные вещества взяты в эквивалентных количествах. Напишите уравнения реакций, описанных в тексте.*
- При нагревании или длительном стоянии **Z**<sub>2</sub> разлагается с образованием **X**. Напишите уравнение реакции.*

### Задача № 10-2

Пекарский порошок – искусственный разрыхлитель теста, применяемый при выпечке хлеба и приготовлении кондитерских изделий без дрожжей, как ингредиент хлебопечения, он был разработан в начале XX века. Представляет собой сухую смесь пищевых добавок — основных и кислых солей — с добавлением наполнителя, предотвращающего их взаимодействие до использования (введения в тесто). Пекарский порошок с различным составом ингредиентов выпускается многими производителями пищевых добавок и продаётся в готовом виде. Один из составов включает смесь кислых солей **A** и **B** с

крахмалом. При приготовлении теста пекарский порошок следует смешать с сухой мукой, предназначенной для выпечки, а не растворять в воде.

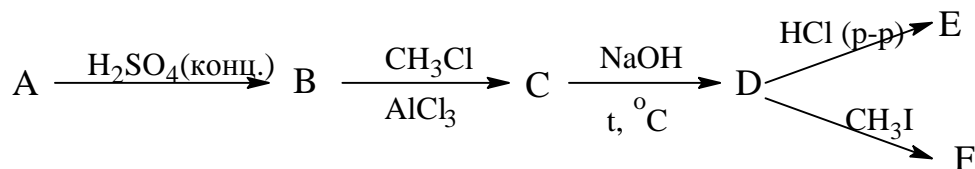
Эквимольную смесь соединений **A** (6,00 г) и **B** (4,20 г) растворили в тёплой воде. При этом выделилось 1120 см<sup>3</sup> (н. у.) газа **B** (молярная масса 44 г/моль) и образовался раствор кислой соли **Г**. После выпаривания раствора получили 17,9 г кристаллогидрата **Г·12H<sub>2</sub>O** (массовая доля воды 0,6034).

6. Определите соединения **A**, **B**, **B** и **Г**, если известно, что соли **A** и **B** окрашивают пламя в жёлтый цвет.
7. Какую роль в их составе играет крахмал?
8. Приведите уравнения реакций, которые происходят при нагревании соединений **A**, **B** и **Г**.
9. Приведите уравнение реакции между солями **A** и **B** в водном растворе.
10. Почему пекарский порошок нельзя предварительно растворить в воде, прежде чем добавить в тесто?

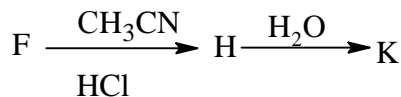
### Задача № 10-3

Метилловый эфир м-крезола (**F**) может использоваться при синтезе различных аналогов природных веществ, в частности одного из видов искусственного мускуса, имеющего строение 1-метил-3-метокси-2,6-динитро-4-третбутилбензола (**G**).

1. Расшифруйте схему получения **F**. Напишите уравнения реакций.



2. Предложите схему синтеза **G** из **F**
3. Осуществите превращения описанные схемой ниже, которые иллюстрируют возможность применения соединения **F** в органическом синтезе:



### Задача № 10-4

Смесь хлоридов магния, кальция, калия, кобальта, алюминия и марганца растворили в воде. Провели качественный анализ полученного раствора по следующей схеме.

1. К раствору добавляют б н. аммиака до появления не исчезающей мути, затем приливают несколько капель хлорида аммония и нагревают на водяной бане.

Затем в течение 1 – 2 минут пропускают сероводород. Центрифугируют, отделяют раствор (**p1**) от осадка (**o1**).

- Осадок (**o1**) растворяют при нагревании в 2 н. соляной кислоте. После отделения осадка получают раствор (**p2**) и осадок (**o2**).
- Раствор (**p2**) подкисляют до  $\text{pH} \approx 4$  и добавляют 10%-ный раствор бензоата аммония. После нагревания горячий раствор фильтруют и получают осадок (**o3**) и раствор (**p3**).

При добавлении к **p3** кристаллов  $\text{NaBiO}_3$  и нескольких капель азотной кислоты наблюдается образование малиновой окраски.

- o3** растворяют в 6 н. соляной кислоте, при этом образуется белый кристаллический осадок (**o4**) и раствор (**p4**).
- p1** подщелачивают концентрированным раствором аммиака и приливают карбонат аммония. Смесь нагревают и центрифугируют (получают **p5** и **o5**).
- p5** подкисляют азотной кислотой и выпаривают досуха. Нагревание сухого остатка продолжают до прекращения выделения белого дыма. Чашку охлаждают, осадок смачивают несколькими каплями концентрированной  $\text{HCl}$  и выпаривают досуха. Полученный остаток растворяют в воде.

К части полученного раствора добавляют раствор аммиака и кристаллы  $\text{NaN}_2\text{PO}_4$ . При этом образуется белый осадок (**o6**).

К другой части раствора прибавляют раствор гексанитристокобальтата (III) натрия и наблюдают образование желтого осадка (**o7**).

- Определите качественный состав растворов **p1** – **p5** (в виде ионов) и осадков **o1** – **o7** (в виде соединений).*
- Напишите уравнения химических реакций (12 шт.).*
- Приведите способ определения наличия в растворе хлорид-ионов*
- Зачем необходимо выпаривать **p5** на стадии б?*
- Приведите способ, позволяющий однозначно определить катион, входящий в состав **o5**.*
- o2** может быть растворен в смеси  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , а затем определен по образованию синего раствора с роданидом аммония. Напишите уравнения реакций.*

### **Задача № 10-5**

#### **Многоликий карбонат**

В природе встречается две разновидности карбоната кальция: кальцит и арагонит.

Кальцит широко распространен на поверхности Земли и является самым распространенным биоминералом. В чистом виде кальцит прозрачный или белый,

примеси окрашивают его в различные цвета: зеленый, розовый, красно-коричневый, синеватый.

1. В составе каких животных встречается кальцит?
2. Соотнесите цвет кальцита из текста и примесь: пирит, соли никеля, соли кобальта, соли железа.

При нагревании кальцита до 470°C или при повышенном давлении образуется арагонит. Несмотря на одинаковый химический состав, минералы имеют разные кристаллические решетки и разные свойства. Например, координационное число кальция в кальците равно шести, а в арагоните девяти.

Второе правило Полинга: в устойчивой ионной структуре степень окисления каждого аниона, взятая с обратным знаком, равна сумме валентных усилий

катионов, связанных с этим анионом:  $z^- = \sum_i s_i = \sum_i \frac{z_i^+}{КЧ_i}$ ,

где  $z^-$  - заряд аниона,

$s_i$  - валентное усилие катиона, равное отношению его заряда  $z^+$  к координационному числу (КЧ),

КЧ - число атомов, связанных с данным атомом сильными химическими связями)

3. Пользуясь вторым правилом Полинга, определите, с каким количеством ионов кальция связан каждый атом кислорода карбонат-иона в структуре кальцита и арагонита.
4. Схематично изобразите окружение карбонат-иона ионами кальция в структуре кальцита и арагонита, если известно, что в обоих случаях один карбонат-ион связан с 6 ионами кальция.

При нагревании кальцита выше 470°C кальцит начинает разлагаться с выделением углекислого газа.

5. Определите, какое количество метана потребуется для разложения 50 кг кальцита.

Вещество	Q <sub>обр</sub> , кДж/моль
CaCO <sub>3</sub>	1206,0
CO <sub>2</sub>	393,5
CaO	635,1
H <sub>2</sub> O	241,8
CH <sub>4</sub>	74,9

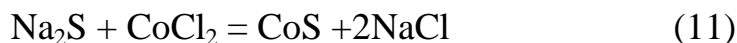
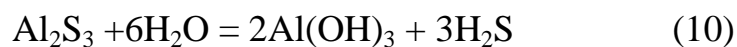
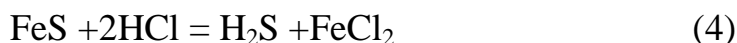
## КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ЗАДАНИЙ 10 КЛАССА

### Задача 10-1

Элемент X образует соединения со многими металлами, следовательно, это неметалл.

Элемент X образует водородное соединение состава  $H_2X$  – это элемент VIA-группы: O, S, Se.

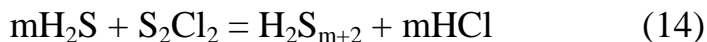
Для дезинфекции использовалась самородная сера, так как при ее сжигании выделяется  $SO_2$  – газ обладающий дезинфицирующими свойствами. X – S.



Определим соединение Y:

$$S:Cl = 47,4/32 : 52,6/35,5 = 1,48:1,48 = 1:1$$

Простейшая формула  $SCl$ , но она не соответствует валентности серы. Удваиванием коэффициентов получаем  $S_2Cl_2$ , что соответствует двухвалентности серы.

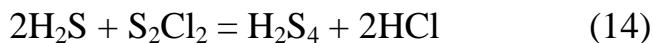


Определим m:

$$n(S_2Cl_2) = 27/135 = 0,2 \text{ моль};$$

$$n(H_2S) = n(Na_2S \cdot 9H_2O) = 96/240 = 0,4 \text{ моль};$$

$$m = n(H_2S)/n(S_2Cl_2) = 2$$



### Разбалловка

Написание уравнений реакций (1) – (14)

14\*0,5 б. = 7 б.

Определение вещества Y

1 б.

Определение веществ $Z_1$ и $Z_2$	2*0,5б.=1 б.
Уравнение реакции (15)	1 б.
<i>ИТОГО</i>	<i>10 б.</i>

### Задача 10-2

Так соли окрашивают пламя в желтый цвет, можно предположить, соединения **А** и **Б** являются солями натрия

Газ **В** является углекислым газом  $\text{CO}_2$ , что соответствует приведённой в условии его молярной массе 44 г/моль.

$$v(\text{CO}_2) = 1,12 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль} = 0,05 \text{ моль} \quad (1120 \text{ см}^3 = 1,12 \text{ л})$$

$v(\text{CO}_2) = v(\text{А}) = v(\text{Б})$ , так соли **А** и **Б** взяты в эквимолекулярном количестве.

Таким образом, одной из солей будет являться соль угольной кислоты (карбонат или гидрокарбонат).

Если соль карбонат натрия,  $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ г/моль}$ , тогда  $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ г/моль} \cdot 0,05 \text{ моль} = 5,03 \text{ г}$ .

Если соль гидрокарбонатом натрия,  $M(\text{NaHCO}_3) = 84 \text{ г/моль}$ ,  $m(\text{NaHCO}_3) = 84 \text{ г/моль} \cdot 0,05 \text{ моль} = 4,20 \text{ г}$ , что соответствует условию задачи.

Соль **Б** – гидрокарбонат натрия  $\text{NaHCO}_3$

Определим соль **Г**:

$$m(\text{безводной соли Г}) = 17,9 \text{ г} \times (1 - 0,6034) = 7,1 \text{ г} ,$$

$$\text{тогда } M(\text{соли Г}) = 7,1 \text{ г} / 0,05 \text{ моль} = 142 \text{ г/моль}.$$

Предположим соли  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ :

$$M(\text{NaHSO}_4) = 120 \text{ г/моль}.$$

$$M(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 120 \text{ г/моль}.$$

$$M(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 142 \text{ г/моль}.$$

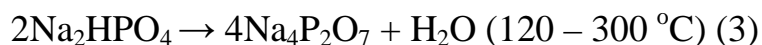
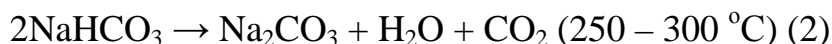
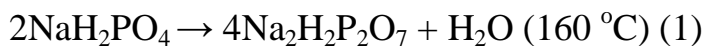
То есть, соль **Б** – гидрофосфат натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$

Соль **А** должна быть кислой. Так как в реакции образуется соль  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , тогда солью **А** может быть только  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

Проверим, насколько, это предположение удовлетворяет условию задачи:

$$m(\text{соли А}) = 120 \text{ г/моль} \times 0,05 \text{ моль} = 6,0 \text{ г} \text{ (удовлетворяет)}$$

Реакции при нагревании:



Крахмал предохраняет сухие соли от взаимодействия.



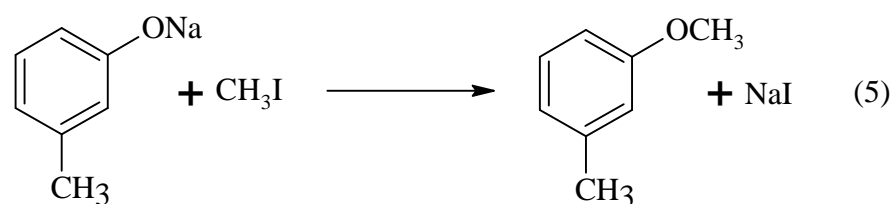
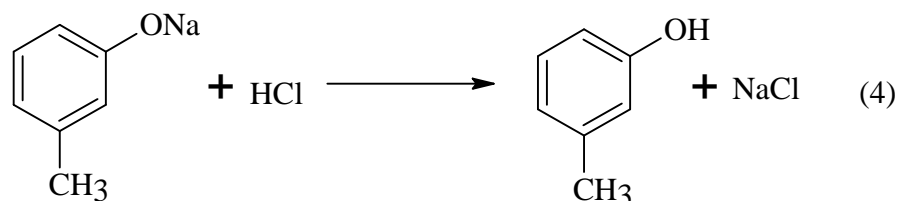
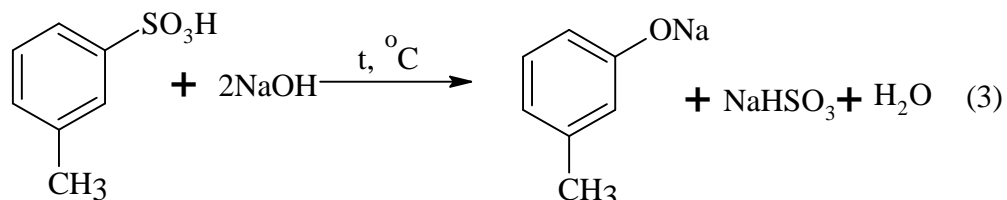
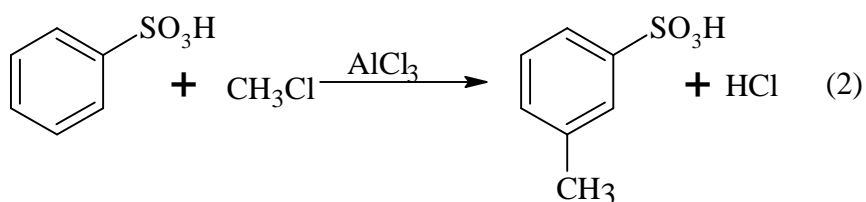
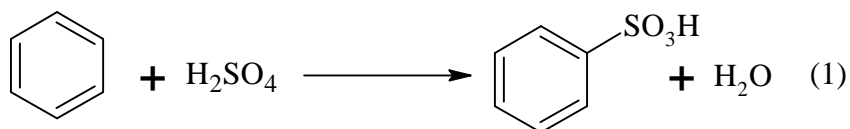


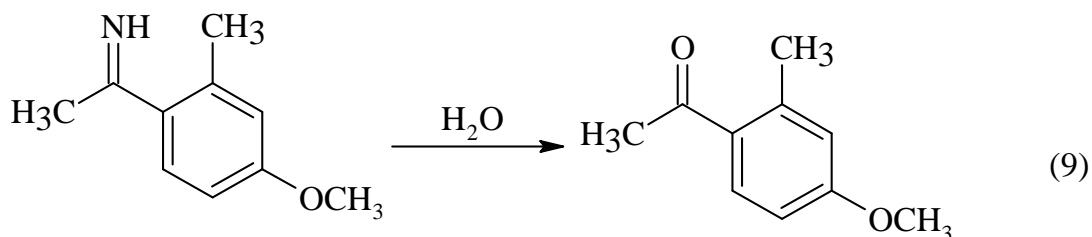
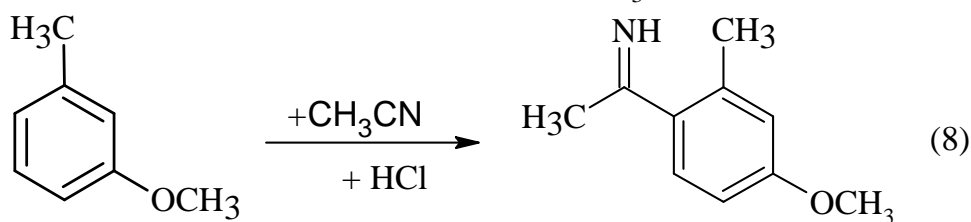
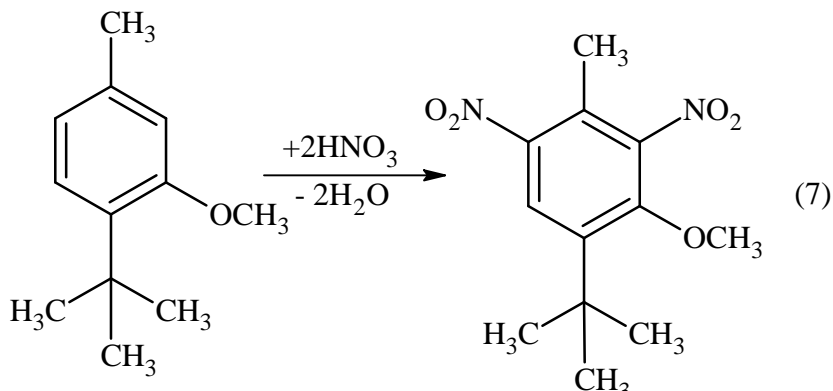
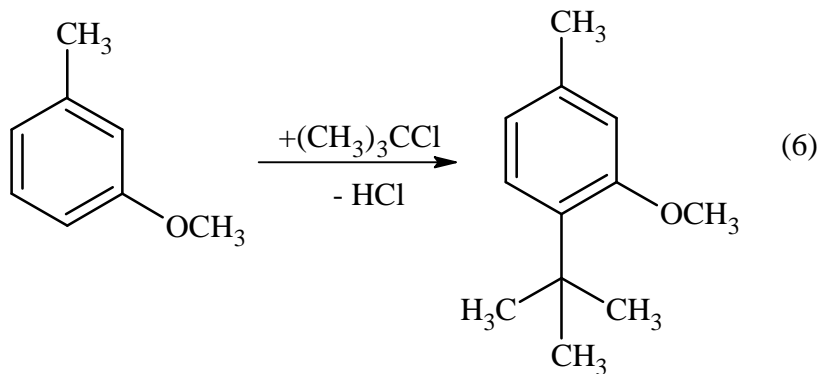
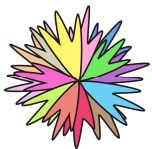
Данный пекарский порошок нужно добавлять в сухую муку, чтобы избежать преждевременной реакции в выделением  $\text{CO}_2$

**Разбалловка**

Определение солей А, Б, В	3x1 б. = 3 б.
Определение соли Г	2 б.
Уравнения реакция (1) – (4)	4x1 б. = 4 б.
Роль крахмала	0,5 б.
Объяснение причины добавления смеси в сухую муку	0,5 б.
<i>ИТОГО</i>	<i>10 б.</i>

**Задача 10-3**





*Примечание:* При получении мускуса (реакции (6) – (7)), если участник сначала нитрует, а затем производит алкилирование, баллы не засчитываются.

### Разбалловка

Написание уравнений реакций (1) – (9)

9 · 16. = 9 б.

Написание структурных формул **F** и **G**

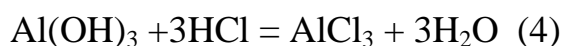
2 · 0,5 = 1 б.

*ИТОГО*

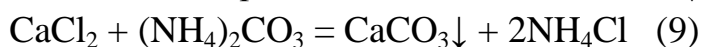
10 б.

**Задача 10-4**

№	Раствор	Осадок
1	$Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^+, Cl^-$	$CoS, Al(OH)_3, MnS$
2	$Al^{3+}, Mn^{2+}$	$CoS$
3	$Mn^{2+}$	$Al(OH)_2OOCPh$
4	$Al^{3+}$	$PhCOOH$
5	$Mg^{2+}, K^+, Cl^-$	$CaCO_3$
6		$NH_4H_2PO_4$
7		$K_2Na[Co(NO)_6]$



\* допускается использование гидроксосоли  $Al(OH)(PhCOO)_2\downarrow$

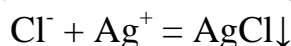


Выпаривание **P-5** необходимо для удаления солей аммония. В присутствии избытка солей аммония невозможно вести осаждение магния, а нижеприведенная реакция с гексанитритокобальтатом натрия также протекает с ионами аммония, следовательно определить калий в присутствии иона аммония проблематично.

Выпаривание до прекращения белого дыма, то есть до прекращения выделения хлорида аммония, который сублимируется. Подкисление необходимо для перевода всех аммонийных солей в хлорид аммония:



Одним из наиболее простых способов определения хлорид-иона является добавление к исходному раствору нитрата серебра, образовавшийся белый творожистый осадок свидетельствует о наличии хлорид-ионов:\*\*



Доказательство наличия иона кальция в **O-5** можно провести следующим образом:

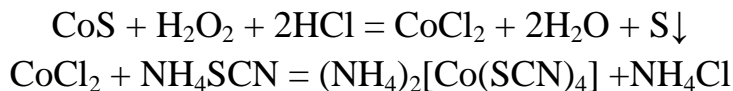
1. Растворить осадок в кислоте:



2. Закончить определение по окрашиванию пламени горелки в кирпично-красный цвет при внесении полученного раствора.<sup>\*\*</sup>

*\*\* Возможны другие варианты, отвечающие условиям*

Определение ионов кобальта:



### Разбалловка

Определение составов растворов и осадков	12x0,25 б.=3 б.
Написание уравнений реакций	12x0,25 б. = 3 б.
Способ доказательства наличия хлорид-ионов	1 б.
Объяснение причин удаления солей аммония	1 б.
Способ, позволяющий доказать наличие кальция	1 б.
Уравнения реакций для кобальта	2x0,5 б.=1 б.
<i>ИТОГО</i>	<i>10 б.</i>

### Задача 10-5

Карбонат кальция (а конкретнее кальцит) входит в состав раковин большинства беспозвоночных и в покровные структуры некоторых одноклеточных организмов.

Соли никеля придают зеленую окраску;

Соли кобальта – розовую;

Соли железа – красно-коричневую;

Пирит – синеватую.

Каждый атом кислорода карбонат-иона образует связь с атомом углерода и  $n$  ионами кальция. Валентное усилие углерода равно  $4/3$ . Валентное усилие кальция ( $s$ ) равно  $2/6$  и  $2/9$  в кальците и арагоните соответственно. В соответствии с правилом Полинга для кислорода  $2 = 4/3 + ns$ . Для кальцита  $n = 2$ , для арагонита  $n = 3$ .



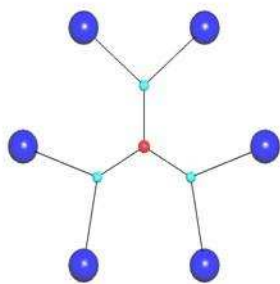
$$Q(1) = 393,5 + 635,1 - 1206,0 = -177,4 \text{ кДж/моль}$$

$$Q(2) = 393,5 + 2 \cdot 241,8 - 74,9 = 802,2 \text{ кДж/моль}$$

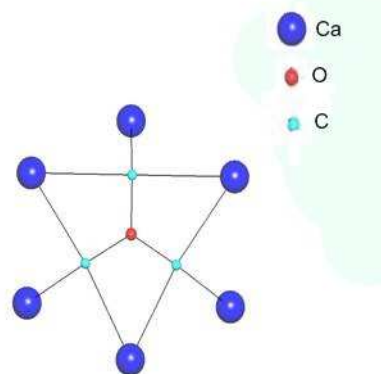
$$n(\text{CaCO}_3) = 50000/100 = 500 \text{ моль}$$

$$Q = 177,4 \cdot 500 = 88700 \text{ кДж}$$

$$n(\text{CH}_4) = 88700/802,2 = 110,6 \text{ моль}$$



кальцит



арагонит

### Разбалловка

Указание на животных, содержащих кальцит	1 б.
Соотнесение цвета и примеси	$4 \cdot 0,25 \text{ б.} = 1 \text{ б.}$
Определение числа $n$ для кальцита и арагонита	$2 \cdot 1,5 \text{ б.} = 3 \text{ б.}$
Изображение окружения для кальцита и арагонита	$2 \cdot 1 \text{ б.} = 2 \text{ б.}$
Определение количества метана	3 б.
<b>ИТОГО</b>	<b>10 б.</b>

## ЗАДАНИЯ 11 КЛАССА

### Задача № 11-1

В 100 г 20%-ного раствора NaOH растворили 0,4988 г серебристо-серого вещества **A**. При этом выделилось 1,24 л (н.у.) газа **B** с плотностью по азоту 0,0714 (*реакция 1*).

При растворении точно такой же навески вещества **A** в насыщенном растворе соли **B** также наблюдается выделение 1,24 л (н.у.) газа **B** (*реакция 2*), но при нагревании реакционной смеси выделилось еще 2,48 л (н.у.) газа **Г** с плотностью по воздуху 0,5862 (*реакция 3*). Газ **Г** поглощается раствором серной кислоты (*реакция 4*). О соли **B** известно, что она хорошо растворяется в воде, а при нагревании выше 170 °С разлагается с выделением газа **Г** и образованием соли **Д** (*реакция 5*), а при нагревании выше 240 °С соль **Д** полностью разлагается с образованием двух газов **Г** и **Е** (в объемном соотношении 1 : 2) (*реакция 6*), с плотностью газовой смеси по азоту 0,6786. Газ **Е**, в отличие от газа **Г**, хорошо поглощается раствором гидроксида натрия (*реакция 7*).

1. *Определите вещества А – Е.*
2. *Напишите уравнения всех протекающих реакций.*

### Задача № 11-2

В 1825 году при охлаждении светильного газа Фарадей получил кристаллы нового вещества (**A**). Через 40 лет другой ученый (**X**) установил его строение и предложил структурную формулу этого вещества.

Дальнейшие исследования подтвердили правильность данной формулы:

1. Байер установил, что гидрированием терефталевой кислоты можно получить **B**.
2. Гарриес проозонировал **A** и после гидролиза получил соединение **B**.
3. Вибо в 1941 году проозонировал о-ксилол, получив три различных соединения (**Г**, **Д**, **Е**).
4. На свету **A** присоединяет хлор с образованием инсектицида – гамексана (**Ж**).
5. Сиганек и Криспан установили что в жестких условиях **A** вступает в реакцию циклоприсоединения с 1,1,1,4,4,4-гексафторбут-2-ином с образованием соединения (**З**).

Дьюар предложил свою формулу соединения **A**, однако ввиду экспериментальных данных, доказывающих соответствие **A** «формуле **X**», о «дьюаровском **A**» было забыто

Ван-Тамелен и Паппас в 1963 году синтезировали «дьюаровский **A**» (**К**) следующим путем: аддукт 1,3-бутадиена и малеинового ангидрида (**Л**)

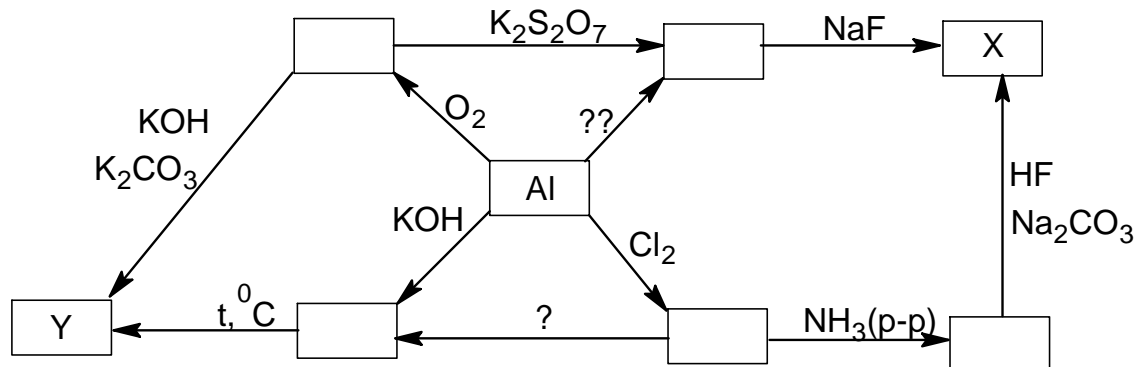
превращали в ангидрид циклогекса-3,5-диен-1,2-дикарбоновой кислоты (**М**), который под действием ультрафиолетового излучения перегруппировывался в **Н**. При декарбоксилировании **Н** тетраацетатом свинца при 45°C в пиридине получали **К**. Нагретый до 90 °С **К** полностью изомеризуется в **А**. Известно, что «дьюаровский **А**» является симметричной молекулой.

1. *Напишите структурные формулы и названия соединений А – Ж (7 б)*
2. *Назовите фамилию ученого предложившего структурную формулу А (0,5б.)*
3. *Напишите структурные формулы и названия соединений К – Н (2 б.)*

### Задача № 11-3

В 1825 году Х.-К. Эрстед при восстановлении  $\text{AlCl}_3$  амальгамой калия получил новый металл, а в 1854 А.-Э. Сент-Клер-Девиль осуществил получение алюминия электролизом.

Алюминий является четвертым по распространенности элементом и широко используется в промышленности и технике. По химическим свойствам этот металл является амфотерным и участвует во многих реакциях:



1. *Напишите уравнения реакций, отвечающих схеме, определите реагенты, обозначенные знаками ? и ??.*
2. *Вещество Y образуется при вскрытии бокситов (природный оксид алюминия). Почему вскрытие бокситов проводят в щелочной среде?*

Получение металлического алюминия проводят электролизом раствора оксида алюминия в расплавленном **Х**. Вещество **Х** не участвует в процессе электролиза, но необходимо при его проведении.

3. *Для каких целей служит вещество X при получении алюминия.*
4. *Напишите уравнения получения алюминия электролизом, если известно, что на аноде выделяется газ.*

Электролиз широко используется и для получения других металлов. Например, магний получают путем электролиза расплава хлорида магния.

5. *Напишите уравнения реакции получения магния электролизом.*

6. При получении алюминия из оксида выделилось 12 кг кислорода. Какую массу магния можно получить, если подвергнуть электролизу хлорид магния при тех же условиях (время и сила тока)?

#### Задача № 11-4

В лаборатории обнаружена банка с неизвестным органическим веществом А. Криоскопическим методом определена относительная молекулярная масса вещества А: водный раствор, содержащий 11,425 г вещества А в 100 г воды, замерзает при температуре  $-2,5^{\circ}\text{C}$ . Известно также, что вещество А содержит только С, Н и О.

*Примечание: Криоскопический метод основан на понижении температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя. При этом разность температур замерзания пропорциональна моляльной концентрации  $t$  (моль/1000 г растворителя):*

$$\Delta T = Kt,$$

где  $K$  – криоскопическая константа, для воды  $K=1,84$ .

При сжигании навески А массой 43 мг в 100 мл кислорода образуется газовая смесь, занимающая после полной конденсации воды объем 94,4 мл. После пропускания этой смеси через раствор щелочи остается 49,6 мл газа, поддерживающего горение (все объемы приведены к н.у.). Вещество А дает реакцию серебряного зеркала и образует при этом соль вещества Б, которое можно подвергнуть внутримолекулярной дегидратации с образованием вещества В.

1. Установите строение веществ А, Б, В
2. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.
3. Напишите уравнения реакций вещества А (если они идут) с водородом, бромом, водным раствором перманганата калия в кислой среде, синильной кислотой.

#### Задача № 11-5

##### Многоликий карбонат

В природе встречается две разновидности карбоната кальция: кальцит и арагонит.

Кальцит широко распространен на поверхности Земли и является самым распространенным биоминералом. В чистом виде кальцит прозрачный или белый, примеси окрашивают его в различные цвета: зеленый, розовый, красно-коричневый, синеватый.

1. В составе каких животных встречается кальцит?



2. Соотнесите цвет кальцита из текста и примесь: пирит, соли никеля, соли кобальта, соли железа.

При нагревании кальцита до 470°C или при повышенном давлении образуется арагонит. Несмотря на одинаковый химический состав, минералы имеют разные кристаллические решетки и разные свойства. Например, координационное число кальция в кальците равно шести, а в арагоните девяти.

Второе правило Полинга: в устойчивой ионной структуре степень окисления каждого аниона, взятая с обратным знаком, равна сумме валентных усилий

катионов, связанных с этим анионом:  $z^- = \sum_i s_i = \sum_i \frac{z_i^+}{КЧ_i}$ ,

где  $z^-$  - заряд аниона,

$s_i$  - валентное усилие катиона, равное отношению его заряда  $z^+$  к координационному числу (КЧ),

КЧ - число атомов, связанных с данным атомом сильными химическими связями)

3. Пользуясь вторым правилом Полинга, определите, с каким количеством ионов кальция связан каждый атом кислорода карбонат-иона в структуре кальцита и арагонита.

4. Схематично изобразите окружение карбонат-иона ионами кальция в структуре кальцита и арагонита, если известно, что в обоих случаях один карбонат-ион связан с 6 ионами кальция.

При нагревании кальцита выше 470°C кальцит начинает разлагаться с выделением углекислого газа.

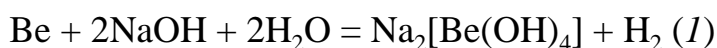
5. Определите, какое количество метана потребуется для разложения 50 кг кальцита.

Вещество	Q <sub>обр</sub> , кДж/моль
CaCO <sub>3</sub>	1206,0
CO <sub>2</sub>	393,5
CaO	635,1
H <sub>2</sub> O	241,8
CH <sub>4</sub>	74,9

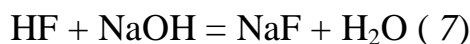
## КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ЗАДАНИЙ 11 КЛАССА

### Задача 11-1

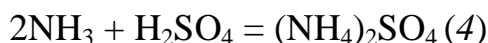
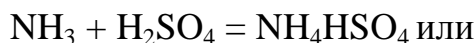
Молярная масса выделяющегося газа **Б** составляет:  $0,0714 \cdot 28 = 2$  (г/моль), что соответствует водороду ( $H_2$ ). Тогда вещество **А** может быть простым веществом (например, амфотерным металлом, который реагирует с раствором щелочи). В общем виде это взаимодействие можно представить следующим образом:



Определим газы **Е** и **Г**. Масса 22,4 л газовой смеси **Е** и **Г** при н.у. составит  $28 \cdot 0,6786 = 19$  (г). Это значение находится в интервале между  $M(NH_3) = 17$  г/моль и  $M(HF) = 20$  г/моль. Можно предположить, что газы **Е** и **Г** представляют собой аммиак и фтороводород. (Можно привести соответствующие расчеты). По условию задачи газ **Е** – HF, так как реагирует с гидроксидом натрия.



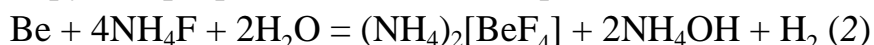
Тогда газ **Г** –  $NH_3$ . Это подтверждает свойство реагировать с серной кислотой.



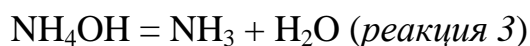
Таким образом соль **В** – фторид аммония  $NH_4F$ . При её нагревании выше  $170^\circ C$  выделяется аммиак и образуется гидрофторид аммония  $NH_4HF_2$  (вещество **Д**), который разлагается при более высокой температуре.



Бериллий реагирует с фторидом аммония с образованием комплексной соли.



При нагревании полученного раствора будет выделяться аммиак.



### Разбалловка

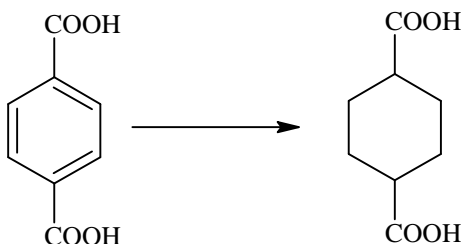
Определение веществ <b>А</b> , <b>Д</b>	2·1,5 б.=3б.
Определение веществ <b>Б</b> , <b>В</b> , <b>Г</b> , <b>Е</b>	4·0,5 б. = 2 б.
Уравнение реакции (1)	1 б.
Уравнение реакции (2)	1,5 б.
Уравнения реакций (3) – (7)	5·0,5 б. = 2,5 б.
<b>ИТОГО</b>	<b>10 б.</b>

### Задача 11-2

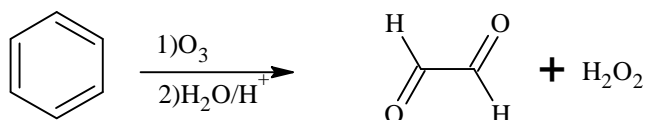
Соединение А – это очевидно бензол, открытый Фарадеем, к данному выводу можно прийти на основании использования в нижесказанных реакциях различных ароматических соединений.

Структурную формулу бензола предложил Кекуле.

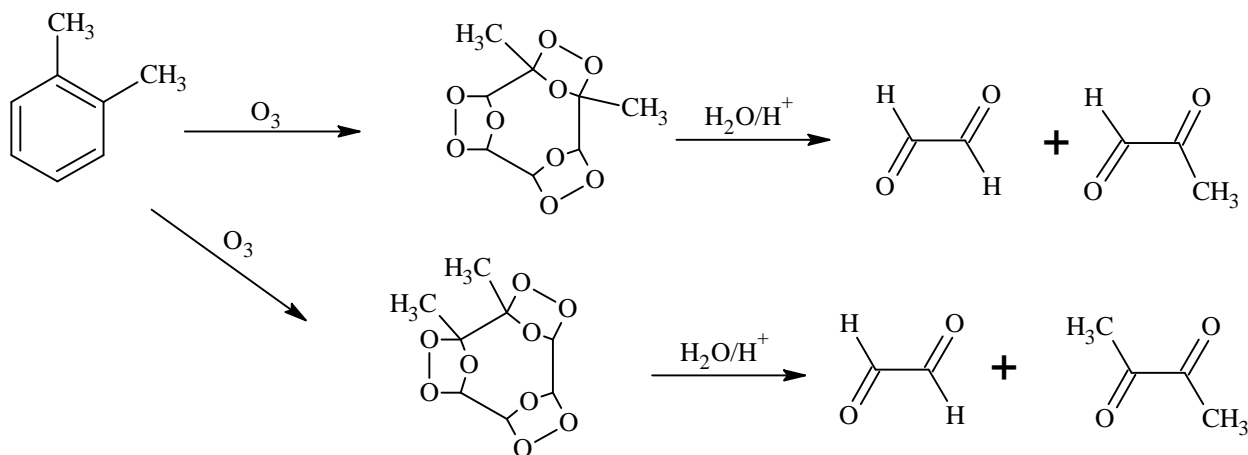
1. При гидрировании терефталевой кислоты (1,4-бензолдикарбоновой кислоты) была получена 1,4-циклогексан дикарбоновая кислота (Б), что подтверждает наличие у бензола шестичленного цикла.



2. Озонирование бензола дает глиоксаль (В), что доказывает что все атому углерода в бензоле находятся в  $sp^2$ -гибридизации.

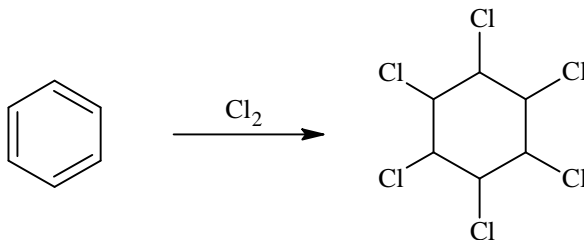


3. Озонирование о-ксилола (1,2-диметилбензола) приводит к глиоксалу, метилглиоксалу и бутан-2,3-диону (Г,Д,Е), что доказывает эквивалентность всех атомов углерода и отсутствие фиксации двойной связи:

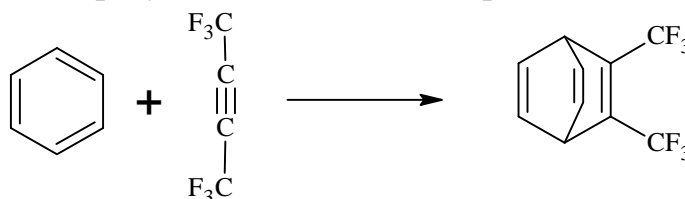


Соотношение глиоксаль:метилглиоксаль:бутан-2,3-дион=3:2:1

4. На свету бензол вступает в реакцию присоединения с хлором, образуя гексахлорциклогексан:

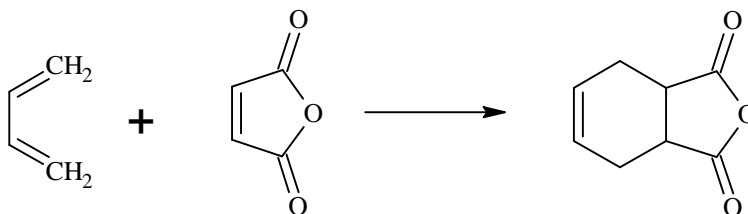


5. Бензол сравнительно легко вступает в реакцию 1,4-циклоприсоединения с активными дианофилами образуя бицикло[2,2]октатриен (3):

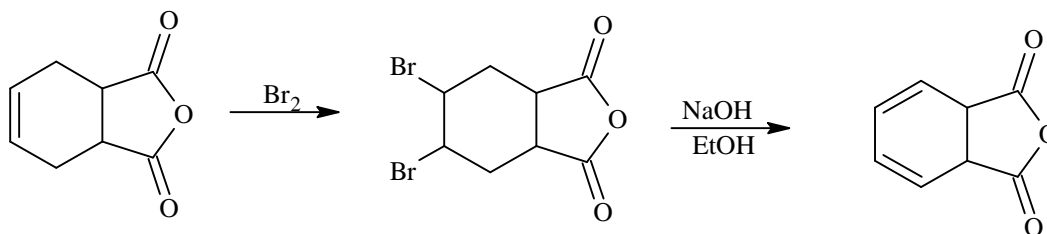


Формула Кекуле подтверждается многочисленными реакциями, в том числе уже написанными нами. Большая устойчивость ароматических соединений, по сравнению с алкенами ставили под сомнение формулу Кекуле. Одним из ученых предложивших свой вариант строения бензола был Дьюар. Однако синтез так называемого «дьюаровского бензола», осуществленный в 1963 году доказал, что это соединение является валентным изомером бензола, и отличается от бензола по спектральным характеристикам и химическим свойствам.

Циклоприсоединение 1,3-бутадиена и малеинового ангидрида дает ангидрид циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты.

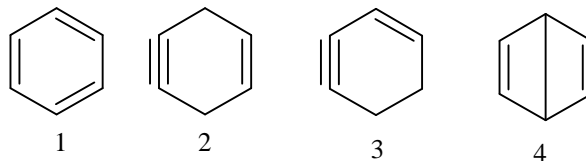


Из данного соединения необходимо получить ангидрид, содержащий в циклогексановом цикле две двойные связи, этого можно достигнуть следующим образом:



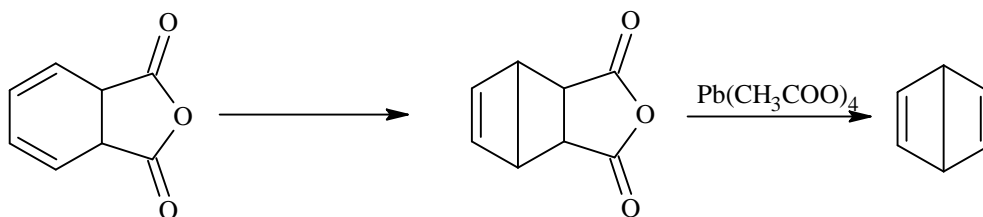
При декрабосилировании тетраацетатом свинца произойдет отщепление двух карбоксильных групп с образованием углекислого газа и шестичленного цикла (дьюаровского бензола). Если провести декрабосилирование ангидрида циклогекса-3,5-диен-1,2 карбоновой кислоты, то получится бензол. Дьюаровский

бензол имеет тот же состав –  $C_6H_6$ . Рассмотрим все варианты изомерных молекул  $C_6H_6$ , имеющих шестичленный цикл:



Вариант 1 – бензол Кекуле, не подходит

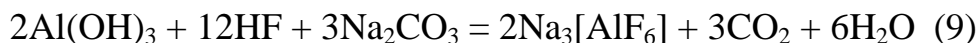
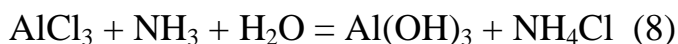
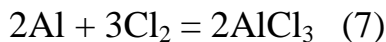
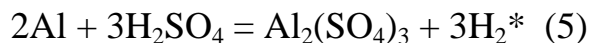
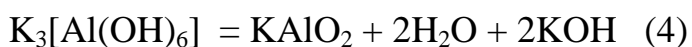
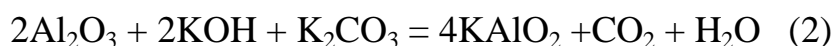
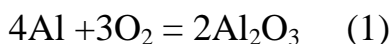
Варианты 2 и 3 не являются симметричными, следовательно «дьюровский бензол» - вариант 4.



### Разбалловка

Соединения Б – Ж	6x0,5 б. = 3 б.
Соединения А, З, К – Н	6x1=6 б.
Фамилия ученого установившего структурную формулу бензола	0,5 б.
Соотношение продуктов озонлиза о-ксилола	0,5 б.
<b>ИТОГО</b>	<b>10 б.</b>

### Задача 11-3



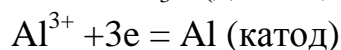
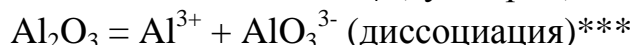
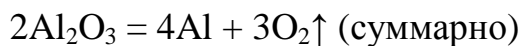
\* Концентрированная серная кислота пассивирует алюминий

\*\* Возможно написание  $K[Al(OH)_4]$

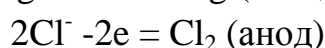
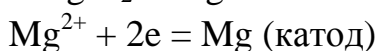
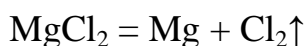
Вскрытие бокситов производится в щелочной среде с целью перевода извлекаемого компонента (алюминия) в раствор (в виде алюмината). Основной

примесью бокситов является оксид кремния, который в данных условиях также переходит в раствор (в виде силиката). Однако в результате реакции между силикатом и алюминатом образуется алюмосиликат, выпадающий в осадок. Последнее позволяет перевести большую часть алюминия в раствор, оставив оксид кремния в осадке.

Расплав криолита служит растворителем оксида алюминия и одновременно токопроводящей средой, за счет диссоциации криолита.



\*\*\*Уравнение диссоциации и электродные процессы с участием продуктов диссоциации считать верным:  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{O}^{2-}$



Для расчета воспользуемся математическим выражением законом Фарадея:

$$m = (M \cdot I \cdot t) / (n \cdot F)$$

$$I \cdot t = m \cdot n \cdot F / M$$

Для электролиза оксида алюминия получим:

$$I \cdot t = 12000 \cdot 12 \cdot 96500 / 32 = 4,3425 \cdot 10^8 \text{ А} \cdot \text{с}$$

Для электролиза хлорида магния:

$$m(\text{Mg}) = (24 \cdot 4,3425 \cdot 10^8) / (2 \cdot 96500) = 54000 \text{ г (54 кг)}$$

Возможен расчет массы образующегося магния через количество электронов:

При получении 1 моль кислорода участвуют  $12N_A$  электронов

При получении  $12000/32$  моль – X электронов

$$X = 4500 N_A$$

При получении 1 моль магния участвует  $2 N_A$  электронов

При получении Y моль магния участвует  $4500 N_A$  электронов

$$Y = 2250 \text{ моль (54 кг)}$$

### Разбалловка

Уравнения реакций (1), (5), (7), (8), (10), (11)	6·0,25б. = 1,5 б.
Уравнения реакций (2) – (4), (6), (9)	5·0,5 б. = 2,5 б.
Объяснение щелочного вскрытия бокситов	1 б.
Объяснение использования криолита при электролизе	1 б.

Электролиз $\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MgCl}_2$ : с электродными процессами	2·1б. = 2 б.
Только суммарное уравнение	2·0,5б. = 1 б.
Расчет массы магния (любым способом)	2 б.
<i>ИТОГО</i>	<i>10 б.</i>

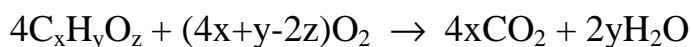
### Задача 11-4

Определим молекулярную массу А:

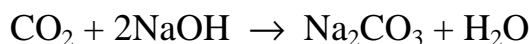
$$\Delta T = 2,5 = 1,84 \cdot m$$

$$m = 1,36 \text{ моль/кг р-ля}$$

в 100 г растворителя содержится 0,136 моль или  $11,425/0,136 = 84$  г/моль



$$v(\text{A}) = 0.043/86 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$



$$V(\text{O}_2)_{\text{прореаг.}} = 100 - 49.6 = 50.4 \text{ мл}$$

$$v(\text{O}_2)_{\text{прореаг.}} = 50.4 \cdot 10^{-3}/22.4 = 2.25 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$V(\text{CO}_2) = 94.4 - 49.6 = 44.8 \text{ мл}$$

$$v(\text{CO}_2) = 44.8 \cdot 10^{-3}/22.4 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Отсюда следует, что  $x = 2 \cdot 10^{-3}/5 \cdot 10^{-4} = 4$

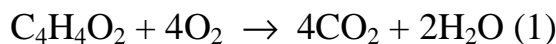
$$v(\text{O}_2) = (4x+y-2z)/4 \cdot v(\text{A}), \text{ то есть:}$$

$$2.25 \cdot 10^{-3} = ((4x+y-2z) \cdot 5 \cdot 10^{-4})/4.$$

Решим это уравнение совместно с уравнением, получаемым при вычислении молекулярной массы:  $12x + y + 16z = 84$

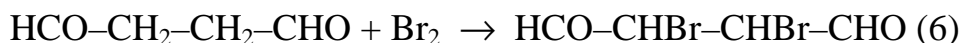
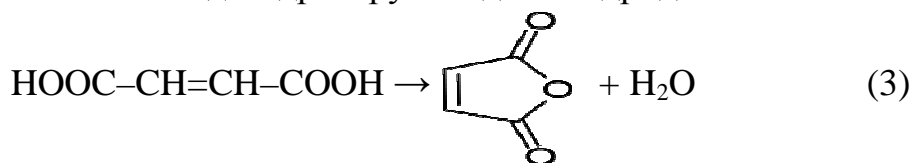
Находим при  $x=4$ :  $y = 4, z = 2 \Rightarrow$  формула вещества:  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ .

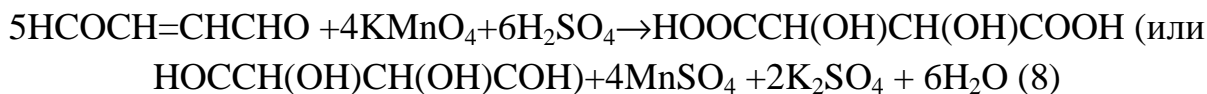
Условию задачи удовлетворяет бутандиаль-1,4:  $\text{HCO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$



Вещество **Б** – малеиновая кислота к-та  $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$ .

Малеиновая кислота дегидратируется до ангидрида **В**:





### Разбалловка

Расчет молекулярной массы вещества А	2 б.
Определение молекулярной формулы вещества А	3 б.
Структурные формулы А, Б, В	3x0,5 б. = 1,5 б.
Уравнения (1) – (7)	7x0,5 б. = 3,5 б.
<b>ИТОГО</b>	<b>10 б.</b>

### Задача 11-5

Карбонат кальция (а конкретнее кальцит) входит в состав раковин большинства беспозвоночных и в покровные структуры некоторых одноклеточных организмов.

Соли никеля придают зеленую окраску;

Соли кобальта – розовую;

Соли железа – красно-коричневую;

Пирит – синеватую.

Каждый атом кислорода карбонат-иона образует связь с атомом углерода и  $n$  ионами кальция. Валентное усилие углерода равно  $4/3$ . Валентное усилие кальция ( $s$ ) равно  $2/6$  и  $2/9$  в кальците и арагоните соответственно. В соответствии с правилом Полинга для кислорода  $2 = 4/3 + ns$ . Для кальцита  $n = 2$ , для арагонита  $n = 3$ .



$$Q(1) = 393,5 + 635,1 - 1206,0 = -177,4 \text{ кДж/моль}$$

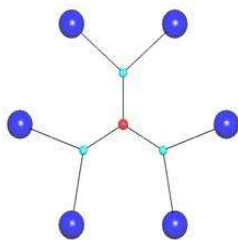
$$Q(2) = 393,5 + 2 \cdot 241,8 - 74,9 = 802,2 \text{ кДж/моль}$$

$$n(\text{CaCO}_3) = 50000/100 = 500 \text{ моль}$$

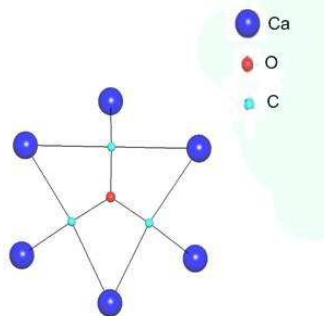
$$Q = 177,4 \cdot 500 = 88700 \text{ кДж}$$

$$n(\text{CH}_4) = 88700/802,2 = 110,6 \text{ моль}$$





кальцит



арагонит

### Разбалловка

Указание на животных, содержащих кальцит	1 б.
Соотнесение цвета и примеси	$4 \cdot 0,25 \text{ б.} = 1 \text{ б.}$
Определение числа $n$ для кальцита и арагонита	$2 \cdot 1,5 \text{ б.} = 3 \text{ б.}$
Изображение окружения для кальцита и арагонита	$2 \cdot 1 \text{ б.} = 2 \text{ б.}$
Определение количества метана	3 б.
<b>ИТОГО</b>	<b>10 б.</b>

### ЗАДАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ТУРА 9 КЛАССА

В пробирке, отмеченной буквой А, представлен водный раствор вещества, являющегося как окислителем, так и восстановителем.

Известно, что при нагревании раствора, а также при добавлении небольшого количества  $MnO_2$  это вещество активно начинает выделять газ без запаха и вкуса. Этот газ играет первостепенную роль в обеспечении жизни на Земле.

Вы, конечно же, догадались, что это за газ и, что за вещество в пробирке.

1. *Напишите формулу вещества, растворенного в пробирке А и составьте уравнения реакций, описанных в тексте.*

В штативе расположены пять пронумерованных пробирок. Они содержат растворы: 1 – сульфата меди (II), 2 – сульфата кобальта (II), 3 – перманганата калия, 4 – иодида калия и 5 – сульфата железа (II).

Вам предстоит исследовать действие вещества А на каждое из веществ в пробирках 1 – 6 в присутствии кислоты, щелочи и нейтральном растворе.

Поместите вещество из пронумерованной пробирки в чистую пробирку, добавьте кислоты или щелочи. Зафиксируйте наблюдаемый эффект. После чего добавьте вещество А и зафиксируйте видимый результат реакции.

2. *Заполните таблицу, отвечающую действию вещества А на растворы в пробирках 1 – 6. В соответствующих клетках таблицы укажите наблюдаемый эффект реакции и формулу продукта реакции.*

№	Вещество в растворе	Среда раствора		
		Кислая	Нейтральная	Щелочная
1	$CuSO_4$			
2	$CoSO_4$			
3	$KMnO_4$			
4	$KI$			
5	$FeSO_4$			

3. *Напишите уравнения всех осуществленных химических реакций.*

### РЕШЕНИЕ

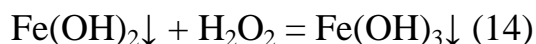
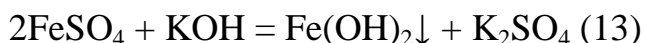
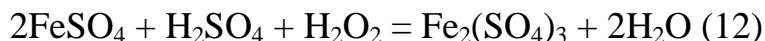
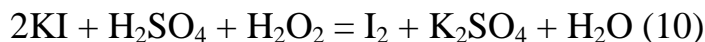
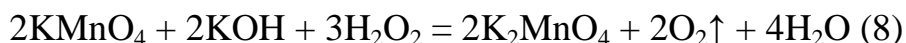
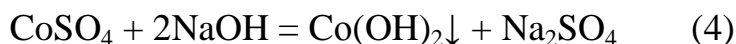
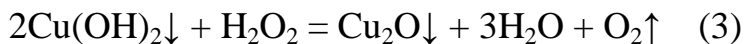
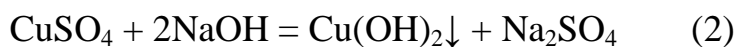
Вещество А – это пероксид водорода, а выделяющийся газ – кислород.



$MnO_2$  является катализатором реакции, поэтому разложение пероксида водорода начинается при комнатной температуре.



№	Вещество в растворе	Среда раствора		
		Кислая	Нейтральная	Щелочная
1	CuSO <sub>4</sub>	-	-	Cu(OH) <sub>2</sub> ↓ (2) Cu <sub>2</sub> O↓ (красный) + O <sub>2</sub> ↑ (3)
2	CoSO <sub>4</sub>	-	-	Co(OH) <sub>2</sub> ↓ (синий) (4) Co(OH) <sub>3</sub> ↓ (бурый) (5)
3	KMnO <sub>4</sub>	Обесцвечивание + O <sub>2</sub> ↑ (6)	MnO <sub>2</sub> ↓ (бурый) + O <sub>2</sub> ↑ (7)	K <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> (зеленый) + O <sub>2</sub> ↑(8) → MnO <sub>2</sub> (9)
4	KI	I <sub>2</sub> (коричневый) (10)	I <sub>2</sub> (коричневый) (11)	-
5	FeSO <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup> (12)	Fe(OH) <sub>3</sub> ↓ (бурый) (13)	Fe(OH) <sub>3</sub> ↓ (бурый) (14)



### Разбалловка

Определение вещества А	1 б
Написание уравнений реакций (1) – (19)	14x1 б. = 14 б.
Составление таблицы с эффектами (за каждую строку 1 б.)	5x1 б. = 5 б.
<i>ИТОГО</i>	<i>20 б.</i>

## ЗАДАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ТУРА 10 КЛАССА

Наиболее быстрым методом определения различных металлов в одном растворе является комплексометрическое титрование. Метод позволяет определять катионы металлов в присутствии посторонних ионов, используя различные маскирующие реагенты.

Сегодня Вам предстоит определить содержание катионов магния и марганца (II) в водном растворе.

Методика определения магния и марганца при совместном присутствии:

10 мл анализируемого раствора помещают в колбу для титрования и разбавляют водой до объема приблизительно 100 мл, добавляют несколько кристалликов хлорида гидроксилamina, приблизительно 5 мл буферного раствора и щепотку индикатора (эриохром черный Т). Раствор слегка подогревают и титруют раствором этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА) до чисто синей окраски.

В полученный раствор вводят 2-3 г  $\text{NaF}(\text{NH}_4\text{F})$  и перемешивают около одной минуты, слегка подогревают. После чего титруют солью марганца до отчетливо красной окраски индикатора.

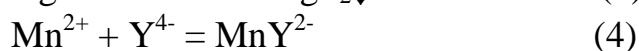
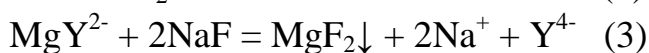
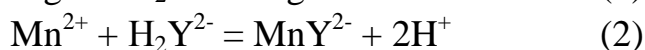
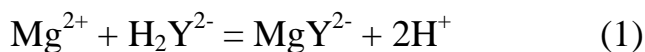
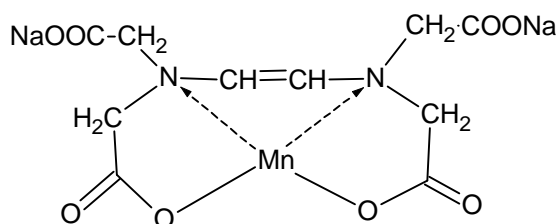
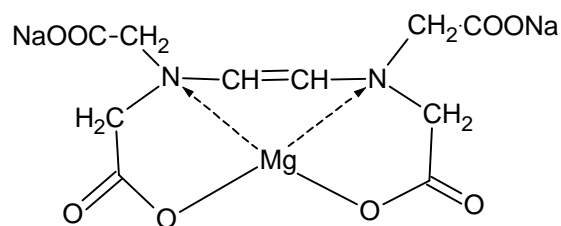
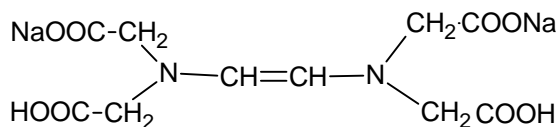
Титрование повторяют до получения как минимум 2-х результатов, отличающихся не более чем на 0,1 мл. Результаты анализа усредняют.

Реактивы: ЭДТА (0,05 н. раствор), эриохром черный Т, буферный раствор  $\text{pH} = 10$ , фторид натрия (аммония), хлорид гидроксилamina, раствор соли  $\text{Mn}^{2+}$  (0,05 н.).

Оборудование: бюретки на 25 мл, колбы для титрования, пипетки на 10 мл

1. Напишите структурную формулу ЭДТА и ее комплексов с магнием и марганцем.
2. Напишите уравнения реакций протекающих при титровании и маскировании (для удобства обозначьте ЭДТА как  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ), объясните изменения, происходящие в процессе анализа.
3. Что такое маскирование? Какие способы маскирования мешающих ионов вы знаете?
4. Определите концентрацию магния и марганца (г/л) в выданном вам растворе.

**РЕШЕНИЕ**



При первом титровании образуется комплекс ЭДТА с магнием и марганцем. Объем затраченный на первое титрование ( $V_1$ ) соответствует сумме катионов магния и марганца (реакции 1 и 2).

Добавление фторида аммония приводит к осаждению магния и освобождению ЭДТА эквивалентного содержащемуся в растворе магнию (реакция 3).

Избыток ЭДТА титруют стандартным раствором соли марганца и получают объем  $V_2$  эквивалентный количеству магния (реакция 4)

Разность объемов  $V_1 - V_2$  эквивалентна содержанию марганца.

Расчет концентрации катионов металлов:

$$m(\text{Mg}^{2+}) = C_{\text{Mn}} \cdot V_2 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Э}(\text{Mg}),$$

$$\text{Э}(\text{Mg}) = M(\text{Mg})/2,$$

$$C(\text{Mg}^{2+}) = m(\text{Mg}^{2+})/V_{\text{ал}};$$

$$m(\text{Mn}^{2+}) = C_{\text{ЭДТА}} \cdot (V_1 - V_2) \cdot 10^{-3} \cdot \text{Э}(\text{Mn}),$$

$$\text{Э}(\text{Mn}) = M(\text{Mn})/2,$$

$$C(\text{Mn}^{2+}) = m(\text{Mn}^{2+})/V_{\text{ал}},$$

где  $V_{\text{ал}}$  – объем пробы взятый для анализа.

Целью маскирования является устранение влияние на результат анализа ионов, которые способны вступать в аналитическую реакцию. Маскирование подразумевает под собой перевод мешающего иона в такую форму, в которой он не способен вступать в аналитическую реакцию.

Существует большое количество способов маскирования:

1. Осаждение мешающих ионов;
2. Комплексообразование с мешающим ионом;
3. Изменение степени окисления мешающего иона;
4. Изменение pH раствора (например, перевод катиона металла в гидроксид) и др.

**Разбалловка**

Теоретическая составляющая	
Написание структурных формул ЭДТА, $MgY^{2-}$ , $MnY^{2-}$	3x1 б. = 3б.
Написание уравнений реакций (1) – (4)*	4x1 б. = 4 б.
Объяснение происходящих процессов	4 б.
Определение понятие маскирование	1 б.
Способы маскирования	2 б.
<i>ИТОГО</i>	<i>14 б.</i>
Экспериментальная составляющая	
Вывод формул для расчета концентраций металлов	2 б.
Точность результата анализа	
Ошибка менее 10%	4 б.
Ошибка от 10 до 20%	3 б.
Ошибка более 20%	2 б.
<i>ИТОГО</i>	<i>6 б.</i>
<b>СУММА</b>	<b>20 б.</b>

## ЗАДАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ТУРА. 11 КЛАССА

### Задание №1

В 7 пронумерованных пробирках находятся водные растворы: глюкозы, сахарозы, глицерина, уксусной кислоты, формальдегида, щавелевой кислоты и ацетона.

*Реактивы:*  $\text{CuSO}_4$  — 10% р-р;  $\text{KOH}$  — 10% р-р;  $\text{HCl}$  — 10% р-р

*Оборудование:* пробирки, спиртовка, спички, пробиркодержатель.

*Задания:*

1. Соотнесите указанные вещества и номера пробирок выданных Вам. Опишите последовательность Вашей работы.
2. Напишите все возможные уравнения реакций, использованные в работе, и наблюдаемые эффекты.

**ВНИМАНИЕ: при работе со спиртовкой будьте аккуратны: держите пробирку над спиртовкой с помощью пробиркодержателя; не направляйте пробирку на Ваших соседей; при нагреве прогревайте пробирку равномерно.**

### Задание №2

*Количественное определение глюкозы.*

После того как Вы успешно справились с сопоставлением веществ, Вам предстоит определить количество глюкозы в выданном растворе.

Методика определения глюкозы:

*В колбу вносят 20 мл 0,1 н. раствора  $\text{I}_2$  и прибавляют 10 мл анализируемого раствора. Затем по каплям при перемешивании приливают 10 мл 0,5 н.  $\text{KOH}$  и оставляют на 15 минут.*

*В колбу добавляют 10 мл 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и титруют 0,1 н. раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  до слабо-желтой окраски, после чего добавляют раствор крахмала и дотитровывают до обесцвечивания.*

*Параллельно проводят холостой опыт, используя вместо анализируемого раствора дистиллированную воду.*

*Задания:*

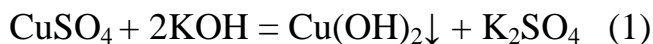
1. Определите содержание глюкозы (г/л) в выданном вам растворе.
2. Напишите уравнения реакций, протекающих при анализе.
3. Объясните, почему крахмал добавляют не в начале титрования, а по мере приближения к точке эквивалентности.

*Реактивы:* 0,1н. р-р  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 0,5 н. р-р  $\text{KOH}$ , 10% р-р  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , р-р крахмала,

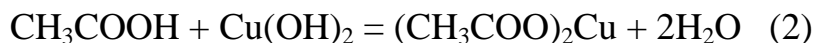
## РЕШЕНИЕ

### Задание 1

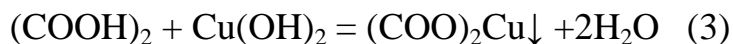
В качестве реактива для определения следует использовать свежеприготовленный раствор гидроксида меди:



При добавлении к осадку уксусной кислоты происходит растворение:



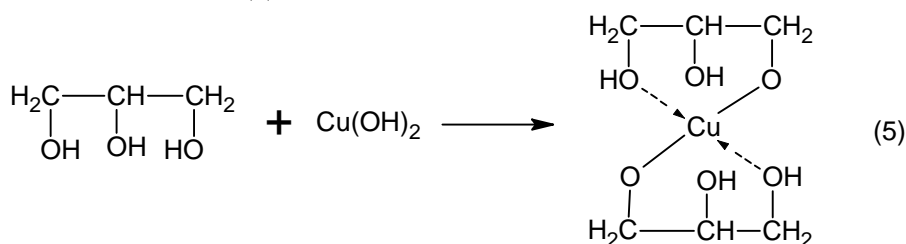
При добавлении щавелевой кислоты – белый осадок оксалата меди:



Добавление  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  к раствору ацетальдегида не вызывает никаких изменений, но при нагревании образуется красный осадок оксида меди (I):



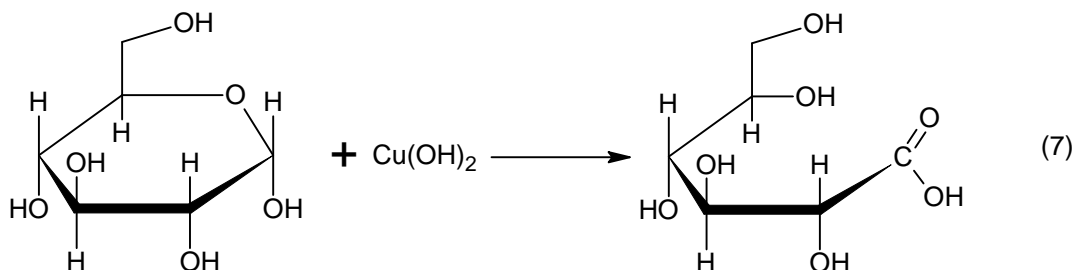
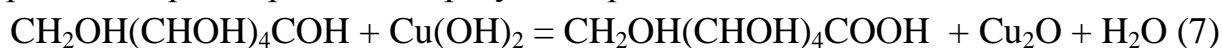
Раствор глицерина вызывает образование ярко-синего раствора за счет образования комплексного соединения:



При нагревании раствора, возможно образование черного осадка вследствие дегидратации  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ :



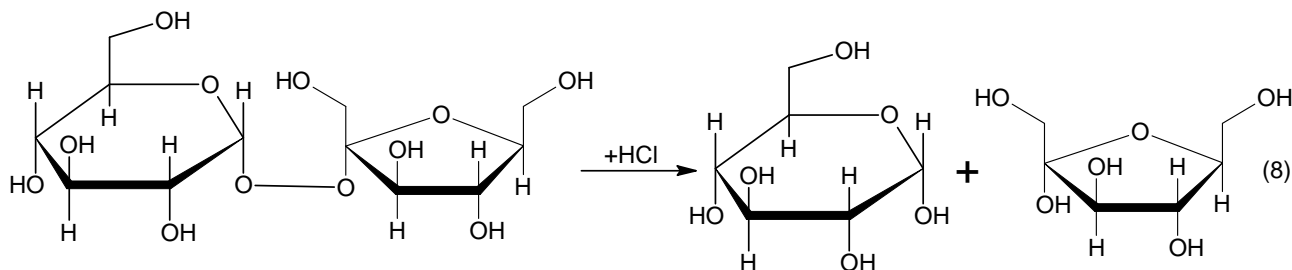
Раствор глюкозы даст комплексное соединение, аналогичное раствору глицерина, но при нагревании образуется красный осадок:



Раствор сахарозы будет давать ярко синий комплекс, так как является полиолом, а при нагревании образовывать черный осадок, так не является восстанавливающим дисахаридом.

Для того чтобы различить сахарозу и глицерин проводят гидролиз сахарозы кипячением с соляной кислотой и повторно проводят реакцию с  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  при нагревании. При гидролизе сахарозы образуется глюкоза, которая восстанавливает  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ :





Объединим полученные данные в таблицу:

	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{t}^\circ\text{C}$
Глюкоза	сине-фиолетовый р-р	Красный осадок
Сахароза	сине-фиолетовый р-р	-
Глицерин	сине-фиолетовый р-р	-
Уксусная кислота	Растворение осадка	-
Формальдегид	-	Красный осадок
Щавелевая кислота	Белый осадок	-
Ацетон	-	-

### Задание 2

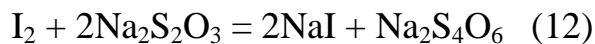
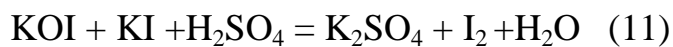
При добавлении раствора иода к глюкозе происходит окисление глюкозы до глюкаровой кислоты:



Непрореагировавший йод растворяется в щелочи:



При добавлении к раствору кислоты йод выделяется в свободном виде и может быть оттитрован тиосульфатом натрия:



Количество глюкозы в растворе будет эквивалентно количеству йода, затраченного на окисление глюкозы или разности введенного количества йода и оставшегося после реакции:

$$n(\text{глюкозы}) = n(\text{I}_2) = n_{\text{введ}}(\text{I}_2) - n_{\text{ост.}}(\text{I}_2)$$

$n_{\text{введ}}(\text{I}_2)$  определяется из результатов титрования холостого опыта:

$$n_{\text{введ}}(\text{I}_2) = N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V_1 \cdot 10^{-3} / 2$$

$n_{\text{ост.}}(\text{I}_2)$  определяют из результатов титрования аликвоты раствора:

$$n_{\text{ост.}}(\text{I}_2) = N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V_2 \cdot 10^{-3} / 2,$$

где  $V_1$  и  $V_2$  – объем титранта, пошедший на титрование холостой и анализируемой пробы соответственно.

Полученное количество глюкозы в аликвоте 10 мл осталось пересчитать в концентрацию (г/л):

$$C(\text{глюкозы}) = n(\text{глюкозы}) \cdot M(\text{глюкозы}) / (V_{\text{ал}} \cdot 10^{-3}) = \\ = (V_2 - V_1) \cdot N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{глюкозы}) / (V_{\text{ал}} \cdot 2)$$

Добавление крахмала в начале титрования не рекомендуется по нескольким причинам:

1. Иод содержащийся в большом количестве в растворе способен окислять крахмал, тем самым занижая результат анализа.

2. Высокая концентрация йода в растворе приводит к очень насыщенной окраске, что затрудняет фиксирование точки эквивалентности.

### Разбалловка

Задание №1	
Определение веществ в пробирках	7x0,5 б.=3,5 б.
Уравнения реакций (1) – (6)	6x0,5 б. =3 б.
Уравнения (7) – (8): структурные формулы	2x1 б. = 2 б.
Уравнения (7) – (8): брутто-формулы	2x0,5 б. = 1 б.
Ход анализа (за описание определения каждого вещества 0,5 б.)	7x0,5 б.=3,5 б.
<i>ИТОГО</i>	<i>12 б.</i>
Задание №2	
Написание уравнений реакций (9 – 12)	4x0,5 б. = 2 б.
Вывод формулы для определения глюкозы	2 б.
Ответ на вопрос о добавлении крахмала	1 б.
Точность выполнения анализа:	
Ошибка менее 10 %	3 б.
Ошибка 10 – 20 %	2 б.
Ошибка более 20%	1 б.
<i>ИТОГО</i>	<i>8 б.</i>
<b>СУММА</b>	<b>20 б.</b>