

## Материалы заданий олимпиады 2021–2022 учебного года

Наименование олимпиады школьников: Многопредметная олимпиада Пермского государственного национального исследовательского университета «Юные таланты»

Предмет (комплекс предметов): Химия

Порядковый номер олимпиады в Перечне: 36

### СОДЕРЖАНИЕ

1. ЗАДАНИЯ ВТОРОГО (ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО) ЭТАПА .....	2
1.1 Задания Отборочного теоретического тура .....	2
1.1.1 Задания 9 класса .....	2
1.1.2. Задания 10 класса .....	4
1.1.3. Задания 11 класса .....	6
1.2 Задания Теоретического тура.....	9
1.2.1 Задания 9 класса .....	9
1.2.2. Задания 10 класса .....	12
1.2.3. Задания 11 класса .....	15
1.3. Задания Экспериментального тура .....	19
1.3.1. Задание 9 класса .....	19
1.3.2. Задание 10 класса .....	19
1.2.3. Задание 11 класса .....	20
2. КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ ЗАДАНИЙ ВТОРОГО (ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО) ЭТАПА .....	21
2.1. Критерии оценивания заданий Отборочного теоретического тура .....	21
2.1.1. Задания 9 класса .....	21
2.1.2. Задания 10 класса .....	26
2.1.3. Задания 11 класса .....	32
2.2. Критерии оценивания заданий Теоретического тура.....	37
2.2.1. Задания 9 класса .....	37
2.2.2. Задания 10 класса .....	43
2.2.3. Задания 11 класса .....	49
2.3. Критерии оценивания заданий Экспериментального тура.....	56
2.3.1. Задание 9 класса .....	56
2.3.2. Задание 10 класса .....	57
2.3.3. Задание 11 класса .....	58
3. ЗАДАНИЯ ПЕРВОГО (ОТБОРОЧНОГО) ЭТАПА .....	60
3.1 Задания Интернет-тура .....	60
3.1.1. Задания 9 класса .....	60
3.1.2 Задания 10 класса .....	63
3.1.3 Задания 11 класса .....	66
3.2 Критерии оценки заданий Интернет-тура.....	69
3.2.1 Задания 9 класса .....	69
3.2.2 Задания 10 класса .....	71
3.2.3 Задания 11 класса .....	72

## 1. ЗАДАНИЯ ВТОРОГО (ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО) ЭТАПА

### 1.1 Задания Отборочного теоретического тура

#### 1.1.1 Задания 9 класса

##### Задача №9-1

Элементы **X**, **Y** и **Z** расположены в одном периоде Периодической системы химических элементов (ПСХЭ). Элемент **X** образует простое вещество **A** – порошок лимонно-желтого цвета, элемент **Y** – желто-зеленый газ **B**, элемент **Z** – воскообразное вещество **C** белого цвета с желтоватым отливом, причем  $M(B) : M(C) : M(A) = 1 : 1,7465 : 3,6056$ . Вещества **A–C** растворяются в горячем 40% растворе гидроксида калия (*реакции 1–3*), при этом растворение **C** сопровождается выделением бесцветного ядовитого газа, а в растворе образуется соль кислоты **D**. При взаимодействии **B** и **C** в зависимости от соотношения могут образоваться два бинарных соединения (*реакции 4 и 5*), при обработке которых раствором гидроксида калия образуются соли кислот **E** и **F**, соответственно (*реакции 6 и 7*). При сплавлении **A** и **C** образуется сложная смесь бинарных соединений, среди которых преобладает **G** зеленого цвета с массовой долей более тяжелого элемента 43,64%, используемое в производстве спичек.

1. Определите элементы **X**, **Y**, **Z** (символы). Расположите данные элементы в порядке увеличения радиусов их атомов.

2. Определите простые вещества **A–C**, ответ подтвердите расчетом. Запишите уравнения реакций 1–3.

3. Изобразите структурные формулы кислот **D–F**. Запишите уравнения реакций 4–7.

4. Рассчитайте брутто-формулу вещества **G**. Какая реакция протекает при поджигании спички, если осуществляется взаимодействие между **G** и одним из продуктов реакции 2? Запишите соответствующее уравнение.

##### Задача №9-2

Простое вещество **A**, существующее в виде желтых кристаллов, реагирует с кислородом с образованием газообразного оксида **B** (*реакция 1*). При пропускании избытка оксида **B** через водный раствор едкого натра (*реакция 2*) образуется соединение **B** (22,11% Na по массе). Взаимодействие соединения **B** с эквимольным количеством гидроксида натрия дает соль **Г** (*реакция 3*). Простое вещество **A** способно реагировать с раствором соли **Г** (*реакция 4*) с образованием пятиводного кристаллогидрата соединения **Д** (29,11% Na по массе), используемого как фиксаж при обработке фотопленок (*реакция 5*), а также для количественного определения йода (*реакция 6*).

1. Определите вещества **A–Д**, напишите уравнения реакций 1–6.

##### Задача №9-3

Юному химику на лабораторном занятии по неорганической химии выдали сухую смесь двух солей **A** и **B**, окрашенную в голубой цвет, для определения качественного состава. Студент нагрел обе соли выше 500°C, при этом окраска сменилась на черную, а масса стала равной 8 г (*реакции 1 и 2*). Известно, что газовая смесь, полученная при разложении, состоит из трех веществ, одно из которых имеет бурый цвет и в воде диспропорционирует. Молярные

массы других двух газов различаются ровно в два раза. Полученную газовую смесь пропустили через раствор КОН (реакции 3 и 4). При добавлении нитрата стронция в полученный раствор выпадает осадок средней соли массой 12,6 г (реакция 5).

Соли, выданные молодому химику, по отдельности имеют широкое применение. Соль А (кристаллогидрат) можно купить в магазине сельскохозяйственной химии, она применяется как антисептическое и фунгицидное средство, микроудобрение, а также для ликвидации пятен ржавчины и выделений солей («высолов») с кирпичных, бетонных и оштукатуренных поверхностей. При умеренном нагревании А теряет 36% массы. Соль Б используется как компонент сложных удобрений, содержит металл, который входит в состав хлорофилла, способствует повышению активности многих ферментов и выступает в роли транспортера фосфора.

1. Определите формулы солей А и Б.
2. Напишите уравнения реакций 1–5.
3. Определите массы и массовые доли (%) солей А и Б в смеси.

#### Задача №9-4

Кристаллогидрат сульфата железа (III)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  (массовая доля кислорода в соли составляет 59,79%) используется в лабораторной практике для приготовления растворов, и в лабораторных условиях его можно получить окислением сульфата железа (II) смесью концентрированных серной и азотной кислот. Для этого была использована следующая методика.

В нагретый до 70°C раствор 85 г  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в 110 мл воды прилили 10 мл 96% серной кислоты (плотность 1,84 г/мл), а затем добавили небольшими порциями 100 мл концентрированной азотной кислоты (массовая доля 63%, плотность 1,35 г/мл). При этом наблюдалось выделение бурого газа. После этого реакцию смесь кипятили до прекращения выделения бурых паров. Полученный водный раствор сульфата железа (III) упарили, а потом охладили до 45°C для начала кристаллизации. Полученные кристаллы продукта синтеза отфильтровали и высушили при температуре 50°C. Было получено 71,5 г кристаллов.

1. Установите, какое количество молекул воды входит в состав кристаллогидрата (установите значение  $y$ ), назовите кристаллогидрат.
2. Приведите уравнение реакции, протекающей в процессе данного синтеза.
3. Для какой цели раствор кипятят после добавления азотной кислоты? Объясните и напишите уравнение реакции.
4. Рассчитайте практический выход сульфата железа (III) в данном синтезе (%).
5. Для определения концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе используется иодометрическое титрование. В одном из таких опытов к 10 мл исследуемого раствора сульфата железа (III) добавили 10 мл 1М серной кислоты и избыток раствора иодида натрия. На титрование выделившегося иода потребовалось 12 мл 0,5М раствора тиосульфата натрия. Напишите уравнения протекающих реакций и рассчитайте концентрацию ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в данном растворе (моль/л).

#### Задача №9-5

При сильном нагревании метана без доступа воздуха он разлагается на углерод и водород. Метан объемом 110 л (при н.у.) кратковременно нагрели до 1200°C, в результате чего некоторая его часть разложилась. При полном сжигании половины образовавшейся газовой

смеси в кислороде выделилось 1772 кДж тепловой энергии (вода образуется в газообразном состоянии).

1. Приведите термохимические уравнения сгорания метана и водорода, если при сжигании каждого из них объёмом 2,00 л (н.у.) выделяется 71,6 кДж и 21,61 кДж теплоты соответственно.

2. Рассчитайте количество моль разложившегося метана и массовую долю водорода в газовой смеси (%), образовавшейся в результате нагревания метана.

3. Рассчитайте теплоту образования  $Q_{\text{обр}}$  метана, если теплота образования углекислого газа равна 393 кДж/моль

4. Одним из основных современных промышленных способов получения водорода является каталитическая конверсия метана с водяным паром, которая проводится при температуре 800-1000 °С. Напишите уравнение данной реакции и рассчитайте ее тепловой эффект, если теплота образования одного из участников реакции равна 110 кДж/моль.

### 1.1.2. Задания 10 класса

#### Задача №10-1

Элементы **X**, **Y** и **Z** расположены в одном периоде Периодической системы химических элементов (ПСХЭ). Элемент **X** образует простое вещество **A** – порошок лимонно-желтого цвета, элемент **Y** – желто-зеленый газ **B**, элемент **Z** – воскообразное вещество **C** белого цвета с желтоватым отливом, причем  $M(\text{B}) : M(\text{C}) : M(\text{A}) = 1 : 1,7465 : 3,6056$ . Вещества **A–C** растворяются в горячем 40% растворе гидроксида калия (реакции 1–3), при этом растворение **C** сопровождается выделением бесцветного ядовитого газа, а в растворе образуется соль кислоты **D**. При взаимодействии **B** и **C** в зависимости от соотношения могут образоваться два бинарных соединения (реакции 4 и 5), при обработке которых раствором гидроксида калия образуются соли кислот **E** и **F**, соответственно (реакции 6 и 7). При сплавлении **A** и **C** образуется сложная смесь бинарных соединений, среди которых преобладает **G** зеленого цвета с массовой долей более тяжелого элемента 43,64%, используемое в производстве спичек.

1. Определите элементы **X**, **Y**, **Z** (символы). Расположите данные элементы в порядке увеличения радиусов их атомов.

2. Определите простые вещества **A–C**, ответ подтвердите расчетом. Запишите уравнения реакций 1–3.

3. Изобразите структурные формулы кислот **D–F**. Запишите уравнения реакций 4–7.

4. Рассчитайте брутто-формулу вещества **G**. Какая реакция протекает при поджигании спички, если осуществляется взаимодействие между **G** и одним из продуктов реакции 2? Запишите соответствующее уравнение.

#### Задача №10-2

Металл **X** получил своё название (с греческого – тяжелый) от названия минерала **A**. Прокаливание смеси минерала **A** с избытком простого вещества **B** при высокой температуре (реакция 1) приводит к образованию токсичного газа **B**, содержащего 57,14% кислорода по массе, и вещества **Г**. Вещество **Г** растворимо в воде, его молярная масса 1,38 раза меньше молярной массы **A**. Газ **B** количественно реагирует с оксидом иода(V) (реакция 2), что используется в аналитической химии для определения его содержания в смесях. При действии

на вещество **Г** раствора уксусной кислоты выделяется отвратительно пахнущий газ **Д** и образуется вещество **Е** (реакция 3).

1. Установите элемент **X**, а также формулу и тривиальное название минерала **A**.

2. Приведите формулы веществ **Б–Е**.

3. Приведите молекулярные уравнения реакций 1–3.

4. При прокаливании **Е** его масса уменьшается на 22,74% по сравнению с исходной. Твердый остаток, образующийся после прокалывания, содержит индивидуальное твердое вещество **Ж**. Установите формулу **Ж**, подтвердите расчетами, напишите уравнение протекающей реакции.

### Задача №10-3

Элемент **X** относительно редко встречается во Вселенной, так как не образуется в процессе ядерного синтеза в звездах. Одним из самых распространенных минералов, образованных **X**, на Земле является **Y** (14 мас.% оксида **X**, 19% оксида алюминия, 67% диоксида кремния), название которого созвучно названию элемента **X**.

Взаимодействие раскаленного тонкоизмельченного простого вещества **X** с воздухом приводит к образованию смеси двух бинарных соединений **X<sub>1</sub>** и **X<sub>2</sub>** (реакции 1 и 2), причем молярная масса **X<sub>1</sub>** меньше, чем у **X<sub>2</sub>** в 2,2 раз. Эти вещества при нагревании взаимодействуют с соляной кислотой с получением соли **X<sub>3</sub>** (реакции 3 и 4), а также с избытком раствора гидроксида натрия с получением соединения **X<sub>4</sub>** (реакции 5 и 6). При пропускании газообразного фтора над раскаленным простым веществом **X** образуется соединение **X<sub>5</sub>** (реакция 7), которое может реагировать с расплавом фторида натрия (реакция 8) или с магнием (реакция 9). Реакцию 9 можно использовать для получения простого вещества **X**, причем для полного восстановления 2,35 г **X<sub>5</sub>** требуется 1,2 г магния.

1. Определите элемент **X**, ответ подтвердите расчетом.

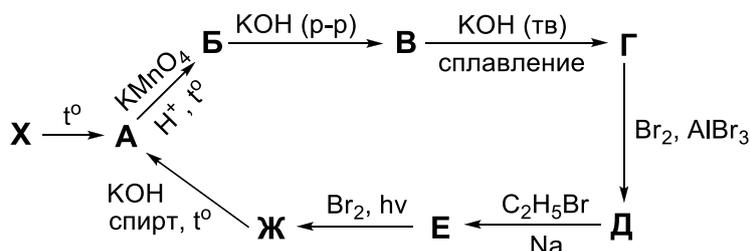
2. Определите формулу минерала **Y**. Как он называется? Каковы области его применения?

3. Установите формулы веществ **X<sub>1</sub> – X<sub>5</sub>**.

4. Напишите уравнения реакций 1–9.

### Задача №10-4

Корпуса шариковых ручек часто изготавливают из полимера **X**, который при умеренном нагревании деполимеризуется до мономера – вещества **A** (реакция 1), представляющего собой жидкость с резким запахом. Вещество **A** при действии горячего раствора  $\text{KMnO}_4$ , подкисленного серной кислотой, превращается в кислоту **Б** (реакция 2), которая реагирует с  $\text{KOH}$  с образованием соли **В** (реакция 3). Сплавление **В** с избытком твердого  $\text{KOH}$  приводит к образованию органической жидкости **Г** и карбоната калия (реакция 4). Жидкость **Г** в четыре стадии можно превратить в вещество **A** (реакции 5–8). Все описанные превращения отражены на схеме:



Дополнительно известно:

- жидкость **Г** представляет собой углеводород с массовой долей водорода 7,69%;
- навеска 1,22 г кислоты **Б** может полностью нейтрализовать 11,2 г 5% раствора КОН.

1. Установите структурные формулы веществ **X** и **A – Ж**, ответ подтвердите расчетами.

2. Напишите уравнения реакций 1–8, используя структурные формулы органических веществ.

3. Предположим, что вам нужно получить 61 г вещества **Б**. Вы решили получать его из полимера **X** по схеме, описанной в задаче. Рассчитайте, сколько корпусов шариковых ручек вам понадобится использовать, если масса корпуса одной ручки равна 5,2 г.

### Задача №10-5

При сжигании углеводорода **X** в избытке кислорода образуется 8,4 л (68,25°C, 1 атм) углекислого газа и 7,2 мл воды. Была исследована реакция каталитического дегидрирования **X** до **Y**. В вакуумированный сосуд объемом 1 л внесли 4,4 г **X**, добавили катализатор и плотно закрыли. При нагревании до 200°C в реакцию вступило 20% **X**, а при нагревании до 300°C – 90% **X**.

1. Установите брутто-формулу **X**, проведя расчет по продуктам сгорания. Изобразите структурные формулы веществ **X** и **Y**. Учтите, что вещество **Y** может максимально присоединить 1 эквивалент брома. Напишите уравнение реакции дегидрирования **X**.

2. Рассчитайте состав равновесной смеси (моль) и парциальные давления всех компонентов (бар) при 200°C и 300°C в реакционной смеси при дегидрировании **X**. 1 бар = 100 кПа

3. Рассчитайте константы равновесия  $K_p$  реакции дегидрирования, выраженные через давления в барах, при 200°C и 300°C.

4. Рассчитайте тепловой эффект реакции дегидрирования ( $\Delta_r H$ ) в кДж/моль.

5. Рассчитайте изменение энтропии реакции дегидрирования ( $\Delta_r S$ ) в Дж/(моль·К). При расчетах считайте, что  $\Delta_r H$  и  $\Delta_r S$  не зависят от температуры.

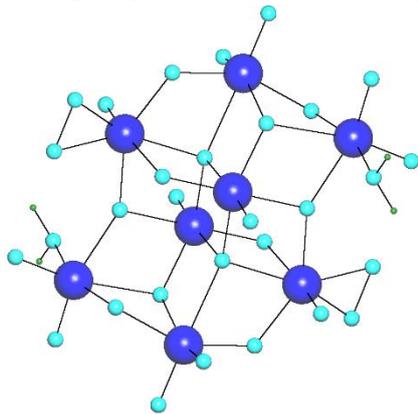
Справочная информация: константа равновесия  $K_p$  связана с термодинамическими функциями соотношением:  $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S = -RT \ln K_p$

### 1.1.3. Задания 11 класса

#### Задача №11-1

Металл **M** кристаллизуется в структурном типе  $\alpha$ -Fe (ОЦК решетка, атомы находятся в вершинах и в центре кубической элементарной ячейки), причем кратчайшее межатомное расстояние  $d(M-M)$  составляет 2,726Å, плотность металла равна 10,22 г/см<sup>3</sup>. При нагревании порошкообразного металла **M** в кислороде происходит воспламенение с образованием оксида **A** (реакция 1). Кристаллическая структура **A** построена из октаэдров  $MO_6$ , объединенных по всем вершинам таким образом, что каждый атом кислорода является мостиковым, соединяя два атома **M** (M–O–M). Взаимодействие оксида **A** с концентрированным водным раствором аммиака в присутствии этанола приводит к образованию соли **B** (реакция 2), содержащей в своей структуре только тетраэдрические катионы и анионы. При растворении соли **B** в подкисленном азотной кислотой водном растворе пероксида водорода образуется желтый

раствор, при медленном испарении которого кристаллизуется комплекс **C**, содержащий анионы, структура которых представлена на рисунке (реакция 3). В элементарной ячейке комплекса (ее объем равен  $1468,25 \text{ \AA}^3$ ) содержатся 2 формульных единицы. Плотность кристаллов **C** составляет  $3,157 \text{ г/см}^3$ .



1. Определите формулы **M**, **A**, **B**. Запишите координационную формулу аниона, выделив лиганды и указав его заряд (т.е. в виде  $[M_xO_y(L_1)_z(L_2)_q]^{r-}$ ). Определите состав **C**, уточнив гидратный состав этого комплекса.

2. Напишите уравнения реакций 1–3. Уравнивание обязательно!

### Задача №11-2

Элемент **X** относительно редко встречается во Вселенной, так как не образуется в процессе ядерного синтеза в звездах. Одним из самых распространенных минералов, образованных **X**, на Земле является **Y** (14 мас.% оксида **X**, 19% оксида алюминия, 67% диоксида кремния), название которого созвучно названию элемента **X**.

Взаимодействие раскаленного тонкоизмельченного простого вещества **X** с воздухом приводит к образованию смеси двух бинарных соединений **X<sub>1</sub>** и **X<sub>2</sub>** (реакции 1 и 2), причем молярная масса **X<sub>1</sub>** меньше, чем у **X<sub>2</sub>** в 2,2 раз. Эти вещества при нагревании взаимодействуют с соляной кислотой с получением соли **X<sub>3</sub>** (реакции 3 и 4), а также с избытком раствора гидроксида натрия с получением соединения **X<sub>4</sub>** (реакции 5 и 6). При пропускании газообразного фтора над раскаленным простым веществом **X** образуется соединение **X<sub>5</sub>** (реакция 7), которое может реагировать с расплавом фторида натрия (реакция 8) или с магнием (реакция 9). Реакцию 9 можно использовать для получения простого вещества **X**, причем для полного восстановления 2,35 г **X<sub>5</sub>** требуется 1,2 г магния.

1. Определите элемент **X**, ответ подтвердите расчетом.

2. Определите формулу минерала **Y**. Как он называется? Каковы области его применения?

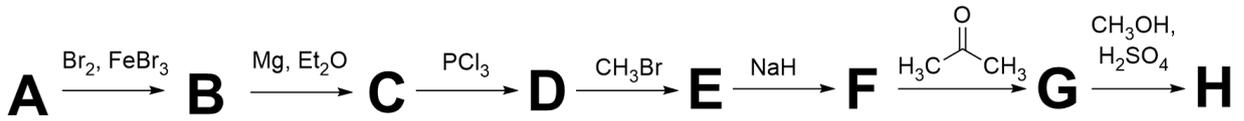
3. Установите формулы веществ **X<sub>1</sub>** – **X<sub>5</sub>**.

4. Напишите уравнения реакций 1–9.

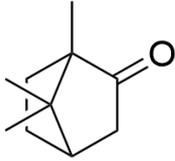
### Задача №11-3

Реакция Виттига или олефинирование Виттига представляет собой химическую реакцию альдегида или кетона с реагентом Виттига, к которым можно отнести вещество **F**. Реакции Виттига чаще всего используются для превращения альдегидов и кетонов в класс соединений, к которым относится вещество **G**. В реакцию Виттига вступают даже стерически затрудненные кетоны, например камфора (см рисунок). За открытие данной реакции Георг Виттиг получил Нобелевскую премию в 1979 году.

На следующей странице представлена цепочка превращений, которая начинается с вещества **A** с массовой долей углерода, равной 92,26%. Известно, что вещество **C** вступает в реакцию с  $\text{PCl}_3$  в соотношении 3:1, массовая доля фосфора в соединении **E** составляет 8,68%, а вещество **H** имеет формулу  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ .



1. Приведите структурные формулы веществ А–Н.
2. Какие вещества можно использовать вместо гидрида натрия в процессе превращения вещества Е в F? Приведите два примера из разных классов веществ.
3. Напишите уравнение реакции превращения камфоры под действием реагента F.



Камфора

### Задача №11-4

Использование углекислого газа в органическом синтезе представлено большим разнообразием реакций. На схеме представлено несколько синтезов с использованием двуокиси углерода.

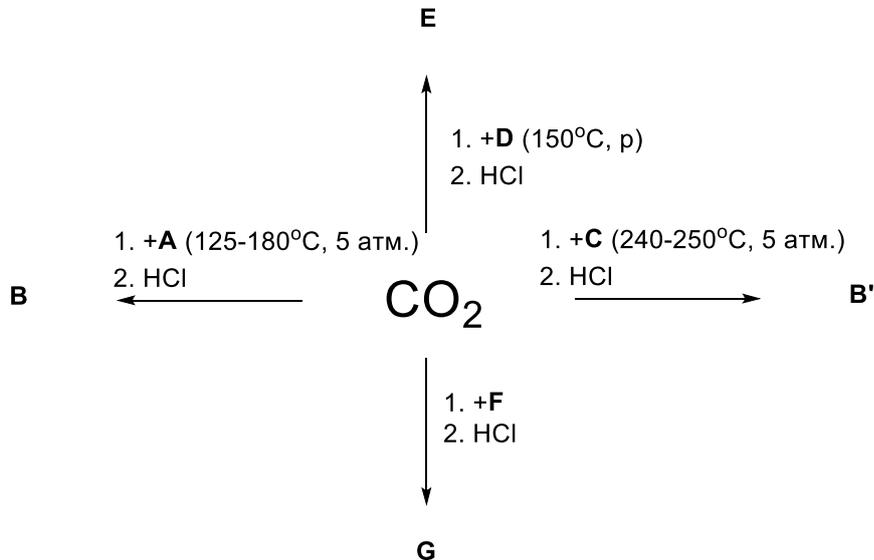


Схема получения F:	Схема получения А и С:
$H \xrightarrow[\text{(C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]{\text{Mg}} F$	$A \xleftarrow{\text{NaOH}} I \xrightarrow{\text{KOH}} C$

Массовая доля CO<sub>2</sub> в конечных соединениях:

В	В'	Е	Г
31,88%	31,88%	95,65%	36,07%

1. Напишите все реакции, описанные в схемах. Известно, что соединение I можно получить из кумола, а соединение D содержит 2,5% водорода.

### Задача №11-5

В закрытом замкнутом сосуде при 130°C смешали CO и Cl<sub>2</sub> в эквимольном соотношении, при этом образовалось вещество X. Через 5 минут после начала реакции давление в системе оказалось в два раза больше атмосферного, при этом скорость образования X равна 2,5·10<sup>-3</sup> моль/л·мин.

При хранении **X** или **CO** в стальных емкостях, например при длительном нахождении в минах, образуется вещество **Y**, содержащее 28.57% железа по массе. **Y** – желтая жидкость, которая на свету фотокаталитически разлагается.

1. Установите формулы **X** и **Y**. Укажите, где и для чего раньше применялся **X**.
2. Напишите уравнения реакций **CO** с хлором и железом.
3. Рассчитайте давление хлора в исходной смеси (**Па**) и его исходную концентрацию в моль/л.
4. Напишите уравнения реакций **X** с водой, раствором **NaOH** и нашатырным спиртом.

## 1.2 Задания Теоретического тура

### 1.2.1 Задания 9 класса

#### Задача №9-1

Юный химик обнаружил в лаборатории две баночки без надписей с порошками желтого цвета **A** и **B** и решил провести их исследование. Он выяснил, что порошок **A** хорошо растворяется в воде с образованием желтого раствора **1**, который после добавления к нему раствора серной кислоты превращается в оранжевый раствор **2** (реакция 1). При внесении порошка **A** в пламя спиртовки химик наблюдал фиолетовое окрашивание.

При попытке растворить порошок **B** юный химик выяснил, что данное вещество не смачивается водой и не растворяется даже при нагревании. При длительном кипячении в концентрированном растворе гидроксида натрия порошок **B** переходит в раствор (реакция 2), при добавлении к которому серной кислоты выделяется смесь неприятно пахнущих газов **X** и **Y** (реакции 3 и 4) с плотностью по водороду 22. При пропускании данной газовой смеси через оранжевый раствор **2** (реакции 5 и 6) выпадает осадок **B** и образуется зеленый раствор **3**. Если же порошок **B** растворить при нагревании в концентрированной серной кислоте (реакция 7), то выделяется только газ **X**.

1. Определите желтые порошки **A** и **B**, ответ аргументируйте.
2. Напишите уравнения реакций 1–7.
3. Определите газы **X** и **Y**, рассчитайте мольные доли этих газов в газовой смеси.
4. Предложите способ превращения зеленого раствора **3** в желтый раствор **1** в одну стадию, запишите соответствующее уравнение реакции.
5. Рассчитайте массовые доли всех веществ в растворе, полученном при полном растворении 9,6 г порошка **B** в 50 мл 40 % раствора гидроксида натрия ( $\rho = 1,43$  г/мл).

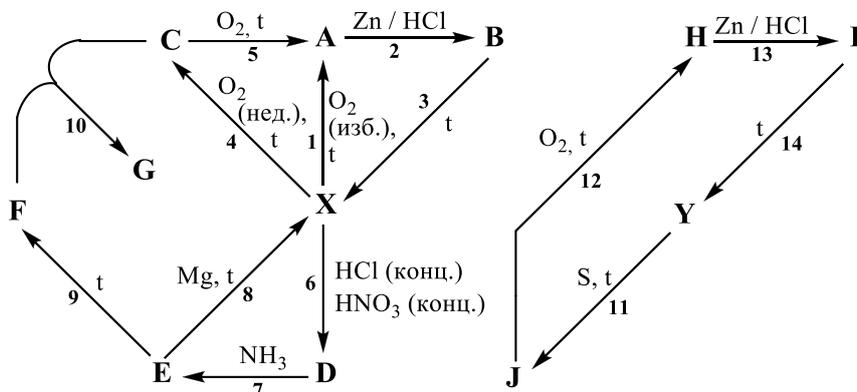
#### Задача №9-2

Простое вещество **X** было известно еще до нашей эры. Происхождение его названия объясняется различно. Согласно одной из легенд, некий монах обнаружил слабительное действие соединения **Z** (сульфидный минерал элемента **X**, содержит 28,24 % серы) на свиньях и порекомендовал его своим братьям, но результат оказался плачевным – после приема средства все монахи умерли. В русском языке вещество **X** имеет совсем другое название, происхождение которого связывают с мазями, поскольку соединение **Z** в виде блестящего черного порошка – так называемой «глазной мази» – в древние века использовали для гримирования глаз.

Простое вещество **Y** (сосед **X** в ПСЭ) также известно с давних времен – многие его соединения неоднократно упоминаются в трудах средневековых алхимиков. Вещество **Y**

схоже по своим химическим свойствам с **X**, но является еще более токсичным, в связи с чем раньше применялось для истребления грызунов, что отчасти связывают с происхождением его названия.

Ниже приведена схема превращений веществ **X** и **Y**:



Известно, что все вещества, кроме **D** и **G**, – бинарные; вещества **B** и **I** – газы с неприятным «чесночным» запахом; массовые доли **X** и кислорода в **G** равны 65,15 % и 6,41 %, соответственно; соединение **J** имеет такое же строение, как и соединение **Z**.

Соединение **H** – так называемый «белый **Y**» – раньше было излюбленным соединением отравителей, пока в 1836 году не открыли способ его обнаружения в отравленных жертвах. В основе этого метода лежат реакции **13** и **14**, которые используются в криминалистике и по сей день. Однако, неопытный криминалист может перепутать результат, поскольку при отравлении соединениями **X** он получит такой же внешний эффект от реакций.

1. Расшифруйте вещества **X**, **Y** и **Z**. Каким образом название **X** связано с монахами?
2. Напишите уравнения реакций **1–14**, определите вещества **A–J**.
3. Как называется предложенный способ обнаружения **Y**? Как неопытному криминалисту различить отравления соединениями **X** и **Y**?

### Задача №9-3

Навеску металла массой 5,400 г растворили (реакция 1) в избытке разбавленной 1:1 азотной кислоты. При этом выделился газ, представляющий собой индивидуальное вещество, его объём при н.у. составил 463 мл. Полученный раствор охладили до  $0^\circ C$ , при этом выпал осадок массой 12,50 г. Осадок отфильтровали и прокалили при  $600^\circ C$  до постоянной массы (реакция 2), в результате чего получили твердый осадок массой 3,418 г, который смешали с избытком углерода и прокалили при  $600^\circ C$  (реакция 3). Действие избытка соляной кислоты на полученную после прокаливания твердую смесь (реакция 4) привело к выделению газа объёмом 725 мл (измерен при 295 К и 142 кПа).

1. Установите, какой металл использовался в описанном эксперименте.
2. Каков состав осадка, выпавшего после охлаждения полученного раствора?
3. Приведите уравнения реакций **1–4**.
4. Прокаливание смеси твердого остатка с углеродом не при  $600^\circ C$ , а при  $1000^\circ C$  приводит к появлению красивого фиолетового пламени над тиглем. Чем может быть вызвано это явление?

### Задача №9-4

После открытия явления сверхпроводимости перед химиками встала задача синтеза соединений, которые сохраняют свою сверхпроводимость при температурах, близких к комнатной, – высокотемпературных сверхпроводников.

Одним из таких соединений является иттрий-барий-медная керамика, состав которой можно условно выразить формулой  $YBa_2Cu_3O_x$ . В действительности наблюдаются структуры с составом от  $YBa_2Cu_3O_6$  до  $YBa_2Cu_3O_7$  в зависимости от состава используемой шихты и условий синтеза.

1. Приведите формулу иттрий-барий-медной керамики, в составе которой все атомы меди имеют степень окисления +2.

2. Какую степень окисления имеет медь в керамике состава  $YBa_2Cu_3O_7$ ?

Для определения величины  $x$  в одном из синтезированных образцов иттрий-барий-медной керамики провели два опыта.

В первом опыте образец формулы  $YBa_2Cu_3O_7$  массой 1,686 г растворили при нагревании в разбавленном растворе кислоты.

3. Раствор какой из кислот – серной, соляной, фосфорной или азотной лучше взять для этого? Поясните свой ответ.

4. Считая, что образец имеет состав  $YBa_2Cu_3O_7$ , приведите краткое ионное уравнение его растворения в разбавленном растворе кислоты.

Полученный раствор прокипятили, охладили, перенесли количественно в мерную колбу и разбавили водой до 500 мл. К аликвоте приготовленного раствора объемом 25,00 мл прибавили избыток раствора  $KI$  и оттитровали 0,03095 М раствором тиосульфата натрия. Объем титранта составил 12,3 мл.

5. Для чего следует прокипятить раствор перед добавлением йодида калия?

6. Приведите уравнения реакций, протекающих в ходе этого анализа.

Во втором опыте образец массой 0,1054 г растворили в разбавленной кислоте, содержащей избыток йодид-ионов, а затем оттитровали 0,03095 М раствором тиосульфата натрия. Объем титранта составил 19,28 мл.

7. Приведите уравнения реакций, протекающих при растворении образца  $YBa_2Cu_3O_7$  в разбавленном растворе кислоты, содержащем йодид-ионы. Поясните, зачем в растворе необходим избыток йодид-ионов.

8. По результатам проведенного анализа установите формулу исследованного образца керамики.

### Задача №9-5

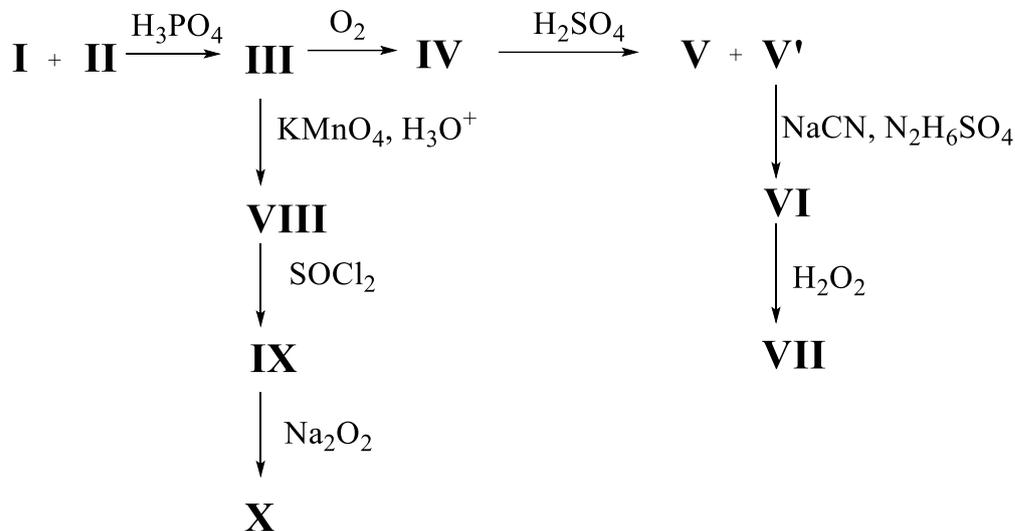
Сгорающий в 16,8 л (при н. у.) кислорода 1 моль элемента **A** даёт 837,5 кДж тепловой энергии, а 1 моль элемента **B**, в аналогичном процессе, присоединяет 11,2 л (при н. у.) кислорода давая 607,0 кДж тепла. Образующиеся оксиды содержат 52,94 % **A** и 36,00 % **B**, при сплавлении между собой дают соединение состава  $BA_2O_4$ , при кипячении в концентрированной хлороводородной кислоте дают соответствующие соли, с насыщенным раствором гидроксида натрия – комплексные соединения.

1. Определите, приведя расчеты, о каких элементах идёт речь, подтвердите описываемые реакции уравнениями, укажите проявляемые при этих реакциях свойства оксидов и рассчитайте массовые доли элементов в сплаве, при сгорании 50 граммов которого выделяется 2097,315 кДж тепла.

## 1.2.2. Задания 10 класса

## Задача №10-1

На представленной схеме за номерами **IV**, **VII** и **X** скрыты соединения, являющие важными для получения полимерных материалов. Их можно получить из соединений **I** и **II**, для которых известно, что молярная масса соединения **I** в 1,857 раз больше молярной массы соединения **II**, а массовая доля углерода в соединении **I** составляет 92,3 %.



1. Приведите структуры всех зашифрованных соединений. Если известно, что в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **V'** присутствует только один сигнал, и для образования 1 моль соединения **VI** требуется 2 моль соединения **V'**.

2. По какому механизму протекает полимеризация, если в ней участвуют соединения под номерами **IV**, **VII** и **X**?

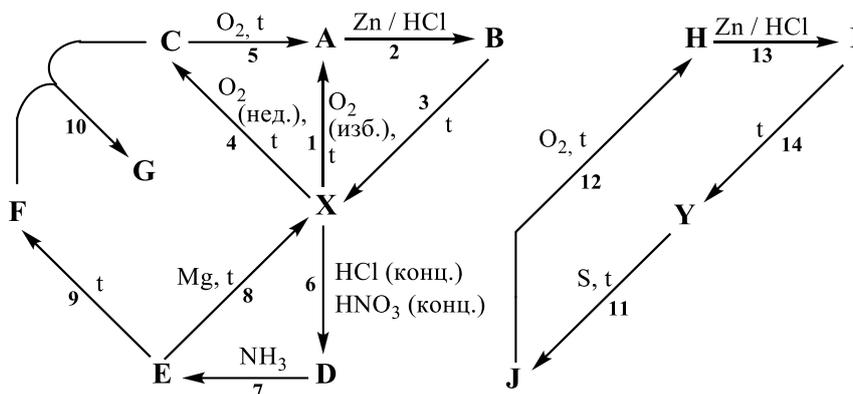
3. Напишите уравнения стадии иницирования для соединений под номерами **IV**, **VII** и **X**. Есть ли какие-то неорганические соединения, которые иницируют протекание реакции по аналогичному механизму? Приведите хотя бы 1 пример, напишите уравнение стадии иницирования.

## Задача №10-2

Простое вещество **X** было известно еще до нашей эры. Происхождение его названия объясняется различно. Согласно одной из легенд, некий монах обнаружил слабительное действие соединения **Z** (сульфидный минерал элемента **X**, содержит 28,24 % серы) на свиньях и порекомендовал его своим собратьям, но результат оказался плачевным – после приема средства все монахи умерли. В русском языке вещество **X** имеет совсем другое название, происхождение которого связывают с мазями, поскольку соединение **Z** в виде блестящего черного порошка – так называемой «глазной мази» – в древние века использовали для гримирования глаз.

Простое вещество **Y** (сосед **X** в ПСЭ) также известно с давних времен – многие его соединения неоднократно упоминаются в трудах средневековых алхимиков. Вещество **Y** схоже по своим химическим свойствам с **X**, но является еще более токсичным, в связи с чем раньше применялось для истребления грызунов, что отчасти связывают с происхождением его названия.

Ниже приведена схема превращений веществ **X** и **Y**:



Известно, что все вещества, кроме **D** и **G**, – бинарные; вещества **B** и **I** – газы с неприятным «чесночным» запахом; массовые доли **X** и кислорода в **G** равны 65,15 % и 6,41 %, соответственно; соединение **J** имеет такое же строение, как и соединение **Z**.

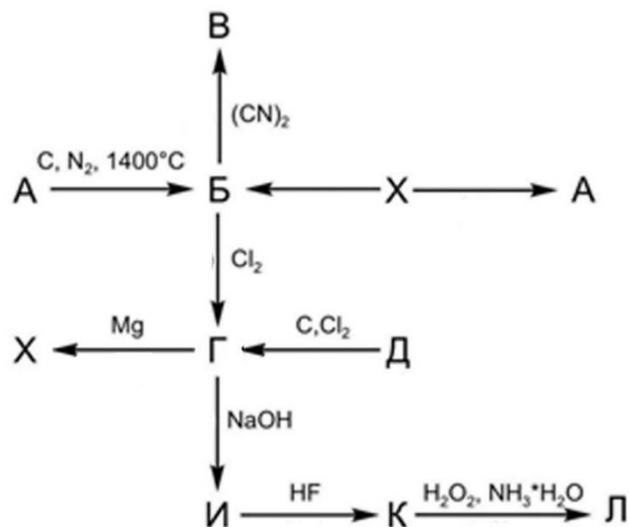
Соединение **H** – так называемый «белый **Y**» – раньше было излюбленным соединением отравителей, пока в 1836 году не открыли способ его обнаружения в отравленных жертвах. В основе этого метода лежат реакции **13** и **14**, которые используются в криминалистике и по сей день. Однако, неопытный криминалист может перепутать результат, поскольку при отравлении соединениями **X** он получит такой же внешний эффект от реакций.

1. Расшифруйте вещества **X**, **Y** и **Z**. Каким образом название **X** связано с монахами?
2. Напишите уравнения реакций **1–14**, определите вещества **A–J**.
3. Как называется предложенный способ обнаружения **Y**? Как неопытному криминалисту различить отравления соединениями **X** и **Y**?

### Задача №10-3

Металл **X** является легким и устойчивым к коррозии. Он широко используется при создании современных сплавов, придавая им свои ценные качества. При нагревании **X** реагирует с основными компонентами воздуха с образованием двух соединений **A** и **B**, молярные массы которых различаются в 1,29 раза. Соединение **B** – одно из самых прочных химических соединений, его можно получить также восстановлением **A** углеродом в атмосфере азота. Нанесение вещества **B** на поверхность позволяет сделать ее твердой и износостойчивой, а также придает красивый золотистый цвет. **B** реагирует с дицианом, при этом из 31,0 г **B** можно получить 30,8 г соединения **B** (содержит 5 атомов **X** в формульной единице), а также с хлором с получением вещества **Г**. Соединение **Г** в промышленности получают в процессе восстановительного хлорирования при обработке минерала **Д**, при этом из 38,0 г **Д** образуется 47,5 г **Г**. Взаимодействием **Г** с магнием получают **X**. Вещество **Г** используют как катализатор для полимеризации алкенов, что вызвало настоящий прорыв в производстве полимеров регулярного строения. При взаимодействии **Г** с  $SO_3$ ,  $N_2O_5$ ,  $Cl_2O_6$  в безводных средах получают соответственно соединения **Е**, **Ж**, **З**.

При реакции Г со щелочью выпадает осадок И переменного состава. Вещество И называют кислотой, но с щелочами оно практически не реагирует, зато растворяется в плавиковой кислоте с образованием вещества К. Если к раствору К добавить перекись водорода и нейтрализовать избыток плавиковой кислоты с помощью раствора аммиака, то при pH = 6 почти количественно выпадает диамагнитное вещество Л ( $\omega(X) = 20,96\%$ ) ярко-желтого цвета. Некоторые описанные превращения отражены на схеме справа.



1. Металл X имеет гексагональную упаковку кристаллической решетки, параметры его элементарной ячейки:  $a = 0,2951$  нм,  $c = 0,4694$  нм. Плотность X равна  $4,51$  г/см<sup>3</sup>. Определите металл X, используя приведенные кристаллографические данные. Учтите, что гексагональная элементарная ячейка представляет собой призму с высотой  $c$ , в основании которой лежит правильный шестиугольник со стороной  $a$ .

2. Определите формулы веществ А – Л. Приведите расчетом соединения В, Д, Л.

3. В лаборатории анализировали навеску сплава, содержащего X, методом спектрофотометрии. После растворения в кислоте  $0,25$  г сплава, раствор разбавили до  $100$  мл. В три колбы вместимостью  $50$  мл поместили по  $25$  мл этого раствора и добавили: в первую колбу стандартный раствор, содержащий  $0,5$  мг X, растворы  $H_2O_2$  и  $H_3PO_4$ , во вторую – растворы  $H_2O_2$  и  $H_3PO_4$ , в третью – раствор  $H_3PO_4$  (нулевой раствор). Растворы разбавили до метки и фотометрировали два первых раствора относительно третьего. Получили значения оптической плотности:  $A_{x+ст} = 0,650$ ,  $A_x = 0,250$ . Рассчитайте массовую долю (%) X в исследуемом сплаве.

Основной закон светопоглощения:  $A = \varepsilon \cdot C \cdot l$ , где  $\varepsilon$  – молярный показатель светопоглощения (коэффициент экстинкции),  $l$  – толщина светопоглощающего слоя (в см),  $C$  – концентрация раствора (в моль/л).

#### Задача №10-4

Соль А, являющуюся стехиометрическим бинарным соединением, можно встретить как в виде кристаллогидрата, так и в безводном виде. В случае кристаллогидрата массовая доля металла Z составляет  $19,51\%$ , а в случае безводной соли –  $32,81\%$ . При растворении А в воде и последующем добавлении раствора нитрата серебра (реакция 1) выпадает белый осадок Б, растворяющийся в водном растворе аммиака (реакция 2) с образованием соединения В. При добавлении цинка с соляной кислотой к раствору соли А (реакция 3) образуется раствор соли Г голубого цвета. Если к раствору Г добавить ацетат натрия, в осадок выпадает красное соединение Д (реакция 4), которое является биядерным комплексным соединением и содержит  $27,66\%$  Z по массе.

При осторожном добавлении к водному раствору соли А гидроксида калия (реакция 5) образуется осадок Е, который при добавлении избытка гидроксида калия растворяется (реакция 6) с образованием вещества Ж. При прибавлении перекиси водорода к раствору

вещества **Ж** (реакция 7) раствор меняет цвет на желтый, образуется вещество **З**, а при дальнейшем подкислении с помощью серной кислоты в присутствии перекиси водорода (реакция 8) образуется синяя окраска соединения **И** с массовой долей металла **Z** равной 39,39 %. Под действием серной кислоты соединение **И** превращается в соль **К** (реакция 9).

1. Установите металл **Z**, формулы соли **A** и ее кристаллогидрата, ответ подтвердите расчетом.

2. Приведите формулы веществ **Б–К**

3. Напишите уравнения реакций 1,2,4–9, для реакции 3 укажите реальный восстановитель.

### Задача №10-5

В водном растворе аммиака с массовой долей 28 %, плотностью 0,898 г/мл и объемом 730 мл растворили 58 г оксида серебра (I). Полученный раствор подвергли электролизу, затратив 50,923 Вт·ч электричества при разности потенциалов 3,8 В.

Представьте:

1. расчет масс и количеств веществ, составляющих исходный раствор;

2.1. уравнение реакции, протекающей при растворении оксида серебра,

2.2. название образующегося продукта,

2.3. уравнение его диссоциации;

3. расчет количества прошедшего через раствор электричества;

4. уравнения реакций, идущих на электродах с расчетом масс продуктов электролиза, полагая, что выход составляет 100 %;

5. определение масс и мольных долей веществ, оставшихся в растворе после электролиза.

Справочные данные:  $Q = \frac{W}{U}$ , где  $W$  – расход электричества,  $U$  – разность потенциалов.

### 1.2.3. Задания 11 класса

#### Задача №11-1

Металлический уран можно получить из природного минерала  $\text{CuUO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  по следующей схеме. Минерал обрабатывают раствором соды (реакция 1) и отфильтровывают образовавшийся осадок. К раствору, содержащему комплекс уранила (уранил – катион  $\text{UO}_2^{2+}$ , добавляют соляную кислоту (реакция 2) или (альтернативный путь) гидроксид натрия (реакция 3). Осадок, образующийся в результате протекания реакции 3, обрабатывают соляной кислотой (реакция 4), при этом уран переходит в состав соединения, образующегося и при реакции 2. К растворам, полученным при реакциях 2 или 4, добавляют водный раствор аммиака, что приводит к образованию осадка (реакция 5), который, после фильтрования и высушивания, подвергают термическому разложению, которое протекает в две стадии (реакции 6 и 7). На последнем этапе проводят восстановление оксида металлическим кальцием в инертной атмосфере (реакция 8).

1. Напишите уравнения упомянутых реакций, учитывая следующие данные:

а) комплекс, образующийся в результате реакции 1, содержит одноядерные островные уранилсодержащие группировки с координационным числом урана 8;

б) все реакции, кроме 7 и 8, протекают без изменения степени окисления урана;

в) осадки, образующиеся в реакциях 3 и 5, не содержат катион уранила, а соотношение “катион: U” в них равно 1:1;

г) уранилсодержащий продукт реакций 2 и 4 имеет плотность  $5,395 \text{ г/см}^3$  и содержит 4 формульные единицы в элементарной ячейке объемом  $419,79 \text{ \AA}^3$ ;

д) в структуре оксида, являющегося продуктом реакции 7, 12 атомов урана находятся на ребрах элементарной ячейки, а 6 располагаются на ее гранях; 24 атома кислорода лежат на гранях, 4 – на ребрах, а 3 – внутри ячейки.

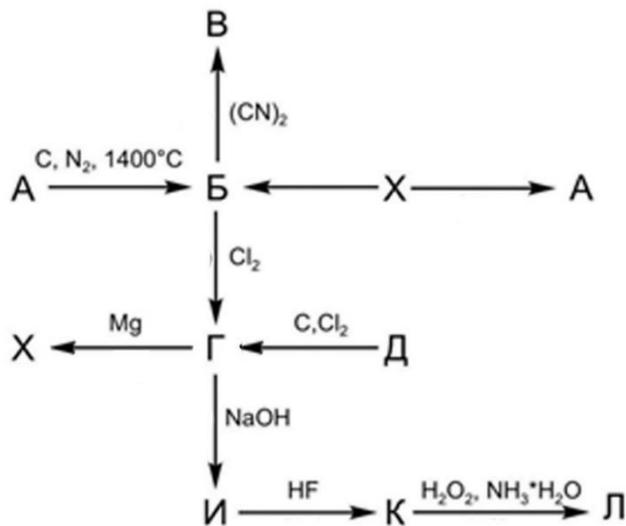
2. Состав продукта реакций 2 и 4 подтвердите расчетом.

3. Простейшую формулу оксида (продукта реакции 7) подтвердите расчетом.

### Задача №11-2

Металл **X** является легким и устойчивым к коррозии. Он широко используется при создании современных сплавов, придавая им свои ценные качества. При нагревании **X** реагирует с основными компонентами воздуха с образованием двух соединений **A** и **B**, молярные массы которых различаются в 1,29 раза. Соединение **B** – одно из самых прочных химических соединений, его можно получить также восстановлением **A** углеродом в атмосфере азота. Нанесение вещества **B** на поверхность позволяет сделать ее твердой и износоустойчивой, а также придает красивый золотистый цвет. **B** реагирует с дицианом, при этом из 31,0 г **B** можно получить 30,8 г соединения **B** (содержит 5 атомов **X** в формульной единице), а также с хлором с получением вещества **Г**. Соединение **Г** в промышленности получают в процессе восстановительного хлорирования при обработке минерала **Д**, при этом из 38,0 г **Д** образуется 47,5 г **Г**. Взаимодействием **Г** с магнием получают **X**. Вещество **Г** используют как катализатор для полимеризации алкенов, что вызвало настоящий прорыв в производстве полимеров регулярного строения. При взаимодействии **Г** с  $\text{SO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  в безводных средах получают соответственно соединения **Е**, **Ж**, **З**.

При реакции **Г** со щелочью выпадает осадок **И** переменного состава. Вещество **И** называют кислотой, но с щелочами оно практически не реагирует, зато растворяется в плавиковой кислоте с образованием вещества **К**. Если к раствору **К** добавить перекись водорода и нейтрализовать избыток плавиковой кислоты с помощью раствора аммиака, то при  $\text{pH} = 6$  почти количественно выпадает диамагнитное вещество **Л** ( $\omega(\text{X}) = 20,96 \%$ ) ярко-желтого цвета. Некоторые описанные превращения отражены на схеме справа.



1. Металл **X** имеет гексагональную упаковку кристаллической решетки, параметры его элементарной ячейки:  $a = 0,2951 \text{ нм}$ ,  $c = 0,4694 \text{ нм}$ . Плотность **X** равна  $4,51 \text{ г/см}^3$ . Определите металл **X**, используя приведенные кристаллографические данные. Учтите, что гексагональная элементарная ячейка представляет собой призму с высотой  $c$ , в основании которой лежит правильный шестиугольник со стороной  $a$ .

2. Определите формулы веществ **A** – **Л**. Приведите расчетом соединения **B**, **Д**, **Л**.

3. В лаборатории анализировали навеску сплава, содержащего **X**, методом спектрофотометрии. После растворения в кислоте  $0,25 \text{ г}$  сплава, раствор разбавили до  $100$

мл. В три колбы вместимостью 50 мл поместили по 25 мл этого раствора и добавили: в первую колбу стандартный раствор, содержащий 0,5 мг X, растворы  $H_2O_2$  и  $H_3PO_4$ , во вторую – растворы  $H_2O_2$  и  $H_3PO_4$ , в третью – раствор  $H_3PO_4$  (нулевой раствор). Растворы разбавили до метки и фотометрировали два первых раствора относительно третьего. Получили значения оптической плотности:  $A_{x+cm} = 0,650$ ,  $A_x = 0,250$ . Рассчитайте массовую долю (%) X в исследуемом сплаве.

Основной закон светопоглощения:  $A = \varepsilon \cdot C \cdot l$ , где  $\varepsilon$  – молярный показатель светопоглощения (коэффициент экстинкции),  $l$  – толщина светопоглощающего слоя (в см),  $C$  – концентрация раствора (в моль/л).

### Задача №11-3

Простые вещества  $X_1$ ,  $Y_1$  и  $Z_1$  растворяются в концентрированной азотной кислоте. При реакции простого вещества  $X_1$  с концентрированной азотной кислотой образуется трехосновная кислота  $X_2$  (реакция 1). При добавлении в полученный раствор гептамолибдата аммония (реакция 2) образуется желтое вещество  $X_3$  ( $\omega(Mo) = 59,97\%$ ) с соотношением атомов молибдена и гетероатома в гетерополианионе 12:1.

При реакции простого вещества  $Y_1$  с концентрированной азотной кислотой образуется трехосновная кислота  $Y_2$  (реакция 3), ступенчатые константы диссоциации для которой равны  $K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$ . При добавлении к 196 г 10 % раствора  $Y_2$  16 г гидроксида натрия (реакция 4) и последующем выпаривании раствора образуется осадок вещества  $Y_3$  ( $\omega(Na) = 12,85\%$ ). При нагревании вещества  $Y_3$  при  $100^\circ C$  оно теряет 60,34 % массы, а при дальнейшем нагревании до  $250^\circ C$  – еще 2,51 % от массы исходного вещества, при этом образуется соединение  $Y_4$ .

При реакции простого вещества  $Z_1$  с концентрированной азотной кислотой образуется в основном газ  $Z_2$ , а параллельно – шестиосновная кислота  $Z_3$ . При осторожном нагревании вещества  $Z_3$  при  $100^\circ C$  (реакция 5) оно теряет 15,79 % массы и превращается в бинарное соединение  $Z_4$ , в котором массовые доли элементов равны. Если же прокалить  $Z_3$  в присутствии гидроксида натрия (реакция 6), то образуется бинарное соединение  $Z_5$ , в котором равны мольные доли элементов.

1. Определите формулы всех зашифрованных соединений, ответ подтвердите расчетом. Для веществ  $Z_3 - Z_5$  изобразите структурные формулы

2. Напишите уравнения реакций 1–6.

3. Определите pH 10 % раствора  $Y_2$ , а также раствора, полученного при добавлении к 196 г 10 % раствора  $Y_2$  16 г гидроксида натрия. Плотности растворов принять за 1 г/мл.

### Задача №11-4

Однажды в лабораторном шкафу Юный химик обнаружил 4 неподписанные баночки, содержимое которых было внешне очень похоже: все неизвестные вещества представляли собой белые кристаллические порошки. Юный химик решил провести эксперименты с найденными веществами. Он выяснил, что все вещества хорошо растворимы в воде, и определил реакцию среды некоторых растворов, а также добавил ко всем растворам гидроксид натрия. В следующем эксперименте Юный химик растворил по 3 г веществ №1, №2 и №4 в 20 мл воды и провел электролиз полученных растворов. Результаты всех опытов Юный химик занес в таблицу (количественные данные для веществ А и В приведены на момент, когда вся соль в растворе подверглась электролизу):



3. Определите порядок по веществу  $X$  при его кислотном гидролизе, а также константу скорости данной реакции и период полупревращения при  $50^\circ\text{C}$ .

4. Рассчитайте константу скорости кислотного гидролиза  $X$  в разбавленном водном растворе соляной кислоты при  $80^\circ\text{C}$ , его энергия активации ( $E$ ) данной реакции равна  $80 \text{ кДж/моль}$ .

Кинетическое уравнение  $n$ -го порядка ( $n \neq 1$ ):  $\frac{1}{[A]^{n-1}} = \frac{1}{[A]_0^{n-1}} + (n-1)kt$

Кинетическое уравнение 1-го порядка:  $[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$

Зависимость константы скорости ( $k$ ) от температуры:  $k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$

### 1.3. Задания Экспериментального тура

#### 1.3.1. Задание 9 класса

В шести пронумерованных бюксах (1–6) находятся вещества из следующего списка: карбонат кальция, ортофосфат кальция, хлорид аммония, карбонат аммония, нитрат свинца, тиосульфат натрия, сульфат магния, сульфат цинка, сульфат марганца. В трех пробирках обозначенных «А», «Б», «В» находятся дистиллированная вода, а также растворы хлороводородной кислоты и гидроксида натрия.

**Оборудование:** штатив с пробирками, водяная баня, фенолфталеиновая бумага.

1. Установите соответствие обозначения пробирки (А, Б и В) и его содержимого.

2. Используя имеющееся оборудование и идентифицированные растворы, определите соответствие номера бюкса и вещества, которое в нем находится.

3. Напишите все возможные уравнения реакций между веществами, которые могут находиться в бюксах и растворами в пробирках, обозначенных «А», «Б», «В».

#### 1.3.2. Задание 10 класса

Метод ацидометрического титрования пригоден для определения содержания не только сильных и слабых кислот, но и солей, образованных слабыми кислотами, а также их смесей.

В мерной колбе на 100 мл находится раствор, который получен при растворении навески смеси карбонатов калия и натрия. Определив общее содержание карбонатов в выданном растворе ацидометрическим титрованием, рассчитайте массовые доли карбоната калия и натрия в исходной смеси. Точную массу растворенной навески следует уточнить у дежурных членов жюри.

**Методика определения содержания карбонатов:**

Раствор в мерной колбе на 100 мл доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Аликвоту 10,0 мл полученного раствора переносят в коническую колбу для титрования, добавляют 2–3 капли индикатора метилового оранжевого и титруют 0,1 моль/л раствором хлороводородной кислоты до изменения окраски индикатора. Титрование повторяют до получения двух результатов, отличающихся не более чем на 0,1 мл.

**Реактивы:** 0,1 моль/л HCl, 0,1% р-р метилового оранжевого.

**Оборудование (на одного участника):** мерная колба на 100 мл, бюретка на 25 мл, пипетка Мора на 10 мл, колба для титрования (150–200 мл).

### 1.2.3. Задание 11 класса

Обратное кислотнo-основное титрование позволяет определять содержание солей, образованных слабыми кислотами и основаниями, даже если они не растворимы в воде, что является очень удобным при анализе различных смесей.

Вам выдана навеска смеси, состоящей из десятиводного карбоната натрия и карбоната кальция (точную ее массу можно утонить у дежурных членов жюри). Определив общее содержание карбонатов обратным титрованием, рассчитайте массовые доли десятиводного карбоната натрия и карбоната кальция в смеси.

**Методика определения содержания карбонатов:**

*Навеску количественно переносят в химический стакан, пипеткой приливают 20,0 мл 1,0 моль/л хлороводородной кислоты и нагревают до полного растворения солей. Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры, переносят в мерную колбу на 100 мл, ополаскивают стенки стакана дистиллированной водой, после чего содержимое мерной колбы доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Аликвоту полученного раствора объемом 10,0 мл переносят в коническую колбу для титрования, добавляют 2–3 капли индикатора метилового оранжевого и титруют 0,1 моль/л раствором гидроксида натрия до изменения окраски индикатора. Титрование повторяют до получения двух результатов, отличающихся не более чем на 0,1 мл.*

**Реактивы:** 1,0 моль/л HCl, 0,1 моль/л раствор гидроксида натрия; 0,1% р-р метилового оранжевого.

**Оборудование:** термостойкий химический стакан, мерная колба на 100 мл, бюретка на 25 мл, пипетка Мора на 20 и 10 мл, колба для титрования; промывалка с дистиллированной водой, электрическая плитка.

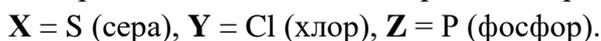
## 2. КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ ЗАДАНИЙ ВТОРОГО (ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО) ЭТАПА

### 2.1. Критерии оценивания заданий Отборочного теоретического тура

#### 2.1.1. Задания 9 класса

##### Задача №9-1

1. Исходя из описания физических и химических свойств простых веществ, несложно догадаться, что речь идет о неметаллах третьего периода ПСХЭ:



В периоде ПСХЭ радиусы атомов увеличиваются справа налево, т.е. в ряду

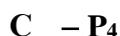


2. Сера и фосфор имеют несколько аллотропных модификаций, хлор же способен существовать лишь в виде молекулы  $\mathbf{Cl}_2$ , представляющей желто-зеленый газ **В**. Тогда можно рассчитать молярные массы простых веществ серы и фосфора.

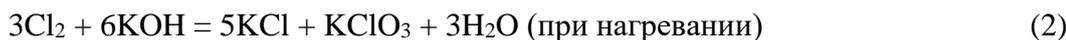
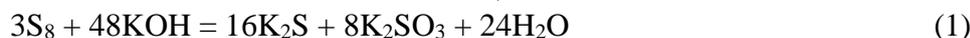
$M(\mathbf{A}) = 71 \times 3.6056 = 256$  г/моль, что соответствует ромбической сере  $\mathbf{S}_8$  – порошку лимонно-желтого цвета.

$M(\mathbf{C}) = 71 \times 1.7465 = 124$  г/моль, что соответствует белому фосфору  $\mathbf{P}_4$  – воскообразному веществу белого цвета с желтоватым отливом.

Таким образом,



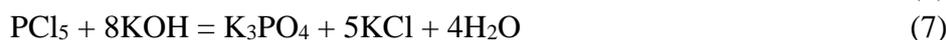
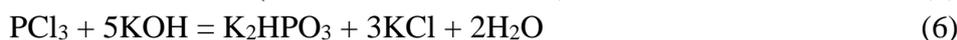
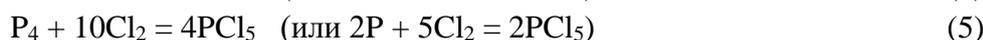
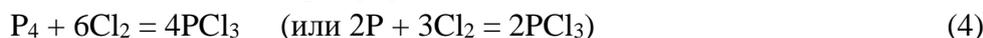
(на данном этапе задачи указание индексов для молекул всех простых веществ является обязательным)



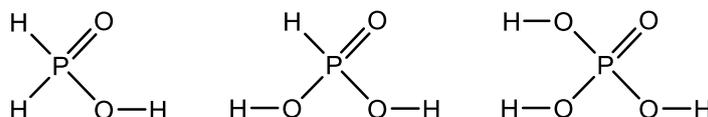
Бесцветный ядовитый газ, выделяющийся в последней реакции – фосфин  $\mathbf{PH}_3$ .

3. В реакции 3 образуется соль **фосфорноватистой кислоты  $\mathbf{H}_3\mathbf{PO}_2$**  (кислота **Д**).

При взаимодействии фосфора с хлором могут образоваться хлориды фосфора (III) и (V), которые при обработке щелочью гидролизуются с образованием солей **фосфористой ( $\mathbf{H}_3\mathbf{PO}_3$ , кислота **Е**)** и **фосфорной ( $\mathbf{H}_3\mathbf{PO}_4$ , кислота **Ф**)** кислот.



Структурные формулы кислот:



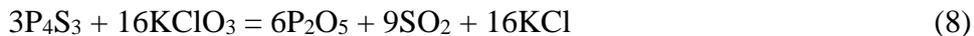
4. При взаимодействии серы с фосфором могут образоваться различные сульфиды фосфора.

Определим брутто-формулу соединения **Г** состава  $\mathbf{P}_x\mathbf{S}_y$ , воспользовавшись данными о массовой доле серы (более тяжелого элемента в сравнении с фосфором).

$$x : y = 56.36/31 : 43.64/32 = 1.818 : 1.364 = 1.333 : 1 = 4 : 3$$

Таким образом, соединение **G** – **P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>**

Продуктом *реакции 2*, используемым в производстве спичек, является бертолетова соль (хлорат калия) **KClO<sub>3</sub>**. При поджигании спички протекает реакция:



### Разбалловка

Элемент ответа	Баллы
Символы элементов <b>X, Y, Z</b> Правильный порядок увеличения радиусов	3x0,5б.=1,5б. 1б.
Формулы веществ <b>A, B, C</b> Уравнения реакций (1)–(3)	3x0,5б.=1,5б. 3x0,5б.=1,5б.
Структурные формулы кислот <b>D–F</b> Уравнения реакций (4)–(7)	3x0,5б.=1,5б. 4x0,5б.=2б.
Формула вещества <b>G</b> Уравнение реакции (8)	0,5б. 0,5б.
<b>ИТОГО</b>	<b>10 б.</b>

### Задача №9-2

Под описание простого вещества подходит сера:

A – сера, S

B – диоксид серы, SO<sub>2</sub>



При пропускании избытка сернистого ангидрида через раствор щелочи должна получаться кислая соль NaHSO<sub>3</sub> (B), что подтверждается расчетами:

$$\omega(Na) = 22,11\% \Rightarrow M(\text{соли}) = 104 \cdot x, \text{ где } x - \text{ количество катионов } Na^+.$$

Для x=1 масса остатка 81 г/моль соответствует аниону HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>



При взаимодействии кислой соли с гидроксидом натрия образуется средняя соль Г (сульфит натрия – Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>).

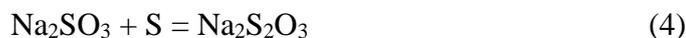


Можно предположить, что при взаимодействии сульфита натрия с серой в анион вводятся атомы серы.

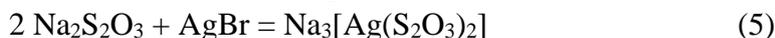
$$\omega(Na) = 29,11\% \Rightarrow M(\text{соли}) = 79 \cdot x, \text{ где } x - \text{ количество катионов } Na^+.$$

Поскольку ранее кислая соль была нейтрализована гидроксидом, то в её составе должно быть два катиона натрия, а масса должна составить 158 г/моль, где 112 г/моль приходится на кислотный остаток. Остаток, соответствующий сульфит аниону (80 г/моль) остался в составе, значит на неизвестную часть приходится ещё 32 г/моль, что соответствует введению одного атома серы в состав аниона:

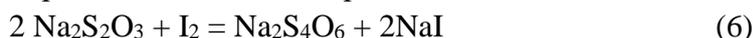
Следовательно, вещество Д – тиосульфат натрия Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Фиксирование фотопленок основано на реакции:



A количественное определение йода – на процессе:



## Разбалловка

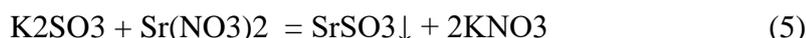
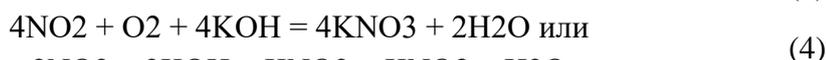
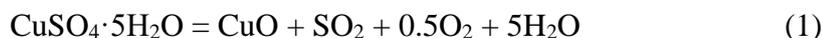
Написание формул веществ А–Д	5x0,86.=46.
Написание уравнений реакций (1)–(4), (6)	5x0,86.=46.
Написание уравнений реакции (5)	26.
ИТОГО	106.

## Задача №9-3

Из описания можно сделать вывод, что **А** – медный купорос  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , он имеет голубой цвет, при умеренном нагревании отщепляет 5 молекул воды (36% массы), при более сильном нагревании образует черный оксид  $\text{CuO}$ .

Соль **Б** – нитрат магния  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ . Магний входит в состав хлорофилла, при разложении образуется бурый оксид  $\text{NO}_2$ , который диспропорционирует в воде.

Уравнения реакций:



$$3) n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = n(\text{SO}_2) = n(\text{K}_2\text{SO}_3) = n(\text{SrSO}_3) = 12.6/168 = 0.075 \text{ моль}$$

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = n \times M = 0.075 \times 250 = \mathbf{18.75 \text{ г}}$$

$$n(\text{CuO}) = n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0.075 \text{ моль}$$

$$m(\text{CuO}) = n \times M = 0.075 \times 80 = 6 \text{ г}$$

$$m(\text{MgO}) = 8 - 6 = 2 \text{ г}$$

$$n(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = n(\text{MgO}) = m/M = 2/40 = 0.05 \text{ моль}$$

$$m(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = n \times M = 0.05 \times 148 = \mathbf{7.4 \text{ г}}$$

$$m(\text{смеси солей}) = 18.75 + 7.4 = 26.15 \text{ г}$$

$$\omega(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 18.75 / 26.15 = \mathbf{71.7\%}$$

$$\omega(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = \mathbf{28.3\%}$$

## Разбалловка

Формулы солей А и Б	ф
Уравнения реакций 1–5	5x16.=56.
Массы солей А и Б	2x16.=26.
Массовые доли солей А и Б	2x0.56.=16.
ИТОГО	106.

## Задача №9-4

1) Поскольку кислород содержится в составе сульфат-иона и воды, то можно составить следующее уравнение для нахождения количества кислорода, который входит в состав воды:

$$\omega(O) = \frac{y(O \text{ в воде}) \cdot A(O) + 12 \cdot A(O)}{y(H_2O) \cdot A(H_2O) + A(Fe_2(SO_4)_3)}$$

$$0,5979 = \frac{y(O \text{ в воде}) \cdot 16 + 12 \cdot 16}{y(H_2O) \cdot 18 + 400}$$

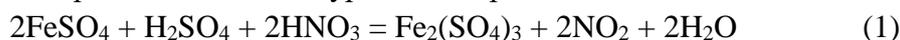
$$10,7622 \cdot y + 239,16 = y \cdot 16 + 192$$

$$5,2378 \cdot y = 47,16$$

$$y = 9$$

Таким образом необходимый кристаллогидрат имеет формулу  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$  и называется нонагидрат сульфата железа (III).

2) Железо окисляется до степени окисления +3, связываясь в сульфат избытком серной кислоты. Азотная же кислота, судя по описанию, восстанавливается до оксида азота (IV). Окисление протекает согласно уравнению реакции:



3) Раствор кипятят для испарения и разложения избытка азотной кислоты. Разложение протекает по реакции:



$$M(FeSO_4 \cdot 7H_2O) = 278 \frac{\Gamma}{\text{моль}}; M(Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O) = 562 \frac{\Gamma}{\text{моль}}$$

4) В реакционную систему было введено:

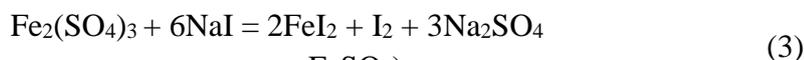
$$\frac{85}{278} = 0,306 \text{ моль } FeSO_4 \cdot 7H_2O;$$

$$\frac{10 \cdot 1,84 \cdot 0,96}{98} = 0,180 \text{ моль } H_2SO_4;$$

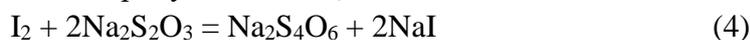
$$\frac{100 \cdot 1,35 \cdot 0,63}{63} = 1,35 \text{ моль } HNO_3$$

Из стехиометрии видно, что лимитирующим реагентом является сульфат железа (II), поэтому при расчете выхода следует ориентироваться на него, и в теории можно было получить  $\frac{0,306}{2} = 0,153$  моль нонагидрата сульфата железа (III). Реально образовалось  $\frac{71,5}{562} = 0,127$  моль целевого продукта. Следовательно, практический выход процесса равен  $0,127/0,153=0,83$  или **83%**.

5) В ходе анализа протекают следующие реакции:



(допустимо написание в продуктах  $FeSO_4$ )



По условию, на титрование ушло тиосульфата:

$$n(Na_2S_2O_3) = C \times V = 0,5 \times 0,012 = 0,006 \text{ моль}$$

Поскольку  $n(Na_2S_2O_3) = 2n(I_2)$ , а  $n(I_2) = 0,5n(Fe^{3+})$ , то  $n(Na_2S_2O_3) = n(Fe^{3+})$ .

Тогда,  $C(Fe^{3+}) = n/V = 0,006/0,01 = 0,6 \text{ моль/л}$

#### Разбалловка

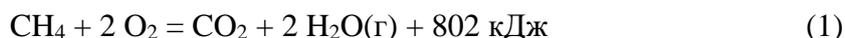
Расчет количества воды в кристаллогидрате, полное название кристаллогидрата	2x16.=26.
Написание уравнения реакции (1)	16.
Написание уравнения реакции (2),	2x16.=26.

краткое пояснение необходимости кипячения	
Расчет практического выхода соли	26.
Уравнения реакций (3) и (4)	2x16.=26.
Расчет концентрации Fe <sup>3+</sup>	16.
ИТОГО	106.

### Задача №9-5

1. 2,0 л идеального газа при нормальных условиях содержат  $\frac{2,0}{22,4} = 0,0893$  моль молекул.

Значит, при сгорании 1 моль метана выделится  $\frac{71,6}{0,0893} = 802$  кДж теплоты, а в случае такого же количества водорода –  $\frac{25,6}{0,0893} = 242$  кДж. Термохимические уравнения выглядят следующим образом:



2. При термоллизе метан разлагается на простые вещества:



Взяли  $\frac{110}{22,4} = 4,91$  моль метана. Пусть разложилось  $x$  моль углеводорода с образованием  $2 \cdot x$  водорода, тогда осталось  $(4,91 - x)$  моль CH<sub>4</sub>.

Углерод в виде сажи осядет на стенках сосуда, а в газовой фазе останутся лишь водород и метан. Поскольку сожгли половину образовавшейся смеси, тепловой баланс запишется в виде:

$$1772 = \frac{1}{2} \cdot (242 \cdot 2 \cdot x + 802 \cdot (4,91 - x)),$$

Откуда  $x = n(\text{CH}_4)_{\text{разл}} = 1,24$  моль.

$M(\text{H}_2) = 2$  г/моль,  $M(\text{CH}_4) = 16$  г/моль, тогда

$$\omega(\text{H}_2) = \frac{2 \cdot 2 \cdot 1,24}{2 \cdot 2 \cdot 1,24 + 16 \cdot (4,91 - 1,24)} = 0,0779 \text{ или } 7,79\%.$$

Из уравнения  $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 802$  кДж согласно следствию закона Гесса

$$Q = 2Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) + Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) - Q_{\text{обр}}(\text{CH}_4)$$

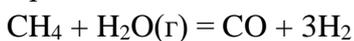
Из уравнения  $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 242$  кДж следует, что

$Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) = 242$  кДж/моль, поэтому получим уравнение

$$802 = 2 \times 242 + 393 - Q_{\text{обр}}(\text{CH}_4), \text{ откуда}$$

$$Q_{\text{обр}}(\text{CH}_4) = 75 \text{ кДж/моль}$$

Уравнение каталитической конверсии метана:



Из предыдущих пунктов решения нам известны теплоты образования метана и водяного пара, следовательно, теплота образования угарного газа  $Q_{\text{обр}}(\text{CO}) = 110$  кДж/моль.

По следствию из закона Гесса тепловой эффект конверсии:

$$Q = Q_{\text{обр}}(\text{CO}) - Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) - Q_{\text{обр}}(\text{CH}_4) = 110 - 242 - 75 = -207 \text{ кДж}$$

### Разбалловка

Написание термохимических уравнений 1,2	2x16.=26.
Количество моль разложившегося метана	26.
Массовая доля водорода в газовой смеси	16.
Теплота образования метана	26.

Уравнение реакции конверсии метана	16.
Тепловой эффект реакции конверсии	26.
ИТОГО	106.

## 2.1.2. Задания 10 класса

## Задача №10-1

1. Исходя из описания физических и химических свойств простых веществ, несложно догадаться, что речь идет о неметаллах третьего периода ПСХЭ:

**X** = S (сера), **Y** = Cl (хлор), **Z** = P (фосфор).

В периоде ПСХЭ радиусы атомов увеличиваются справа налево, т.е. в ряду

**Cl** → **S** → **P**.

2. Сера и фосфор имеют несколько аллотропных модификаций, хлор же способен существовать лишь в виде молекулы **Cl<sub>2</sub>**, представляющей желто-зеленый газ **B**. Тогда можно рассчитать молярные массы простых веществ серы и фосфора.

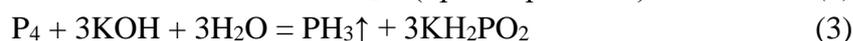
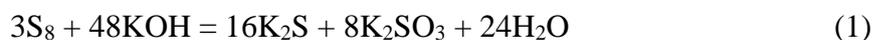
$M(A) = 71 \times 3.6056 = 256$  г/моль, что соответствует ромбической сере **S<sub>8</sub>** – порошку лимонно-желтого цвета.

$M(C) = 71 \times 1.7465 = 124$  г/моль, что соответствует белому фосфору **P<sub>4</sub>** – воскообразному веществу белого цвета с желтоватым отливом.

Таким образом,

**A**            – **S<sub>8</sub>**  
**B**            – **Cl<sub>2</sub>**  
**C**            – **P<sub>4</sub>**

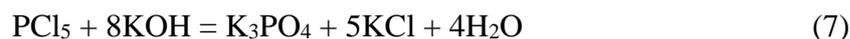
(на данном этапе задачи указание индексов для молекул всех простых веществ является обязательным)



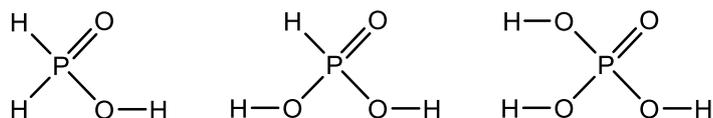
Бесцветный ядовитый газ, выделяющийся в последней реакции – фосфин **PH<sub>3</sub>**.

3. В реакции 3 образуется соль **фосфорноватистой кислоты H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>** (кислота **D**).

При взаимодействии фосфора с хлором могут образоваться хлориды фосфора (III) и (V), которые при обработке щелочью гидролизуются с образованием солей **фосфористой (H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>, кислота E)** и **фосфорной (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, кислота F)** кислот.



Структурные формулы кислот:



4. При взаимодействии серы с фосфором могут образоваться различные сульфиды фосфора. Определим брутто-формулу соединения **G** состава **P<sub>x</sub>S<sub>y</sub>**, воспользовавшись данными о массовой доле серы (более тяжелого элемента в сравнении с фосфором).

$$x : y = 56.36/31 : 43.64/32 = 1.818 : 1.364 = 1.333 : 1 = 4 : 3$$

Таким образом, соединение **G** – **P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>**

Продуктом реакции 2, используемым в производстве спичек, является бертолетова соль (хлорат калия) **KClO<sub>3</sub>**. При поджигании спички протекает реакция:



### Разбалловка

Элемент ответа	Баллы
Символы элементов <b>X, Y, Z</b>	3x0,5б.=1,5б.
Правильный порядок увеличения радиусов	1б.
Формулы веществ <b>A, B, C</b>	3x0,5б.=1,5б.
Уравнения реакций (1)–(3)	3x0,5б.=1,5б.
Структурные формулы кислот <b>D–F</b>	3x0,5б.=1,5б.
Уравнения реакций (4)–(7)	4x0,5б.=2б.
Формула вещества <b>G</b>	0,5б.
Уравнение реакции (8)	0,5б.
<b>ИТОГО</b>	<b>10б.</b>

### Задача №10-2

1. Молярная масса газа В составляет  $\frac{16,00x}{0,5712} = 28,00 \cdot x$  г/моль, где  $x$  – число атомов кислорода в молекуле. Учитывая токсичность вещества и его способность количественно реагировать с **I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**, делаем вывод, что В – **CO**.

В таком случае, **B** – **C** (углерод), и протекала реакция восстановления кислородсодержащего минерала.

Выделение газа с неприятным запахом указывает на то, что **Г** – сульфид. Тогда вероятно, что вещество **A** – сульфат. Если степень окисления металла в процессе оставалась постоянной, то

$$1,38 = \frac{M(M_2(SO_4)_a)}{M(M_2S_a)} = \frac{2 \cdot M + 96 \cdot a}{2 \cdot M + 32 \cdot a}, \text{ откуда } M(M) = 68 \cdot a \text{ (г/моль)}$$

При  $a = 2$  подходящим элементом является барий.

Минерал **A** в таком случае является сульфат бария **BaSO<sub>4</sub>**.

Таким образом, **X** – барий, **A** – барит (тяжелый шпат) **BaSO<sub>4</sub>**.

2. Буквами зашифрованы следующие вещества:

**B** – углерод **C**;

**B** – **CO**;

**Г** – **BaS**;

**D** – **H<sub>2</sub>S**;

**E** – **Ba(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>**.

3. Уравнения реакций:



4. При прокаливании ацетата бария протекает его разложение с образованием твердого продукта и отгонкой газообразных в условиях опыта веществ.

$M(Ba(CH_3COO)_2) = 255$  г/моль

Из уменьшения массы следует, что  $M(\text{Ж}) = 255 \cdot (1 - 0,2274) \cdot x = 197 \cdot x$  г/моль, где  $x$  – число атомов бария в формульной единице.

Массе 197 г/моль подходит карбонат бария, соответственно он является веществом Ж, а побочным продуктом реакции является ацетон.

Итак, Ж –  $\text{BaCO}_3$

Уравнение реакции:

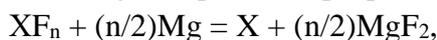


### Разбалловка

1	Металл <b>X</b> Формула и тривиальное название минерала <b>A</b>	16. 16.+0,56.=1,56.
2	Формулы веществ <b>Б–Е</b> ,	5x0,56.=2,56.
3	Уравнения реакций <b>1–3</b>	3x16.=36.
4	Формула вещества <b>Ж</b> (без расчетов – 0 б) Уравнение реакции	16. 16.
	<b>ИТОГО</b>	106.

### Задача №10-3

1. Начнем с определения элемента X. Для получения простого вещества, образованного X, используется реакция фторида с магнием



где  $n$  – валентность элемента X.

По уравнению реакции

$$\frac{m(\text{XF}_n)}{M(\text{XF}_n)} = \frac{n}{2} \cdot \frac{m(\text{Mg})}{A(\text{Mg})} \Rightarrow M(\text{XF}_n) = \frac{2m(\text{XF}_n) \cdot A(\text{Mg})}{n \cdot m(\text{Mg})} = \frac{2 \cdot 2,35 \cdot 24}{1,2n} = \frac{94}{n}$$

При  $n = 1$ ,  $M(\text{XF}) = 94$  г/моль,  $A(\text{X}) = 75$ , мышьяк

При  $n = 2$ ,  $M(\text{XF}_2) = 47$  г/моль,  $A(\text{X}) = 9$ , бериллий

При  $n = 3$ ,  $M(\text{XF}_3) = 31,3$  г/моль, такого фторида не существует.

Таким образом, X – бериллий, так как соединения  $\text{AsF}$  не существует.

2. Определим минерал Y. Представим его формулу в виде  $(\text{BeO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y(\text{SiO}_2)_z$ , тогда:

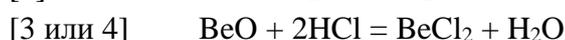
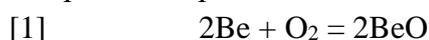
$$x : y : z = \frac{14}{25} : \frac{19}{102} : \frac{67}{60} = 0,56 : 0,186 : 1,117 = 3 : 1 : 6.$$

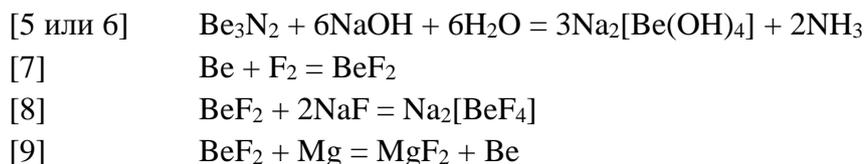
То есть формула минерала  $(\text{BeO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)_1(\text{SiO}_2)_6$  или  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  – это минерал берилл, который используется для промышленного получения бериллия и его солей, а также в ювелирном деле в качестве драгоценных камней (изумруд – берилл с примесями железа, хрома и ванадия; аквамарин – берилл с примесью железа).

3. Формулы веществ:



3. Уравнения реакций:





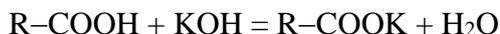
#### Разбалловка

Определение элемента X с расчетом (без расчета: 0,5 б)	1,5б.
Формула минерала Y	0,5б.
Название минерала Y	0,5б.
Применение минерала Y	0,5б.
Формулы веществ X <sub>1</sub> – X <sub>5</sub>	5x0,5б.=2,5б.
Уравнения реакций 1–9	9x0,5б.=4,5б.
ИТОГО	10б.

#### Задача №10-4

1. Представим жидкий углеводород Г как C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, для него  $\omega(\text{H}) = y / (12x + y) = 0.0769$ , откуда  $x = y$ , что соответствует простейшей формуле CH. Учитывая, что Г вступает в реакцию бромирования в присутствии катализатора, можно сделать вывод, что Г – бензол C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

Если при окислении А образовалась одноосновная кислота, то она будет вступать в реакцию нейтрализации по уравнению:



$$n(\text{KOH}) = V(p-pa) \times \omega(\text{KOH}) / M(\text{KOH}) = 11.2 \times 0.05 / 56 = 0.01 \text{ моль}$$

$$\text{Тогда } n(\text{R-COOH}) = n(\text{KOH}) = 0.01 \text{ моль}$$

$$M(\text{R-COOH}) = 1.22 / 0.01 = 122 \text{ г/моль}$$

$M(\text{R}) = 122 - M(\text{COOH}) = 122 - 45 = 77 \text{ г/моль}$ , что соответствует R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> и подтверждает ранее сделанные выводы о веществе Г.

Таким образом, Б – бензойная кислота C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH, а В – бензоат калия C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOK, при сплавлении которого с твердым KOH происходит декарбоксилирование с образованием бензола.

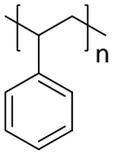
Бромирование бензола в присутствии катализатора приводит к образованию Д – бромбензола C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br, взаимодействие которого с бромэтаном в присутствии натрия дает Е – этилбензол C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Бромирование этилбензола при облучении идет по боковой цепи с образованием вещества Ж – 1-бром-1-фенилэтана C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CHBrCH<sub>3</sub>, дегидрогалогенирование которого спиртовым раствором щелочи приводит к образованию двойной связи и образованию вещества А – стирола C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH=CH<sub>2</sub>.

Тогда полимер Х, из которого изготовлены корпуса ручек – полистирол.

Таким образом,

Х – полистирол



**А** – стирол  $C_6H_5-CH=CH_2$

**Б** – бензойная кислота  $C_6H_5COOH$

**В** – бензоат калия  $C_6H_5COOK$

**Г** – бензол  $C_6H_6$

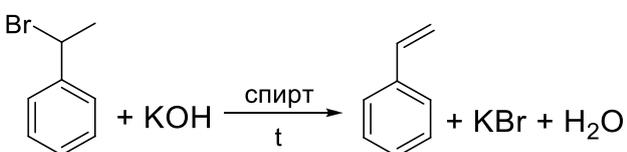
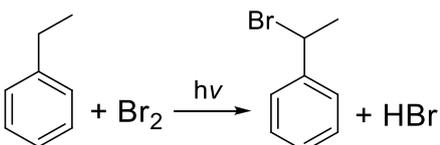
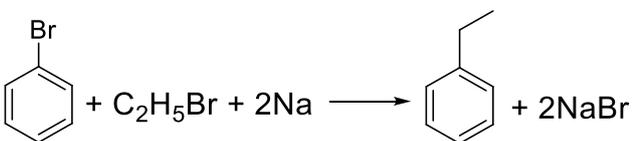
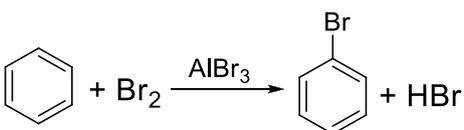
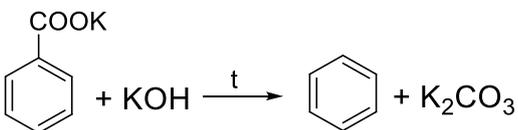
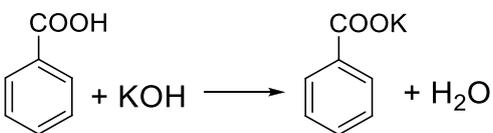
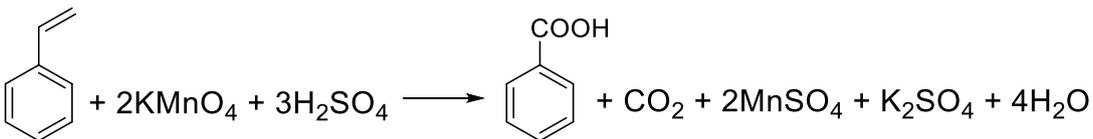
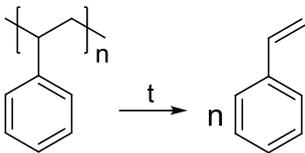
**Д** – бромбензол  $C_6H_5Br$

**Е** – этилбензол  $C_6H_5-C_2H_5$

**Ж** – 1-бром-1-фенилэтан  $C_6H_5-CHBrCH_3$

(названия приводить необязательно)

2. Уравнения реакций:



(поскольку в реакциях не затрагивается бензольное кольцо, допускается вместо рисования кольца писать  $C_6H_5$ )

3. По условию требуется получить

$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 61 / 122 = 0.5 \text{ моль}$$

Исходя из приведенного выше уравнения реакции,

$$n(\text{стирола}) = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 0.5 \text{ моль}$$

$m(\text{стирола}) = 0.5 \times 104 = 52 \text{ г}$ , следовательно, требуется деполимеризовать такую же массу полистирола.

Для этого потребуется корпусов ручек

$$N(\text{ручек}) = 52 / 5.2 = \mathbf{10 \text{ штук}}$$

#### Разбалловка

Структурные формулы веществ X и A – Ж	8×0,5б.=4б.
Уравнения реакций (1)–(8)	8×0,5б.=4б.
Расчет количества ручек	2б.
ИТОГО	10 б.

#### Задача №10-5

1. Обозначим формулу углеводорода X как  $\text{C}_x\text{H}_y$ . Тогда схема сгорания будет иметь вид:  $\text{C}_x\text{H}_y \rightarrow x\text{CO}_2 + y/2\text{H}_2\text{O}$

При температуре  $68.25^\circ\text{C}$  ( $341.25\text{K}$ ) молярный объем газа будет равен

$$V_m = 22.4 \times 341.25 / 273 = 28 \text{ л/моль}$$

$$n(\text{CO}_2) = V / V_m = 8.4 / 28 = 0.3 \text{ моль}, \quad n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = 0.3 \text{ моль}$$

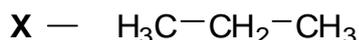
$$n(\text{H}_2\text{O}) = m / M = 7.2 / 18 = 0.4 \text{ моль}, \quad n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}) = 0.8 \text{ моль}$$

$$x : y = n(\text{C}) : n(\text{H}) = 0.3 : 0.8 = 3 : 8$$

Получаем, что углеводород X –  $\text{C}_3\text{H}_8$

Тогда, вещество Y – пропен  $\text{C}_3\text{H}_6$

Структурные формулы веществ X и Y:



Уравнение реакции дегидрирования:



2. Исходное количество пропана  $n = 4.4/44 = 0.1 \text{ моль}$

При  $200^\circ\text{C}$  ( $473\text{K}$ ):  $n(\text{C}_3\text{H}_8) = \mathbf{0.08 \text{ моль}}$ ,  $n(\text{C}_3\text{H}_6) = n(\text{H}_2) = \mathbf{0.02 \text{ моль}}$

$$p(\text{C}_3\text{H}_8) = nRT/V = 0.08 \times 8.31 \times 473 / 1 = 314.5 \text{ кПа} = \mathbf{3.145 \text{ бар}}$$

$$p(\text{C}_3\text{H}_6) = p(\text{H}_2) = 0.02 \times 8.31 \times 473 = 78.6 \text{ кПа} = \mathbf{0.786 \text{ бар}}$$

При  $300^\circ\text{C}$  ( $573\text{K}$ ):  $n(\text{C}_3\text{H}_8) = 0.01 \text{ моль}$ ,  $n(\text{C}_3\text{H}_6) = n(\text{H}_2) = \mathbf{0.09 \text{ моль}}$

$$p(\text{C}_3\text{H}_8) = nRT/V = 0.01 \times 8.31 \times 573 = 47.62 \text{ кПа} = \mathbf{0.476 \text{ бар}}$$

$$p(\text{C}_3\text{H}_6) = p(\text{H}_2) = 0.09 \times 8.31 \times 573 = 428.55 \text{ кПа} = \mathbf{4.286 \text{ бар}}$$

$$3. K_{p(473)} = 0.786 \times 0.786 / 3.145 = \mathbf{0.196}$$

$$K_{p(573)} = 4.286 \times 4.286 / 0.476 = \mathbf{38.59}$$

4. Изменение энтальпии реакции можно найти по формуле:

$$\Delta H = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln(K_2/K_1)}{T_2 - T_1}$$

$$\Delta H = \frac{8.314 \cdot 473 \cdot 573 \cdot \ln(38.59/0.196)}{100} = 119035 \text{ Дж/моль} = \mathbf{119.035 \text{ кДж/моль}}$$

5. Из соотношения  $\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$  получим:

$$\Delta_r S = (\Delta_r H - \Delta_r G) / T$$

$$\text{При } T = 473 \text{ К } \Delta_r G = -RT \ln K_p = -8.31 \cdot 473 \ln(0.196) = 6405.5 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta_r S = (119035 - 6405.5) / 473 = \mathbf{238.1 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}}$$

### Разбалловка

Брутто-формула X	0,5б.
Структурные формулы веществ X и Y	2x0,5б.=1б.
Уравнение реакции дегидрирования X	0,5б.
Состав равновесной смеси (моль) при 200°C	1б.
Состав равновесной смеси (моль) при 300°C	1б.
Парциальные давления всех компонентов (бар) при 200°C	1б.
Парциальные давления всех компонентов (бар) при 300°C	1б.
Константы равновесия $K_p$ реакции дегидрирования	2x1б.=2б.
Тепловой эффект реакции дегидрирования ( $\Delta_r H$ )	1б.
Изменение энтропии реакции дегидрирования	1б.
<b>ИТОГО</b>	<b>10 б.</b>

### 2.1.3. Задания 11 класса

#### Задача №11-1

1. Кратчайшее расстояние соответствует половине телесной диагонали куба, следовательно, объем элементарной ячейки равен  $(2r/\sqrt{3})^3 \approx 31.18 \text{ \AA}^3$ .

$\rho = \frac{1.66 \cdot M \cdot z}{V}$ , где  $\rho$  – плотность кристаллического вещества, г/см<sup>3</sup>; M – молярная масса вещества, г/моль; Z – число формульных единиц, содержащихся в одной элементарной ячейке; V – объем элементарной ячейки,  $\text{\AA}^3$ .

Для ОЦК Z = 2, следовательно, M ≈ 95.9. M = Mo.

Описание структуры оксида говорит о том, каждый атом Mo связан с 6 атомами кислорода, причем каждый кислород “принадлежит” атому Mo на 1/2. A = MoO<sub>3</sub>.

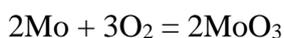
Присутствие только тетраэдрических ионов в структуре B – указание на то, что B = (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.

Изменение степени окисления Mo в условиях описанной реакции не происходит.

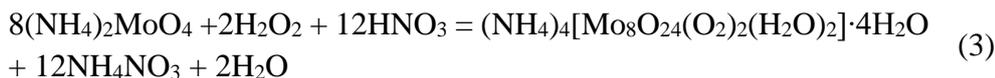
Из рисунка видно, что состав аниона можно выразить формулой [Mo<sub>8</sub>O<sub>24</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup>.

Очевидно, что противоионами могут быть только катионы аммония. По данным о структуре можно определить M(C) = 1396 г/моль, что соответствует формуле (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[Mo<sub>8</sub>O<sub>24</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O

2.



(1)

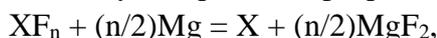


### Разбалловка

Установление металла <b>М</b> , вещества <b>С</b>	2x26.=46.
Установление формул веществ <b>А</b> и <b>В</b> , лиганда	3x16.=36.
Написание уравнений реакций (1), (2) Написание уравнений реакций (3) (без уравнивания – 1 балл, схема без участия азотной кислоты – 0 баллов)	2x0,56.=16. 26.
ИТОГО	10 б.

### Задача №11-2

1. Начнем с определения элемента X. Для получения простого вещества, образованного X, используется реакция фторида с магнием



где n – валентность элемента X.

По уравнению реакции

$$\frac{m(\text{XF}_n)}{M(\text{XF}_n)} = \frac{n}{2} \cdot \frac{m(\text{Mg})}{A(\text{Mg})} \Rightarrow M(\text{XF}_n) = \frac{2m(\text{XF}_n) \cdot A(\text{Mg})}{n \cdot m(\text{Mg})} = \frac{2 \cdot 2,35 \cdot 24}{1,2n} = \frac{94}{n}$$

При n = 1, M(XF) = 94 г/моль, A(X) = 75, мышьяк

При n = 2, M(XF<sub>2</sub>) = 47 г/моль, A(X) = 9, бериллий

При n = 3, M(XF<sub>3</sub>) = 31,3 г/моль, такого фторида не существует.

Таким образом, X – бериллий, так как соединения AsF не существует.

2. Определим минерал Y. Представим его формулу в виде (BeO)<sub>x</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>y</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>z</sub>, тогда:

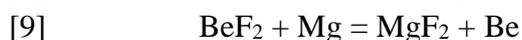
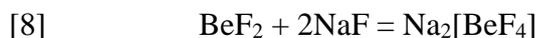
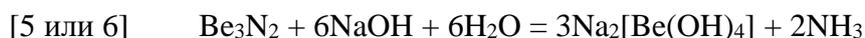
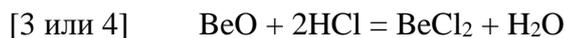
$$x : y : z = \frac{14}{25} : \frac{19}{102} : \frac{67}{60} = 0,56 : 0,186 : 1,117 = 3 : 1 : 6.$$

То есть формула минерала (BeO)<sub>3</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>6</sub> или Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub> – это минерал берилл, который используется для промышленного получения бериллия и его солей, а также в ювелирном деле в качестве драгоценных камней (изумруд – берилл с примесями железа, хрома и ванадия; аквамарин – берилл с примесью железа).

3. Формулы веществ:



3. Уравнения реакций:



## Разбалловка

Определение элемента X с расчетом (без расчета: 0,5 б)	1,5б.
Формула минерала Y	0,5б.
Название минерала Y	0,5б.
Применение минерала Y	0,5б.
Формулы веществ X <sub>1</sub> – X <sub>5</sub>	5x0,5б.=2,5б.
Уравнения реакций 1–9	9x0,5б.=4,5б.
ИТОГО	10б.

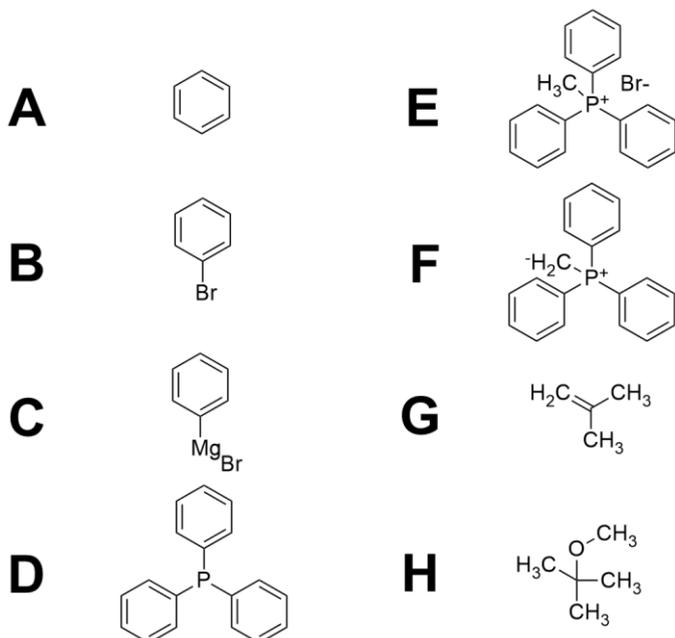
## Задача №11-3

1. Определим вещество А по массовым долям. На углерод приходится 92,26%, оставшимся элементом, вероятно, является водород из-за малой массовой доли.

	Углерод	Водород
Массовая доля, %	92,26	7,74
Мольная доля	7,68	7,74
Соотношение	1	1

Поскольку соотношение элементов равно 1:1, то можно подумать на ацетилен или иные ненасыщенные углеводороды. Однако в случае ненасыщенных связей не требуется наличие каких-либо катализаторов, а в условии протекания реакции указано присутствие бромида железа (3). Значит, исходное вещество является ароматическим и это бензол состава C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

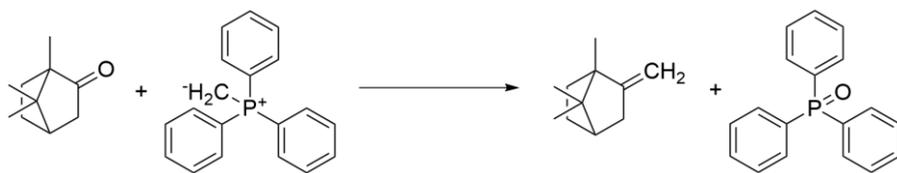
В таком случае вещества А–Н имеют следующие формулы:



Для структуры С возможно представление в виде катиона и аниона. Для структуры F возможно представление в виде незаряженной частицы с пятивалентным атомом фосфора.

2. Вместо гидрида натрия можно использовать какое-либо иное сильное основание, например, алкиллитиевые производные (RLi), реактивы Гриньяра (RMgX), амиды (R<sub>2</sub>NNa), алкоголяты (RONa).

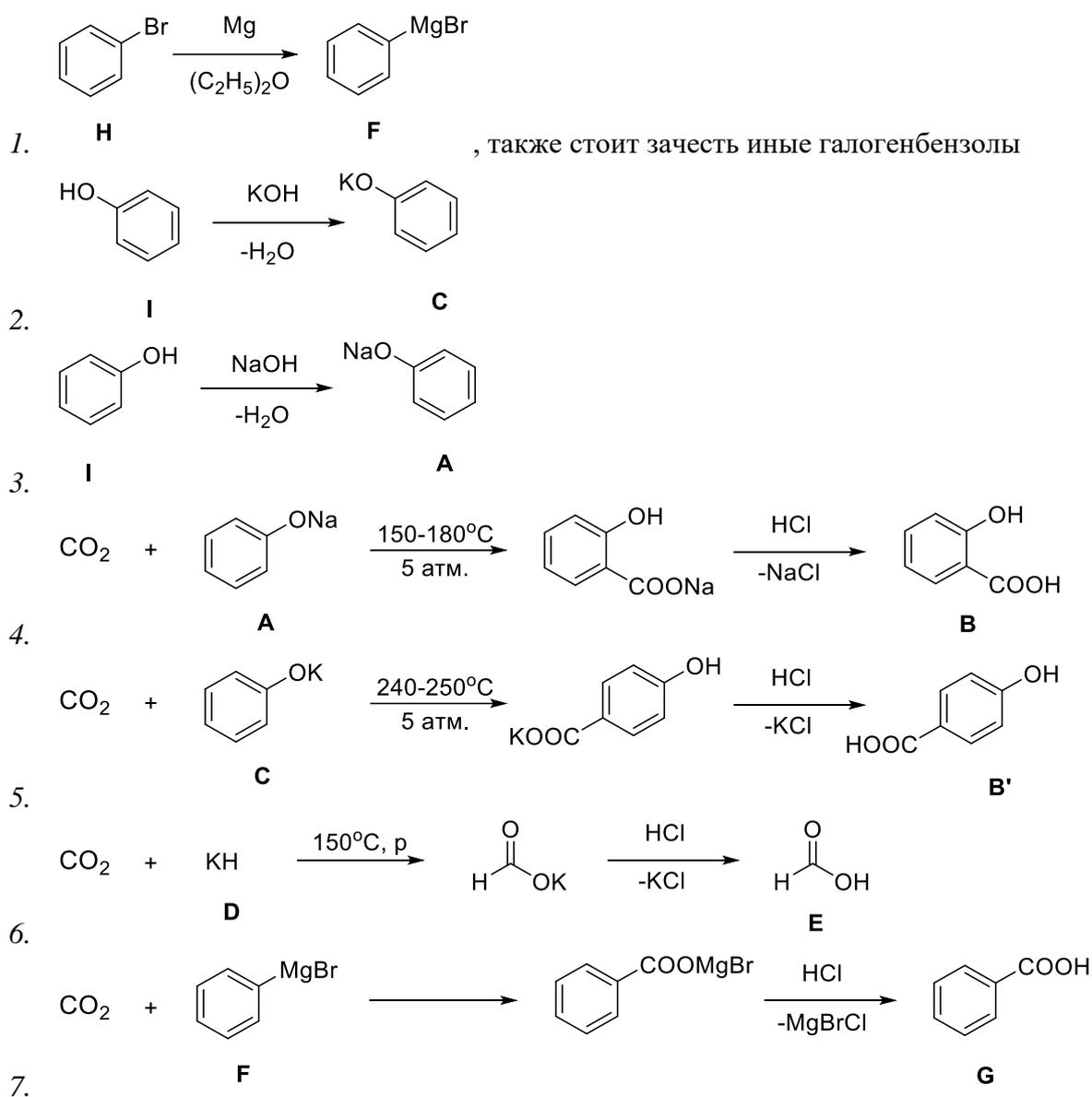
3. Уравнение реакции камфоры с реагентом Виттига:



## Разбалловка

Изображение структур веществ А–Н	8x16.=86.
Два примера оснований для превращения вещества Е в F	2x0,56.=16.
Уравнение реакции превращения камфоры под действием реагента F	16.
ИТОГО	106.

## Задача №11-4



## Разбалловка

Уравнение реакции (1)	16.
Уравнения реакций (2), (3)	2x0,56.=16.
Уравнения реакций (4)–(7) (Полный балл ставят и за двухстадийную схему синтеза с указанием побочных соединений, например: $\text{CO}_2 \xrightarrow[\text{-KCl}]{\begin{array}{l} 1. +\text{KH} (150^\circ\text{C}, \text{p}) \\ 2. \text{HCl} \end{array}} \text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ <p style="text-align: center;">E</p>	4x26.=86.
ИТОГО	106.

## Задача №11-5

1) X –  $\text{COCl}_2$  – фосген или хлорокись углерода

Y –  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  – пентакарбонил железа

Фосген ранее (в Первую мировую войну) применялся как боевое отравляющее вещество.

2)  $5\text{CO} + \text{Fe} = \text{Fe}(\text{CO})_5$

$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$

3)

$$V = \Delta c / \Delta t \Rightarrow \Delta c = V \cdot \Delta t = 2.5 \cdot 10^{-3} \cdot 5 = 12.5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = 12.5 \text{ моль/м}^3$$

Изначально  $[\text{COCl}_2] = 0 \Rightarrow \Delta c = [\text{COCl}_2]$  после 5 мин

По уравнению Менделеева-Клапейрона  $pV = nRT \Rightarrow p = RTn/V$

$$p(\text{COCl}_2) = \Delta c RT = 12.5 \cdot 8.314 \cdot 403 = 4.2 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

Пусть  $p_0$  – исходное давление, то  $p(\text{Cl}_2) = 0.5p_0$



Общее давление в сосуде после реакции

$$2p_{\text{атм}} = p_0 - p(\text{COCl}_2)$$

$$2 \cdot 10^5 = p_0 - 4.2 \cdot 10^4 \Rightarrow p_0 = 2.4 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

$$p(\text{Cl}_2) = 1/2 p_0 = \mathbf{1.2 \cdot 10^5 \text{ Па}}$$

$$C(\text{Cl}_2) = p/RT = \mathbf{0.0358 \text{ моль/л}}$$

4)  $\text{COCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$

$\text{COCl}_2 + 4\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{COCl}_2 + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

## Разбалловка

Формулы X и Y	1+1=26.
Применение фосгена	0,56.
Уравнения реакций	1+1=26.
Давление хлора	1,56.
Концентрация хлора	16.
Уравнения реакций	1x36.=36.
ИТОГО	106.

## 2.2. Критерии оценивания заданий Теоретического тура

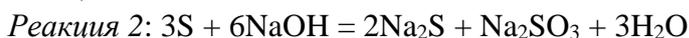
### 2.2.1. Задания 9 класса

#### Задача №9-1

**1. Порошок А – хромат калия  $K_2CrO_4$ .** Наличие в составе ионов калия подтверждает окраска пламени в фиолетовый цвет; наличие хромат-ионов – их переход в дихромат-ионы в кислой среде, за счет чего раствор становится оранжевым.

Порошок **Б – сера S** (или  $S_8$ ). Она не смачивается водой, но диспропорционирует в щелочах с образованием сульфида и сульфита, которые при обработке кислотой выделяют неприятно пахнущие сероводород (газ **Y**) и сернистый газ (газ **X**), соответственно.

**2. Уравнения реакций:**



**3. Газы X и Y можно легко установить по их физическим свойствам: газ X – оксид серы (IV)  $SO_2$ , а газ Y – сероводород  $H_2S$ .**

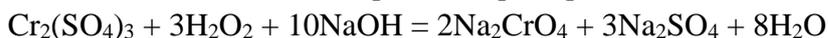
Средняя молярная масса газовой смеси:  $M_{cp} = 22 \times 2 = 44$

Тогда  $44 = 64x + 34(1-x)$ , где  $x$  – мольная доля сернистого газа в смеси

Решая уравнение, получаем  $x = 0.3333$ .

Таким образом,  $\chi(SO_2) = 33.33\%$ ,  $\chi(H_2S) = 66.67\%$ , что соответствует стехиометрии реакции 2.

**4. Чтобы перевести соль хрома (III) в хромат, на нее необходимо подействовать каким-либо окислителем в щелочной среде, например:**



**5. Количества взаимодействующих веществ:**

$$n(S) = 9.6/32 = 0.3 \text{ моль} \quad n(NaOH) = 50 \times 1.43 \times 0.4/40 = 0.715 \text{ моль}$$

Гидроксид натрия взят в недостатке, согласно уравнению реакции 2, в реакцию с серой вступит:

$$n(NaOH)_{вступ} = 2n(S) = 0.6 \text{ моль, тогда } n(NaOH)_{ост} = 0.715 - 0.6 = 0.115 \text{ моль}$$

В результате реакции образуются:

$$n(Na_2S) = 2n(S)/3 = 0.2 \text{ моль} \quad n(Na_2SO_3) = n(S)/3 = 0.1 \text{ моль}$$

Таким образом, после окончания реакции:

$$m(p\text{-ра}) = m(S) + m(p\text{-ра } NaOH) = 9.6 + 50 \times 1.43 = 81.1 \text{ г}$$

$$m(NaOH) = 0.115 \times 40 = 4.6 \text{ г}; \quad \omega(NaOH) = 4.6/81.1 = 0.0567 \text{ (5.67\%)}$$

$$m(Na_2S) = 0.2 \times 78 = 15.6 \text{ г}; \quad \omega(Na_2S) = 15.6/81.1 = 0.1924 \text{ (19.24\%)}$$

$$m(Na_2SO_3) = 0.1 \times 126 = 12.6 \text{ г}; \quad \omega(Na_2SO_3) = 12.6/81.1 = 0.1554 \text{ (15.54\%)}$$

$$\omega(H_2O) = 59.55\%$$

## Разбалловка

Элемент ответа	Баллы
Вещества А и Б (с аргументами)	1×2 = 2 б.
Уравнения реакций	0.5×7 = 3.5 б.
Газы X и Y	0.5×2 = 1 б.
Мольные доли газов в смеси	0.5×2 = 1 б.
Уравнение реакции:	0.5 б.
Массовые доли веществ в растворе	0.5×4 = 2 б.
ИТОГО	10 б.

## Задача №9-2

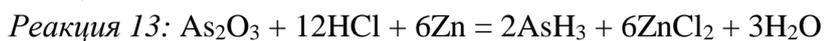
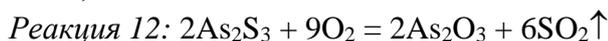
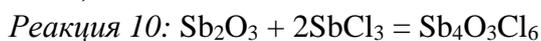
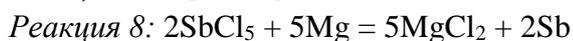
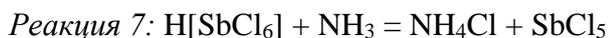
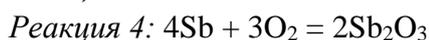
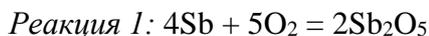
1. По описанию происхождения названий X и Y можно догадаться, что X – это сурьма Sb, а Y – мышьяк As. Свои предположения можно подтвердить расчетом состава сульфидного минерала Z –  $X_nS_m$ :

$$\omega(Z) = M(S) \times m / \omega(S) = 32m / 0.2824 = 113.314m$$

Далее перебором можно определить, что при  $m = 3$   $M(Z) = 340$  г/моль, и если  $n = 2$ , то  $M(X) = 122$  г/моль, что соответствует сурьме. Тогда минерал Z –  $Sb_2S_3$  (сурьмяный блеск).

Одно из названий сурьмы – **антимониум** означает «против монахов», что, по всей видимости, и объясняет существование легенды. Несмотря на то, что в русском языке используют название «сурьма», соли сурьмы часто называют антимонатами.

2. Уравнения реакций, приведенных на схеме:



Таким образом, вещества, зашифрованные на схеме:

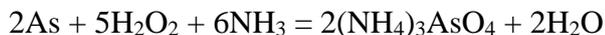


$Sb_2O_3 \times 2SbCl_3$  (состав можно подтвердить по приведенным массовым долям сурьмы и кислорода), H –  $As_2O_3$ , I –  $AsH_3$ , J –  $As_2S_3$ . Арсин  $AsH_3$  и стибин  $SbH_3$  – газы, имеющие неприятный чесночный запах.

3. Способ обнаружения мышьяка был предложен Джеймсом Маршем, поэтому его принято называть **пробой Марша**. Суть пробы сводится к восстановлению оксида мышьяка (III)

(«белого мышьяка») сильным восстановителем – водородом в момент выделения – до арсина. Выделяющийся газообразный арсин затем пропускают через раскаленную стеклянную трубку, где происходит его разложение, и на месте нагрева наблюдается образование зеркала металлического мышьяка.

Однако при проведении пробы Марша сурьма дает такой же результат – сурьмяное зеркало в трубке, внешне ничем не отличающееся от мышьякового зеркала. Но, в отличие от мышьяка, сурьмяное зеркало не растворяется в аммиачном растворе перекиси водорода:



Данная реакция позволяет криминалистам различить сурьму и мышьяк при проведении токсикологического анализа.

**Примечание:** В качестве верного ответа принимается также любая реакция растворения мышьяка в щелочи в присутствии окислителя.

#### Разбалловка

Элемент ответа	Баллы
Вещества X и Y	0.25×2 = 0.5 б.
Вещество Z (с расчетом)	0.5 б.
Объяснение названия	0.4 б.
Уравнения реакций	0.4×14 = 5.6 б.
Вещества A–J	0.2×10 = 2 б.
Название пробы	0.5 б.
Уравнение реакции для отличия мышьяка от сурьмы	0.5 б.
<b>ИТОГО</b>	<b>10 б.</b>

#### Задача №9-3

1. При прокаливании выпавшего осадка (предположительно нитрата или его кристаллогидрата) образуется оксид, поскольку далее при восстановлении углеродом образуется металл, растворяющийся в соляной кислоте (Если бы образовывался металл, что характерно для тяжелых малоактивных элементов типа ртути или серебра, то он бы потом не растворился в соляной кислоте).

Тогда, вероятно, из 3,418 г оксида был получен металл, действие на который избытка соляной кислоты привело к выделению  $p \times V/RT = 142 \times 0,725/8.314/295 = 0,042$  моль водорода.

Скорее всего превращения протекали по схеме:



Значит должно выполняться соотношение  $\frac{3,418}{2 \cdot M(\text{M}) + n \cdot 16,0} = \frac{0,042}{n}$ , откуда молярная масса металла составляет  $32,7 \times n$  г/моль.

При степени окисления, равной 2, молярная масса металла – 65,4 г/моль, что соответствует Zn.

2. Из раствора при охлаждении могли выпасть нитрат, кристаллогидрат нитрата, основной нитрат.



При прокаливании образовалось  $3.418/81.4 = 0,042$  моль ZnO.

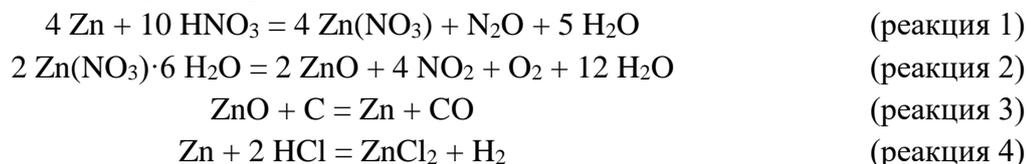
Следовательно, в осадке находилось также 0,042 моль соединения цинка, молярная масса которого равна  $12,5/0,042 = 298$  г/моль, что соответствует гексагидрату нитрата цинка (II)  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

3. В азотной кислоте растворили  $5,4/65,4 = 0,0826$  моль Zn. При этом образовалось  $0,462/22,4 = 0,0207$  моль газа.

Газ представляет собой продукт восстановления азотной кислоты, и при образовании 0,0207 моль газа от цинка переносится  $2 \times 0,0826 = 0,165$  моль электронов, или 8 моль на 1 моль продукта.

Такое соотношение реализуется при восстановлении  $\text{HNO}_3$  до  $\text{N}_2\text{O}$  или  $\text{NH}_3$ , но последний не выделяется из кислых растворов в виде газа, т.к. образует нитрат аммония.

Значит протекали следующие реакции:



4. Дело в том, что цинк относится к легкоплавким металлам, и его температура кипения при нормальном давлении равна  $907^\circ\text{C}$ . Следовательно при прокаливании при  $1000^\circ\text{C}$  цинк кипит, его пары возгоняются на воздухе и сгорают красивым фиолетовым пламенем.

#### Разбалловка

Установление металла Без расчета – 0,25 б.	1,5 б.
Установление состава осадка Без расчета – 0,25 б.	1,5 б.
Написание уравнений реакции 1–4	$4 \times 1,5 = 6$ б.
Объяснение цвета	1 б.
ИТОГО	10 б.

#### Задача №9-4

1. Для иттрия (+3) и бария (+2) нехарактерно разнообразие степеней окисления. По условию, степень окисления меди равно +2. Отрицательное значение степени окисления (-2) проявляет только кислород.

Для керамики состава  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  условие электронейтральности выглядит следующим образом:

$$1 \cdot (+3) + 2 \cdot (+2) + 3 \cdot (+2) + x \cdot (-2) = 0, \text{ откуда } x = 6,5.$$

В таком случае формула керамики –  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$ .

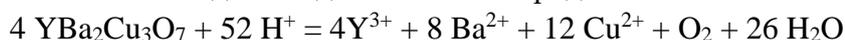
2. Рассуждая аналогично, примем степень окисления меди равной  $y$ , получим соотношение:

$$1 \cdot (+3) + 2 \cdot (+2) + y \cdot (+2) + 7 \cdot (-2) = 0, \text{ откуда } y = \frac{7}{3}.$$

Если не рассматривать вариант дробных степеней окисления (достаточно формальное понятие), то из двух атомов меди два имеют степень окисления +2, один +3.

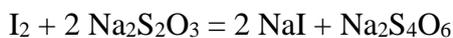
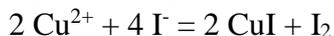
3. Из приведенных вариантов лучше всего использовать азотную кислоту. Серная кислота дает нерастворимый сульфат бария, что затрудняет процесс, фосфорная будет слишком медленно растворять образец, приводя к образованию малорастворимых фосфатов бария и иттрия; а соляная кислота может быть окислена керамикой, содержащей  $\text{Cu}^{3+}$  ( $x > 6,5$ ), с образованием хлора, который впоследствии может исказить результаты анализа.

4. При растворении керамики указанного состава протекает реакция, сопровождающаяся окислением воды с выделением кислорода:



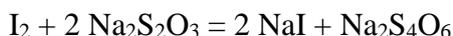
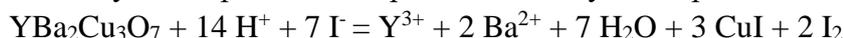
5. Необходимо полностью удалить выделившийся кислород (может также образовываться пероксид водорода, его также следует разложить и удалить количественно), чтобы избежать расходования иодид-иона на побочные процессы и далее не исказить результаты определения.
6. Проводимый анализ нацелен на определение количества меди в образце с помощью титрования выделяющегося иода тиосульфатом.

Протекают реакции:



7. При растворении керамики в присутствии иодид-ионов выделения кислорода не происходит. Окислительные эквиваленты меди сразу конвертируются в молекулярный иод (как можно видеть, образуется большее его количество).

Поэтому во втором опыте протекают следующие реакции:



Если же иодид-ионы будут в недостатке, то ионы  $\text{Cu}^{3+}$  будут окислять воду, а состав образца будет установлен неверно.

8. На титрование аликвоты в первом опыте затрачено  $12,3 \cdot 0,03095 = 0,3807$  ммоль  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Из стехиометрии следует, что количество меди в образце равно количеству затраченного тиосульфата. Тогда во всей навеске содержалось  $0,3807 \cdot 500,0/25,0 = 7,614$  ммоль меди (как в виде  $\text{Cu}^{2+}$ , так и  $\text{Cu}^{3+}$ ).

Во втором опыте затрачено  $19,28 \cdot 0,03095 = 0,5967$  ммоль  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , или в пересчете на навеску первого опыта  $0,5967 \cdot 1,686/0,1054 = 9,545$  ммоль  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Из стехиометрии реакций, происходящих при растворении, следует, что из 7,614 ммоль меди в состоянии  $\text{Cu}^{3+}$  находится  $(9,545 - 7,614) = 1,931$  ммоль, а в состоянии  $\text{Cu}^{2+}$   $(7,614 - 1,931) = 5,683$  ммоль.

В пересчете на 3 ммоль  $\text{Cu}$  это составит  $3 \cdot 1,931/7,614 = 0,761$  ммоль и  $3 \cdot 5,683/7,614 = 2,239$  ммоль соответственно.

Тогда значение  $x = (1 \cdot (+3) + 2 \cdot (+2) + 0,761 \cdot (+3) + 2,239 \cdot (+2))/2 = 6,88$ , а исследованная керамика имеет состав  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,88}$ .

Можно предложить и альтернативный вариант – по данным лишь первого опыта.

Зная общее количество меди и навеску керамики, установим молярную массу последней:

$$M(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7) = 3 \cdot 1,686 / (7,614 \cdot 10^{-3}) = 664,3 \text{ г/моль.}$$

$$\text{Откуда } x = \frac{664,3 - (1 \cdot 88,9 + 2 \cdot 137,33 + 3 \cdot 63,55)}{16,00} = 6,88.$$

#### Разбалловка

Установление формулы, где атомы меди имеют степень окисления +2	0,5 б.
Установление степени окисления меди в керамике состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	1 б.
Обоснование выбора кислоты	0,5 б.
Написание уравнений растворения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ в кислоте	1,5 б.
Объяснение необходимости кипячения	0,5 б.
Написание уравнений реакций по пп.6, 7	$3 \times 1 = 3$ б.
Уравнение реакции иода с тиосульфатом учитывается один раз	
Расчет состава анализируемой керамики любым способом	3 б.
ИТОГО	10 б.

### Задача №9-5

1) По количеству кислорода и массовым долям элементов в оксидах определим формулы оксидов и атомные массы элементов:

а) 1 моль **A** присоединяет кислород количеством  $n(\text{O}_2) = 16,8/22,4 = 0,75$  моль.

Целочисленное отношение количеств в моль 1(**A**):0,75(**O**<sub>2</sub>) или 4(**A**):3(**O**<sub>2</sub>). С учетом двухатомности молекул кислорода получим формулу **A<sub>4</sub>O<sub>6</sub>** или **A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**.

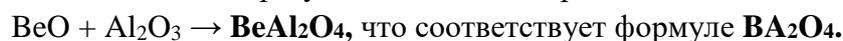
Тогда  $A(\text{A}) = \frac{\omega(\text{A}) \cdot 3 \cdot A(\text{O})}{2 \cdot \omega(\text{O})} = \frac{52,94 \cdot 3 \cdot 16}{2 \cdot (100 - 52,94)} = 27$  а. е. м. => элемент **A** – это **Al**.

б) 1 моль **B** присоединяет:  $n(\text{O}_2) = 11,2/22,4 = 0,5$  моль.

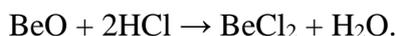
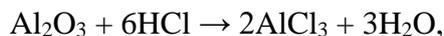
Целочисленное отношение количеств в моль 1(**B**):0,5(**O**<sub>2</sub>) или 2(**B**):1(**O**<sub>2</sub>). С учетом двухатомности молекул кислорода получим формулу **B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** или **BO**.

Тогда  $A(\text{B}) = \frac{\omega(\text{B}) \cdot A(\text{O})}{\omega(\text{O})} = \frac{36 \cdot 16}{100 - 36} = 9$  а. е. м. => элемент **B** – это **Be**.

2) При сплавлении оксидов образуется алюминат бериллия



3) При кипячении оксидов в концентрированной хлороводородной кислоте образуются хлориды и вода



В насыщенном растворе гидроксида натрия оксиды образуют гидроксокомплексы



Проявляемая в реакциях кислотно-основная двойственность характеризует оксиды и сами элементы как **амфотерные**. Для расчета массовых долей алюминия и бериллия в сплаве составим и решим систему уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l} m(\text{Al}) + m(\text{Be}) = 50 \\ \frac{837,5}{27} m(\text{Al}) + \frac{607}{9} m(\text{Be}) = 2097,315 \end{array} \right\}$$

$$m(\text{Be}) = 50 - m(\text{Al})$$

$$31,0185 \cdot m(\text{Al}) + 67,4444 \cdot (50 - m(\text{Al})) = 2097,315$$

$$3372,2222 - 2097,315 = m(\text{Al}) \cdot (67,4444 - 31,0185)$$

$$m(\text{Al}) = \frac{1274,9072}{67,4444 - 31,0185} = 35 \text{ г},$$

$$m(\text{Be}) = 50 - 35 = 15 \text{ г}.$$

Тогда, массовые доли алюминия и бериллия в сплаве составят

$$\omega(\text{Al}) = \frac{35}{50} \cdot 100 = 70 \%,$$

$$\omega(\text{Be}) = \frac{15}{50} \cdot 100 = 30 \%.$$

### Разбалловка

Расчет количества кислорода, которое присоединяет элемент <b>A</b>	0,3 б.
Установление формулы оксида <b>A</b>	0,7 б.
Установление факта, что <b>A – Al</b>	1 б.
Расчет количества кислорода, которое присоединяет элемент <b>B</b>	0,3 б.
Установление формулы оксида <b>B</b>	0,7 б.
Установление факта, что <b>B – Be</b>	1 б.

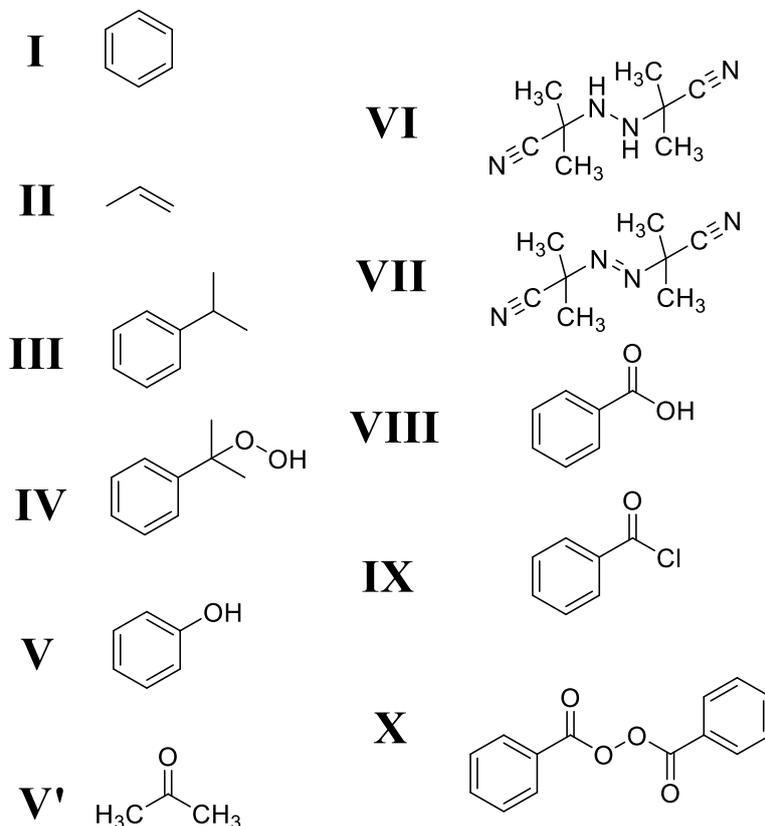
Установление формулы вещества $\text{VA}_2\text{O}_4$	0,5 б.
Написание уравнений растворения оксидов в кислоте и щелочи	$4 \times 0,5 = 2$ б.
Описание амфотерного характера оксидов и элементов	0,5 б.
Составление системы уравнений для расчета массовых долей в сплаве	1 б.
Установление масс элементов в сплаве	1 б.
Установление массовых долей элементов в сплаве	1 б.
<b>ИТОГО</b>	<b>10 б.</b>

## 2.2.2. Задания 10 класса

**Задача №10-1**

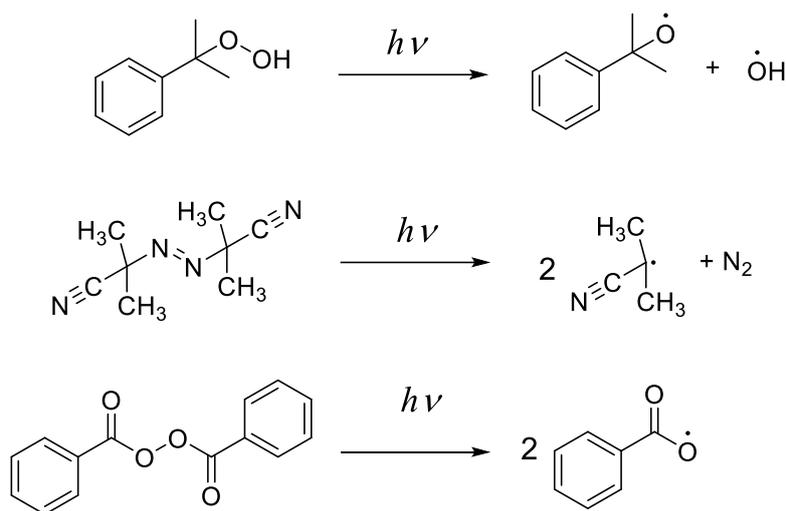
1. Из данных условия получим, что соединение I – бензол с простейшей формулой  $\text{C}_6\text{H}_6$ , где массовая доля углерода составляет  $12/13$  или  $0,923$ . Катализатор и дальнейшие превращения предполагают, что происходит замещение в ароматическое кольцо с дальнейшими превращениями боковой цепи. Тогда соединение II – пропен.

Все соединения приведены на схеме:

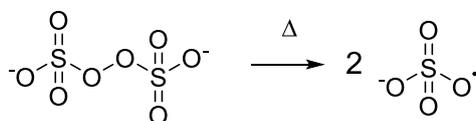


2. При участии веществ IV, VII и X полимеризация протекает, как правило, по радикальному механизму.

3. Стадии инициирования для веществ IV, VII и X:



В качестве неорганического аналога может выступать пероксодисульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , анион которого диссоциирует следующим образом:



### Разбалловка

Установление формул соединений I–X	11×0,5 = 5,5 б.
Написание названия механизма полимеризации	1 б.
Написание уравнений реакции инициирования для веществ IV, VII, X	3×1 = 3 б.
Написание примера любого неорганического соединения и его диссоциации	2×0,25 = 0,5 б.
ИТОГО	10 б.

### Задача №10-2

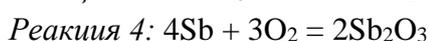
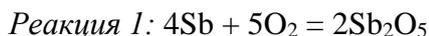
1. По описанию происхождения названий X и Y можно догадаться, что X – это сурьма Sb, а Y – мышьяк As. Свои предположения можно подтвердить расчетом состава сульфидного минерала Z –  $\text{X}_n\text{S}_m$ :

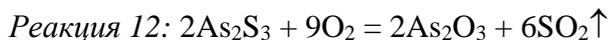
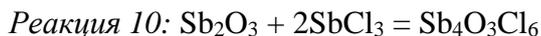
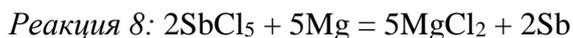
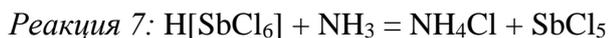
$$\omega(\text{Z}) = \text{M}(\text{S}) \times m / \omega(\text{S}) = 32m / 0.2824 = 113.314m$$

Далее перебором можно определить, что при  $m = 3$   $\text{M}(\text{Z}) = 340$  г/моль, и если  $n = 2$ , то  $\text{M}(\text{X}) = 122$  г/моль, что соответствует сурьме. Тогда минерал Z –  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (сурьмяный блеск).

Одно из названий сурьмы – **антимониум** означает «против монахов», что, по всей видимости, и объясняет существование легенды. Несмотря на то, что в русском языке используют название «сурьма», соли сурьмы часто называют антимонатами.

2. Уравнения реакций, приведенных на схеме:





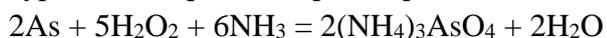
Таким образом, вещества, зашифрованные на схеме:

**A** –  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , **B** –  $\text{SbH}_3$ , **C** –  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , **D** –  $\text{H}[\text{SbCl}_6]$ , **E** –  $\text{SbCl}_5$ , **F** –  $\text{SbCl}_3$ , **G** –  $\text{Sb}_4\text{O}_3\text{Cl}_6 = \text{Sb}_2\text{O}_3 \times 2\text{SbCl}_3$  (состав можно подтвердить по приведенным массовым долям сурьмы и кислорода), **H** –  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,

**I** –  $\text{AsH}_3$ , **J** –  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Арсин  $\text{AsH}_3$  и стибин  $\text{SbH}_3$  – газы, имеющие неприятный чесночный запах.

**3.** Способ обнаружения мышьяка был предложен Джеймсом Маршем, поэтому его принято называть **пробой Марша**. Суть пробы сводится к восстановлению оксида мышьяка (III) («белого мышьяка») сильным восстановителем – водородом в момент выделения – до арсина. Выделяющийся газообразный арсин затем пропускают через раскаленную стеклянную трубку, где происходит его разложение, и на месте нагрева наблюдается образование зеркала металлического мышьяка.

Однако при проведении пробы Марша сурьма дает такой же результат – сурьмяное зеркало в трубке, внешне ничем не отличающееся от мышьякового зеркала. Но, в отличие от мышьяка, сурьмяное зеркало не растворяется в аммиачном растворе перекиси водорода:



Данная реакция позволяет криминалистам различить сурьму и мышьяк при проведении токсикологического анализа.

**Примечание:** В качестве верного ответа принимается также любая реакция растворения мышьяка в щелочи в присутствии окислителя.

#### Разбалловка

Элемент ответа	Баллы
Вещества <b>X</b> и <b>Y</b>	$0.25 \times 2 = 0.5$ б.
Вещество <b>Z</b> (с расчетом)	0.5 б.
Объяснение названия	0.4 б.
Уравнения реакций	$0.4 \times 14 = 5.6$ б.
Вещества <b>A–J</b>	$0.2 \times 10 = 2$ б.
Название пробы	0.5 б.
Уравнение реакции для отличия мышьяка от сурьмы	0.5 б.
<b>ИТОГО</b>	<b>10 б.</b>

#### Задача №10-3

1. Площадь правильного шестиугольника со стороной  $a$ :

$S = 3\sqrt{3}a^2/2$ , тогда объем элементарной ячейки:

$$V = 3\sqrt{3}a^2 \times c/2 = 3\sqrt{3}(2.951 \cdot 10^{-8})^2 \times (4.694 \cdot 10^{-8})/2 = 1.062 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$$

Молярная масса металла будет равна:

$M = \rho \times V \times N_A / Z$ , где  $Z$  – число атомов в элементарной ячейки (для гексагональной ячейки  $Z = 6$ )

$M(X) = 4.51 \times 1.062 \cdot 10^{-22} \times 6.02 \cdot 10^{23} / 6 \approx 48$  г/моль, что соответствует титану (Ti)

2. При нагревании титана на воздухе может образоваться оксид  $TiO_2$  и нитрид  $TiN$ , их молярные массы отличаются в  $80 / 62 = 1.29$  раз, что соответствует условию. Исходя из схемы превращений, А -  $TiO_2$ , Б –  $TiN$ .

Поскольку в формульной единице вещества В содержится 5 атомов титана, можно предположить, что  $n(B) = 0.2n(A) = 0.2 \times 31/62 = 0.1$  моль.

$M(B) = \frac{30,8}{0,1} = 308$  г/моль, что соответствует формуле  $Ti_5N_4C$ .

При хлорировании нитрида титана, как и при восстановительном хлорировании оксида и солей титана, должен образоваться тетрахлорид  $TiCl_4$ .

Если в формульной единице минерала Д содержится один атом титана, то

$M(D) = M(TiCl_4) \times 38/47.5 = 190 \times 38/47.5 = 152$  г/моль.

Из распространенных минералов титана этой молярной массе соответствует  $FeTiO_3$ .

При полном гидролизе  $TiCl_4$  образуется гидроксид переменного состава  $TiO_2 \cdot nH_2O$  (титановая кислота), который при растворении в HF образует  $H_2[TiF_6]$

Вещество Л, вероятно, представляет собой перококомплекс титана. Если Л содержит один атом титана, то молярная масса вещества:

$M(L) = \frac{48}{0,2096} = 229$  г/моль – это соответствует  $(NH_4)_3[TiF_5(O_2)]$

Вещества Ж, З, Е – соли, содержащие катион  $Ti^{4+}$  (устойчивы только в безводных средах).

Таким образом,

**X – Ti, А –  $TiO_2$ , Б –  $TiN$ , В –  $Ti_5N_4C$ , Г –  $TiCl_4$ , Д –  $FeTiO_3$**

**Е –  $Ti(SO_4)_2$ , Ж –  $Ti(NO_3)_4$ , З –  $Ti(ClO_4)_4$ , И –  $TiO_2 \cdot nH_2O$**

**К -  $H_2[TiF_6]$ , Л -  $(NH_4)_3[TiF_5(O_2)]$**

3. При фотометрическом определении титана используется метод добавок, в этом случае

$$\frac{A_x}{A_{x+ст}} = \frac{C_x}{C_x + C_{ст}} \quad C_x = \frac{C_{ст} \cdot A_x}{A_{x+ст} - A_x}$$

Концентрация стандарта (добавки):

$C_{ст} = 0.5 / 50 = 0.01$  мг/мл

Концентрация титана в исследуемом образце:

$C_x = \frac{C_{ст} \cdot A_x}{A_{x+ст} - A_x} = \frac{0.01 \cdot 0.25}{0.65 - 0.25} = 6.25 \cdot 10^{-3}$  мг/мл

Масса титана во взятой навеске:

$m(Ti) = 6.25 \cdot 10^{-3} \times 50 \times 100 / 25 = 1.25$  мг =  $1.25 \cdot 10^{-3}$  г

Массовая доля титана в сплаве:

$\omega(Ti) = 1.25 \cdot 10^{-3} / 0.25 = 0.005 = 0.5\%$

#### Разбалловка

Элемент ответа	Баллы
Определение титана с расчетом по кристаллографическим данным	1.5 б.
формулы веществ А – Л	$11 \times 0.5 = 5.5$ б.
Расчет массовой доли титана в сплаве	3 б.
ИТОГО	10 б.

**Задача №10-4**

1. Поскольку при взаимодействии водного раствора соли А с нитратом серебра образуется белый осадок, который в дальнейшем растворяется в водном растворе аммиака с образованием комплексной соли, то становится понятно, что анионом в составе соли является хлорид.

Далее можно составить как систему уравнений:

$$1. \omega(Z) = \frac{M(Z)}{M(Z) + M(Cl) \cdot y}$$

$$2. \omega(Z) = \frac{M(Z)}{M(Z) + M(Cl) \cdot y + M(H_2O) \cdot x}$$

Для начала решим первое уравнение и найдем соотношение молярной массы металла Z и количества хлорид анионов.

$$0,3281 = \frac{M(Z)}{M(Z) + 35,5 \cdot y}$$

$$M(Z) = 17,3353 \cdot y$$

Далее подставим данное выражение в уравнение 2:

$$0,1951 = \frac{17,3353 \cdot y}{17,3353 \cdot y + 35,5 \cdot y + 18 \cdot x}$$

$$2 \cdot y = x$$

Можно составить таблицу для четных значений x, поскольку нецелые значения y нам не подходят:

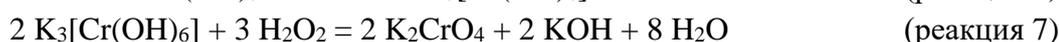
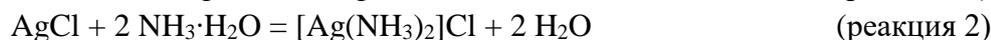
x	y	M(Z)	Комментарий
2	1	17,33	Нет подходящего металла
4	2	28,6	Нет подходящего металла
6	3	52,0	Подходит хром, также дальнейшие превращения соответствуют свойствам хрома.

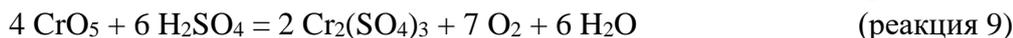
Таким образом, соль А – хлорид хрома(III) CrCl<sub>3</sub>, кристаллогидрат соли А – гексагидрат хлорида хрома (III) CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O.

2. Формулы веществ:

<b>Б</b> –	AgCl
<b>В</b> –	[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]Cl
<b>Г</b> –	CrCl <sub>2</sub>
<b>Д</b> –	Cr <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
<b>Е</b> –	Cr(OH) <sub>3</sub>
<b>Ж</b> –	K <sub>3</sub> [Cr(OH) <sub>6</sub> ]
<b>З</b> –	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>
<b>И</b> –	CrO <sub>5</sub>
<b>К</b> –	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>

2. Уравнения реакций:





Истинный восстановитель в реакции 3 – атомарный (!) водород.

#### Разбалловка

Установление формулы соли <b>A</b> и/или её кристаллогидрата	0,5 б.
Металл <b>Z</b>	0,5 б.
Написание формул веществ <b>Б–Л</b>	9×0,5 б. = 4,5 б.
Написание уравнений реакций <i>1,2,4–9</i>	8×0,5 б. = 4,0 б.
Указание атомарного водорода в качестве реального восстановителя для реакции 3	0,5 б.
<b>ИТОГО</b>	<b>10 б.</b>

#### Задача №10-5

1) Масса исходного раствора

$$m_{\text{раств.исх.}} = V \cdot \rho = 730 \cdot 0,898 = 655,54 \text{ г.}$$

Масса аммиака и воды в исходном растворе

$$m_{\text{NH}_3 \text{ исх.}} = \omega_{\text{NH}_3} \cdot m_{\text{раств. исх.}} / 100\% = 28 \cdot 655,54 / 100 = 183,55 \text{ г.}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O исх.}} = m_{\text{раств. исх.}} - m_{\text{NH}_3 \text{ исх.}} = 655,54 - 183,55 = 471,99 \text{ г.}$$

Количества  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$

$$n_{\text{NH}_3} = 183,55 / 17 = 10,8 \text{ моль,}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 471,99 / 18 = 26,222 \text{ моль.}$$

2) Добавление к исходному раствору оксида серебра сопровождается образованием комплексного соединения



Название продукта – **гидроксид диамминсеребра**

Гидроксид диамминсеребра подвергается диссоциации

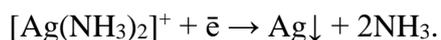


3) При расходе электрической энергии 50,923 Вт·ч затрачивается общее количество электричества

$$Q_{\text{общ.}} = W \cdot 3600 / U = 50,923 \cdot 3600 / 3,8 = 48242,84 \text{ Кл,}$$

где  $W$  – расход электричества,  $U$  – разность потенциалов

4) а) На катоде протекает реакция

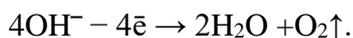


При выходе по току 100 % затрачиваемое количество электричества позволит получить

$$m(\text{Ag}) = (M_r(\text{Ag}) \cdot Q_{\text{общ.}}) / (n_e F) = (108 \cdot 48242,84) / (1 \cdot 96485) = 54 \text{ г.}$$

Следовательно, на катоде восстанавливается **54 г** серебра. При этом связанный в комплекс  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$  аммиак после электрохимического процесса освобождается и возвращается в раствор.

б) На аноде протекает реакция



При выходе по току 100 % затрачиваемое количество электричества позволит получить

$$m(\text{O}_2) = (M_r(\text{O}_2) \cdot Q_{\text{общ}}) / (n_e F) = (32 \cdot 48242,84) / (4 \cdot 96485) = 4 \text{ г.}$$

Следовательно, на аноде выделяется **4 г** кислорода. Так как, на электродах образуются **54 г** серебра, и **4 г** кислорода затраченное электричество идет только на разложение **58 г** оксида серебра.

5) а) Поскольку электрохимический процесс не затрагивает оставшиеся компоненты раствора – аммиак и воду, то расчет мольных долей веществ в конечном растворе можно произвести по исходным количествам веществ:

$$n_{\text{NH}_3} = 10,8 \text{ моль,}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 26,222 \text{ моль.}$$

$$n_{\text{общее}} = 37,022 \text{ моль}$$

б) Мольные доли веществ в конечном растворе составят

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{26,222}{37,022} \cdot 100\% = 70,83\% \text{ мольн.};$$

$$N_{\text{NH}_3} = \frac{10,8}{37,022} \cdot 100\% = 29,17\% \text{ мольн.}$$

#### Разбалловка

Установление исходной массы раствора, исходных масс воды и аммиака, исходных количеств воды и аммиака	$5 \times 0,5 = 2,5 \text{ б.}$
Написание реакций образования и диссоциации гидроксида диамминсеребра	$2 \times 0,5 = 1 \text{ б.}$
Написание названия продукта реакции	1 б.
Расчет общего количества электричества	1 б.
Написание уравнений реакций на катоде и аноде	$2 \times 0,5 = 1 \text{ б.}$
Расчет масс серебра и кислорода	$2 \times 1 = 2 \text{ б.}$
Расчет общего количества моль воды и аммиака в оставшемся после электролиза растворе, расчет мольных долей воды и аммиака в оставшемся после электролиза растворе	$3 \times 0,5 = 1,5 \text{ б.}$
ИТОГО	10 б.

### 2.2.3. Задания 11 класса

#### Задача №11-1

Единственный разумный состав комплекса, с учетом комментария а) –  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ .

$\rho = \frac{1,66 \cdot M \cdot z}{V}$ , где  $\rho$  – плотность кристаллического вещества,  $\text{г/см}^3$ ;  $M$  – молярная масса вещества,  $\text{г/моль}$ ;  $Z$  – число формульных единиц, содержащихся в одной элементарной ячейке;  $V$  – объем элементарной ячейки,  $\text{Å}^3$ . Отсюда,  $M \approx 341$ , что соответствует формуле  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ .

Уран:  $12 \cdot 1/4 + 6 \cdot 1/2 = 6$ . Кислород:  $24 \cdot 1/2 + 4 \cdot 1/4 + 3 = 16$ . Простейшая формула –  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

1.  $2\text{CuUO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 7\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3 + 2\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] + 6\text{NaOH}$
2.  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] + 6\text{HCl} = \text{UO}_2\text{Cl}_2 + 3\text{CO}_2 + 4\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$
3.  $2\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] + 6\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{Na}_2\text{CO}_3$
4.  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 + 6\text{HCl} = 2\text{UO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$
5.  $2\text{UO}_2\text{Cl}_2 + 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7 + 4\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$
6.  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7 = 2\text{UO}_3 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
7.  $6\text{UO}_3 = 2\text{U}_3\text{O}_8 + \text{O}_2$
8.  $\text{U}_3\text{O}_8 + 8\text{Ca} = 3\text{U} + 8\text{CaO}$

### Разбалловка

Установление формул $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ и $\text{U}_3\text{O}_8$ с расчетами	2×1 = 2 б.
Уравнения реакций 1–8	8×1 = 8 б.
<b>ИТОГО</b>	<b>10 б.</b>

### Задача №11-2

1. Площадь правильного шестиугольника со стороной  $a$ :

$S = 3\sqrt{3}a^2/2$ , тогда объем элементарной ячейки:

$$V = 3\sqrt{3}a^2 \times c/2 = 3\sqrt{3}(2.951 \cdot 10^{-8})^2 \times (4.694 \cdot 10^{-8})/2 = 1.062 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$$

Молярная масса металла будет равна:

$M = \rho \times V \times N_A / Z$ , где  $Z$  – число атомов в элементарной ячейки (для гексагональной ячейки  $Z = 6$ )

$M(X) = 4.51 \times 1.062 \cdot 10^{-22} \times 6.02 \cdot 10^{23} / 6 \approx 48$  г/моль, что соответствует титану (Ti)

2. При нагревании титана на воздухе может образоваться оксид  $\text{TiO}_2$  и нитрид  $\text{TiN}$ , их молярные массы отличаются в  $80 / 62 = 1.29$  раз, что соответствует условию. Исходя из схемы превращений, А -  $\text{TiO}_2$ , Б –  $\text{TiN}$ .

Поскольку в формульной единице вещества В содержится 5 атомов титана, можно предположить, что  $n(\text{B}) = 0.2n(\text{A}) = 0.2 \times 31/62 = 0.1$  моль.

$M(\text{B}) = \frac{30,8}{0,1} = 308$  г/моль, что соответствует формуле  $\text{Ti}_5\text{N}_4\text{C}$ .

При хлорировании нитрида титана, как и при восстановительном хлорировании оксида и солей титана, должен образоваться тетрахлорид  $\text{TiCl}_4$ .

Если в формульной единице минерала Д содержится один атом титана, то

$$M(\text{D}) = M(\text{TiCl}_4) \times 38/47.5 = 190 \times 38/47.5 = 152 \text{ г/моль.}$$

Из распространенных минералов титана этой молярной массе соответствует  $\text{FeTiO}_3$ .

При полном гидролизе  $\text{TiCl}_4$  образуется гидроксид переменного состава  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (титановая кислота), который при растворении в  $\text{HF}$  образует  $\text{H}_2[\text{TiF}_6]$

Вещество Л, вероятно, представляет собой перококомплекс титана. Если Л содержит один атом титана, то молярная масса вещества:

$$M(\text{L}) = \frac{48}{0,2096} = 229 \text{ г/моль} - \text{это соответствует } (\text{NH}_4)_3[\text{TiF}_5(\text{O}_2)]$$

Вещества Ж, З, Е – соли, содержащие катион  $\text{Ti}^{4+}$  (устойчивы только в безводных средах).

Таким образом,

**Х – Ti, А –  $\text{TiO}_2$ , Б –  $\text{TiN}$ , В –  $\text{Ti}_5\text{N}_4\text{C}$ , Г –  $\text{TiCl}_4$ , Д –  $\text{FeTiO}_3$**

**Е –  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ , Ж –  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ , З –  $\text{Ti}(\text{ClO}_4)_4$ , И –  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$**

**К –  $\text{H}_2[\text{TiF}_6]$ , Л –  $(\text{NH}_4)_3[\text{TiF}_5(\text{O}_2)]$**

3. При фотометрическом определении титана используется метод добавок, в этом случае

$$\frac{A_x}{A_{x+ст}} = \frac{C_x}{C_x + C_{ст}} \quad C_x = \frac{C_{ст} \cdot A_x}{A_{x+ст} - A_x}$$

Концентрация стандарта (добавки):

$$C_{ст} = 0.5 / 50 = 0.01 \text{ мг/мл}$$

Концентрация титана в исследуемом образце:

$$C_x = \frac{C_{ст} \cdot A_x}{A_{x+ст} - A_x} = \frac{0.01 \cdot 0.25}{0.65 - 0.25} = 6.25 \cdot 10^{-3} \text{ мг/мл}$$

Масса титана во взятой навеске:

$$m(\text{Ti}) = 6.25 \cdot 10^{-3} \times 50 \times 100 / 25 = 1.25 \text{ мг} = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ г}$$

Массовая доля титана в сплаве:

$$\omega(\text{Ti}) = 1.25 \cdot 10^{-3} / 0.25 = 0.005 = \mathbf{0.5\%}$$

### Разбалловка

Элемент ответа	Баллы
Определение титана с расчетом по кристаллографическим данным	1.5 б.
формулы веществ <b>А – Л</b>	11×0.5 = 5.5 б.
Расчет массовой доли титана в сплаве	3 б.
<b>ИТОГО</b>	<b>10 б.</b>

### Задача №11-3

1. Образование желтых осадков при действии молибдата аммония – качественная реакция на фосфаты и арсенаты. При этом образуются гетерополисоединения состава  $(\text{NH}_4)_3[\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}]$ , где X – фосфор или мышьяк. Молярная масса вещества  $\text{X}_3$  равна:

$$M(\text{X}_3) = 12 \times 96 / 0.5997 = 1921 \text{ г/моль, откуда } M(\text{X}) = 75 \text{ г/моль – это мышьяк.}$$

Следовательно, вещество  $\text{X}_2$  – мышьяковая кислота  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ .

По описанию для вещества  $\text{Y}_2$  подходит ортофосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , тогда в 196 г ее 10% раствора содержится:

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 19.6 / 98 = 0.2 \text{ моль.}$$

При добавлении 16 г NaOH (0.4 моль) к 0.2 моль  $\text{H}_3\text{PO}_4$  образуется гидроортофосфат, который выпадает в осадок в виде кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Потеря 60.34% массы при нагревании до  $100^\circ\text{C}$  должна соответствовать отщеплению кристаллизационной воды, поэтому составим уравнение:

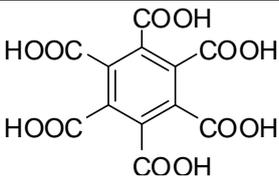
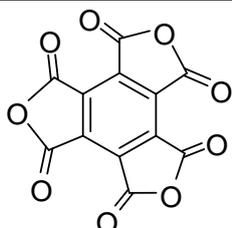
$$18n / (142 + 18n) = 0.6034, \text{ откуда } n = 12.$$

При дальнейшем нагревании  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  до  $250^\circ\text{C}$  образуется пиррофосфат  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

Шестиосновная кислота параллельно с газом может быть получена при растворении в концентрированной азотной кислоте углерода – при этом образуется меллитовая кислота  $\text{C}_6(\text{COOH})_6$  ( $\text{Z}_3$ ) и углекислый газ ( $\text{Z}_2$ ). Дегидратация меллитовой кислоты при  $100^\circ\text{C}$  приводит к образованию меллитового ангидрида с брутто-формулой  $\text{C}_{12}\text{O}_9$  ( $\text{Z}_4$ ,  $\omega(\text{C}) = \omega(\text{O})$ ). При прокаливании меллитовой кислоты в присутствии избытка гидроксида натрия образуется бензол  $\text{C}_6\text{H}_6$  ( $\text{Z}_5$ ).

Таким образом,

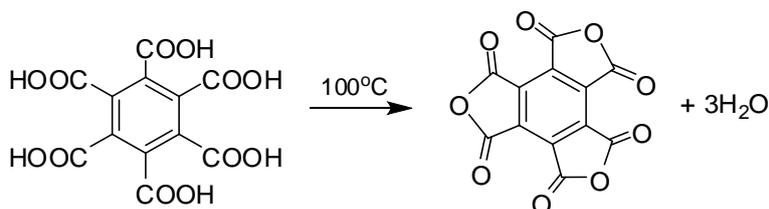


$Z_1=C,$	$Z_2=CO_2,$	$Z_3=$ 	$Z_4=$ 	$Z_5=$ 
----------	-------------	---	--	---

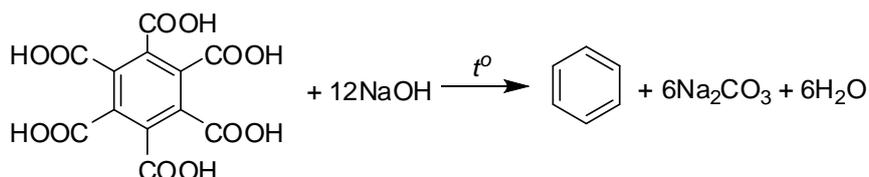
2. Уравнения реакций:



Реакция 5:



Реакция 6:



3. Рассчитаем молярную концентрацию фосфорной кислоты в 196 г 10% раствора:

$$n(H_3PO_4) = 19.6 / 98 = 0.2 \text{ моль}, V(p-pa) = 0.196 \text{ л}$$

$$C(H_3PO_4) = 0.2 / 0.196 \approx 1 \text{ моль/л}$$

Поскольку значения  $K_2$  и  $K_3$  малы, диссоциацией по второй и третьей ступеням можно пренебречь. Тогда

$$[H^+] = \sqrt{K_1 \times C} = (7.1 \cdot 10^{-3} \times 1)^{1/2} = 0.0843 \text{ моль/л}$$

$$pH = -\lg(0.0843) = \mathbf{1.074}$$

После протекания реакции  $H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$

в растворе содержится только  $Na_2HPO_4$  (0.2 моль).

Данная соль является амфолитом, концентрацию ионов  $H^+$  в ее растворе можно рассчитать по формуле:

$$[H^+] = \sqrt{K_2 \times K_3} = (6.2 \cdot 10^{-8} \times 5 \cdot 10^{-13})^{1/2} = 1.76 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$$

$$pH = -\lg(1.76 \cdot 10^{-10}) = \mathbf{9.75}$$

#### Разбалловка

Элемент ответа	Баллы
Формулы веществ (для $Z_3 - Z_5$ оцениваются только структурные формулы)	$12 \times 0.5 = 6 \text{ б}$
Уравнения реакций 1–6	$6 \times 0.5 = 3 \text{ б}$
pH раствора фосфорной кислоты	0.5 б
pH раствора после добавления NaOH	0.5 б
ИТОГО	10 б.

### Задача №11-4

1. Желто-зеленый газ **Б**, выделившийся на аноде в *реакции 4* – это **хлор**, значит, порошок **№2** – это хлорид.

Поскольку этот порошок дает белый осадок с веществом **№1**, то, вероятно, вещество **№1** является солью серебра и темно-серый осадок **Х** – оксид серебра **Ag<sub>2</sub>O** (M = 232 г/моль).

Металл **А**, выделившийся на катоде – это **серебро**.

$$n(\text{соли } 1) = n(\text{Ag}) = 1.906 / 108 = 0.01765 \text{ моль}$$

$$M(\text{соли } 1) = 3 / 0.01765 = 170 \text{ г/моль}$$

M(аниона 1) = 170 – 108 = 62 г/моль – это нитрат, следовательно, порошок **№1** – это **нитрат серебра AgNO<sub>3</sub>**

Молярная масса оксида **У** отличается от **Х** в 1.069, значит, она равна 217 или 248 г/моль. Значению 217 г/моль соответствует оксид ртути **HgO**, что согласуется с желтым цветом осадка

**У**. Металл **В** – это **ртуть Hg**.

$$n(\text{соли } 4) = n(\text{Hg}) = 1.89 / 201 = 0.0094 \text{ моль}$$

$$M(\text{соли } 4) = 3 / 0.0094 = 319 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{аниона } 4) = 319 - 201 = 118 \text{ г/моль}$$

Двухвалентного аниона с такой молярной массой нет, для одновалентного аниона M(аниона 2) = 118 / 2 = 59 г/моль – это ацетат, следовательно, порошок **№4** – это **ацетат ртути Hg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>**

Порошок **№3** – это сульфид, поскольку при его обработке соляной кислотой выделяется **сероводород** – газ **Г**, а при электролизе на аноде выделяется твердое вещество – сера.

Поскольку порошки **№2** и **№3** окрашивают пламя в желтый цвет, то это соли натрия. Следовательно, **№2** – хлорид натрия **NaCl**, **№3** – сульфид натрия **Na<sub>2</sub>S**.

Таким образом,

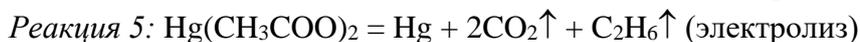
**А** – Ag    **Б** – Cl<sub>2</sub>    **В** – Hg    **Г** – H<sub>2</sub>S

**№1** – AgNO<sub>3</sub>    **№2** – NaCl

**№3** – Na<sub>2</sub>S    **№4** – Hg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>

**Х** – Ag<sub>2</sub>O    **У** – HgO

2. Уравнения реакций:



3. Рассмотрим *реакцию 4*:

$$n(\text{NaCl}) = 3 / 58.5 = 0.0513 \text{ моль}$$

$$n(\text{Cl}_2) = 0.5n(\text{NaCl}) = 0.02565 \text{ моль}$$

$$V(\text{Cl}_2) = 0.02565 \times 22.4 = \mathbf{0.575 \text{ л}}$$

ассмотрим *реакцию 5*:

$$n(\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2) = 3 / 319 = 0.0094 \text{ моль}$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_6) = n(\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2) = 0.0094 \text{ моль}$$

$$n(\text{CO}_2) = 2n(\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2) = 0.0188 \text{ моль}$$

$$V(C_2H_6) = 0.0094 \times 22.4 = 0.21 \text{ л}$$

$$V(CO_2) = 0.0188 \times 22.4 = 0.42 \text{ л}$$

### Разбалловка

Элемент ответа	Баллы
Химические формулы веществ №1–№4, А–Г, X, Y	10×0.5 = 5 б
Уравнения реакций 1–7	7×0.5 = 3.5 б
объем Cl <sub>2</sub>	0.5 б
объем C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.5 б
объем CO <sub>2</sub>	0.5 б
ИТОГО	10 б.

### Задача №11-5

1. Исходя из схемы превращений, вещество Б – это карбид металла  $MC_n$ , его молярная масса:

$$M(B) = 12n / 0.375 = 32n \text{ г/моль, откуда } M(M) = 20n \text{ г/моль}$$

При  $n = 2$  получим  $M(M) = 40 \text{ г/моль}$  – это кальций.

Следовательно, исходное вещество – карбид кальция  $CaC_2$ . Гидролиз карбида кальция – лабораторный способ получения ацетилена, который при нагревании с активированным углем тримеризуется, образуя бензол. Последующее хлорирование бензола приводит к хлорбензолу, в котором атом хлора замещается на гидроксильную группу при нагревании, приводя к фенолу. OH-группа в феноле ориентирует последующее замещение в *орто*- и *пара*-положения бензольного кольца, при этом образуется смесь орто- и пара-изомеров. Однако, только в пара-изомере присутствует два типа ароматических протонов (и, соответственно, два сигнала в спектре ЯМР <sup>1</sup>H). На следующей стадии происходит восстановление нитрогруппы до аминогруппы, образуется *p*-аминофенол. На завершающей стадии ацилирование *p*-аминофенола приведет к целевому продукту – парацетамолу X (его молярная масса равна 151 г/моль, что согласуется с данными масс-спектра).

Таким образом,

**А – CaO**

**Б – CaC<sub>2</sub>**

**В – ацетилен C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>**

**Г – бензол**

**Д – хлорбензол**

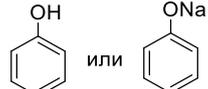
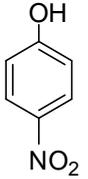
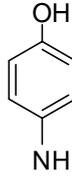
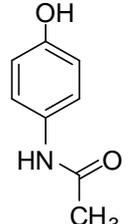
**Е – фенол**

**Ж – *p*-нитрофенол**

**З – *p*-аминофенол**

**Х – парацетамол**

Структурные формулы органических веществ:

<b>Г</b> 	<b>Д</b> 	<b>Е</b> 
<b>Ж</b> 	<b>З</b> 	<b>Х</b> 

2. Замещение хлора в хлорбензоле на гидрокси-группу происходит по механизму «отщепление-присоединение» (ариновый механизм, нуклеофильное замещение для неактивированных аренов). Реализация стандартных механизмов моно- и бимолекулярного нуклеофильного замещения ( $S_N1$  и  $S_N2$ ) сильно затруднена, поскольку атака «с тыла» невозможна по стерическим причинам (мешает бензольное кольцо), а фенильный катион очень неустойчив. Реализация аринового механизма предполагает образование в качестве промежуточного продукта неустойчивого дегидробензола, поэтому данные реакции идут очень плохо.

3. Поскольку гидролиз парацетамола протекает в разбавленном водном растворе, то, наиболее вероятно, что реакция будет иметь первый порядок по  $X$  и не будет зависеть от концентрации воды, которая находится в большом избытке («реакция псевдопервого порядка»). Для проверки предположения о первом порядке реакции рассчитаем значение константы скорости для различных пар  $C - \tau$ , используя кинетическое уравнение первого порядка:

$$k = \frac{\ln\left(\frac{0.701}{0.617}\right)}{200} \approx \frac{\ln\left(\frac{0.701}{0.584}\right)}{280} \approx \frac{\ln\left(\frac{0.617}{0.529}\right)}{245} \approx \frac{\ln\left(\frac{0.584}{0.470}\right)}{340} \approx 6.4 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$$

Примерное равенство для констант при различных значениях пар  $C - \tau$  подтверждает, что реакция имеет **первый порядок по  $X$** .

Период полупревращения:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 0.693 / (6.4 \cdot 10^{-4}) \approx 1083 \text{ мин}$$

4. В соответствии с уравнением Аррениуса, отношение констант скоростей при двух температурах можно рассчитать из соотношения:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \ln \left( e^{\frac{E T_2 - E T_1}{R \cdot T_1 \cdot T_2}} \right) = \frac{E(T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Учитывая, что  $T_1 = 273 + 50 = 323\text{K}$ , а  $T_2 = 273 + 80 = 353\text{K}$ , получим:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{80000}{8.314} \left( \frac{1}{323} - \frac{1}{353} \right) = 2.53$$

Тогда,  $k_2/k_1 = 12.576$ ,  $k_2(80^\circ\text{C}) = 12.576 \times 6.4 \cdot 10^{-4} = 8.05 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$

#### Разбалловка

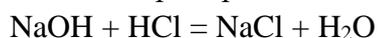
Элемент ответа	Баллы
Формулы веществ (для Г – З и X оцениваются только структурные формулы)	$9 \times 0.5 = 4.5$ б
Тип механизма замещения	0,5 б
Объяснение трудности протекания реакции <i>Принимаются иные адекватные способы объяснения протекания реакции</i>	1 б
Порядок реакции гидролиза	1 б
Значение константы скорости при $50^\circ\text{C}$	1 б
Период полупревращения при $50^\circ\text{C}$	1 б
Значение константы скорости при $80^\circ\text{C}$	1 б
<b>ИТОГО</b>	<b>10 б.</b>

## 2.3. Критерии оценивания заданий Экспериментального тура

### 2.3.1. Задание 9 класса

Осуществим идентификацию веществ в пробирках обозначенных «А», «Б» и «В». Для этого определим реакцию среды каждого раствора с помощью фенолфталеиновой бумаги. В пробирках с дистиллированной водой и раствором хлороводородной кислоты бумажка не изменит своей окраски, а в пробирке с раствором гидроксида натрия окрасится в малиновый цвет.

Чтобы отличить хлороводородную кислоту и дистиллированную воду в две чистые пробирки нальем по несколько миллилитров раствора гидроксида натрия, добавим равный объем растворов из не идентифицированных пробирок, перемешаем и определим среду раствора. В одной из пробирок вследствие протекающей реакции нейтрализации



среда станет нейтральной. Значит, добавляли раствор хлороводородной кислоты.

Проведенный опыт позволяет идентифицировать растворы в пробирках обозначенных «А», «Б» и «В».

Для того чтобы установить какие вещества находятся в бюксах обозначенных «1»–«6» заполним таблицу, отражающую визуальные эффекты при взаимодействии кристаллических веществ с водой, а также растворами хлороводородной кислоты и гидроксида натрия:

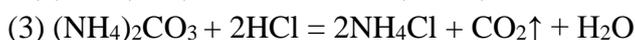
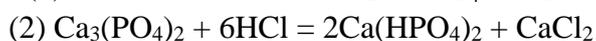
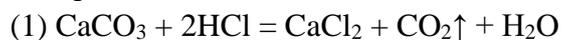
	CaCO <sub>3</sub>	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
H <sub>2</sub> O	не раств.	не раств.	раств.	раств.
HCl	↑ (1)	раств. (2)	-	↑ (3)
NaOH	-	-	↑ (6)	↑ (7)

	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgSO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub>	MnSO <sub>4</sub>
	раств.	раств.	раств.	раств.	раств.
	↓ белый (4)	↓ желтый (5)	-	-	-
	↓ белый (8)	-	↓ белый (9)	↓ белый (10) р-р в изб. (11)	↓ телесный (12) буреет (13)

На первом этапе исследуем растворимость веществ в воде. Небольшое количество вещества из бюкса переносим в чистую пробирку и добавляем несколько миллилитров воды, тщательно перемешиваем содержимое пробирки и смотрим, растворяется вещество или нет.

На следующем этапе исследуем взаимодействие веществ с растворами хлороводородной кислоты и гидроксида натрия. Если вещество растворяется в воде, то опыты лучше проводить с полученным на первом этапе раствором, если вещество не растворяется – с новой порцией сухой соли.

Определив растворимость веществ в воде и визуальные эффекты при действии растворов гидроксида натрия и хлороводородной кислоты, ориентируясь на заполненную ранее таблицу, идентифицируют содержимое бюксов.



- (6)  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} = \text{NH}_3\uparrow + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  (при нагревании)  
 (7)  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{NH}_3\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$   
 (8)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaOH} = \text{Pb}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaNO}_3$   
 (9)  $\text{MgSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$   
 (10)  $\text{ZnSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$   
 (11)  $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$   
 (12)  $\text{MnSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$   
 (13)  $2\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 = 2\text{MnO}(\text{OH})_2$  (допускается  $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ).

### Разбалловка

Идентификация растворов в пробирках «А», «Б», «В»	3 x 1,5 б. = 4,5 б.
Идентификация веществ в пробирках 1–6	6 x 1,5 б. = 9 б.
Написание уравнений (1)–(14)	13 x 0,5 б. = 6,5 б.
ИТОГО	20 б.

### 2.3.2. Задание 10 класса

Запишем уравнения реакций, которые протекают при титровании смеси карбонатов натрия и калия с метиловым оранжевым:



Так как метиловый оранжевый изменяет свою окраску из желтой в оранжевую в интервале рН 3,1–4,4, то взаимодействие карбонатов с хлороводородной кислотой приводит к образованию хлоридов, а не гидрокарбонатов.

Чтобы определить массу карбоната натрия и калия в смеси составим систему из двух уравнений. Зная, что в навеске содержится только карбонат калия и карбонат натрия, можем записать:

$$m(\text{навески}) = m(\text{Na}_2\text{CO}_3) + m(\text{K}_2\text{CO}_3).$$

Далее, по результатам титрования мы можем определить общее количество вещества карбоната натрия и калия в растворе и, следовательно, в навеске:

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) + n(\text{K}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2} C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 10 \cdot 10^{-3}$$

где  $C(\text{HCl})$  – концентрация раствора хлороводородной кислоты, использованной для титрования (моль/л);

$V(\text{HCl})$  – средний объем раствора хлороводородной кислоты затраченный на титрование аликвоты раствора (мл);

10 – отношение объема мерной колбы (100 мл) к объему аликвоты (10 мл).

Если выразить количество карбонатов натрия и калия через отношение их масс и молярных масс получим уравнение:

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{106} + \frac{m(\text{K}_2\text{CO}_3)}{138,2} = \frac{1}{2} C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 10^{-2}$$

Решая полученную систему уравнений

$$\begin{cases} m(\text{навески}) = m(\text{Na}_2\text{CO}_3) + m(\text{K}_2\text{CO}_3) \\ \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{106} + \frac{m(\text{K}_2\text{CO}_3)}{138,2} = \frac{1}{2} C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 10^{-2} \end{cases}$$

найдем массы карбоната натрия и калия, а затем вычислим их массовые доли в смеси:

$$w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m(\text{навески})} \cdot 100\%$$

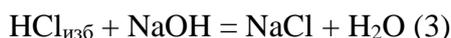
$$w(\text{K}_2\text{CO}_3) = 100 - w(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

### Разбалловка

Написание уравнений (1) и (2)	2 x 0,5 б. = 1 б.																
Составление системы уравнений для расчета массы карбонатов натрия и калия	3 б.																
Решение системы и расчет массовых долей карбонатов натрия и калия в смеси (без учета результатов титрования)	3 б.																
Оценка точности определения (расчет ошибки ведут по массовой доле карбоната натрия):	до 13 б.																
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Ошибка, %</th> <th>балл</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>&lt; 5 %</td> <td>13</td> </tr> <tr> <td>5–10 %</td> <td>11</td> </tr> <tr> <td>11–15 %</td> <td>9</td> </tr> <tr> <td>16–20 %</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>21–25 %</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>26–30 %</td> <td>3</td> </tr> <tr> <td>&gt; 30 %</td> <td>1</td> </tr> </tbody> </table>		Ошибка, %	балл	< 5 %	13	5–10 %	11	11–15 %	9	16–20 %	7	21–25 %	5	26–30 %	3	> 30 %	1
Ошибка, %		балл															
< 5 %		13															
5–10 %		11															
11–15 %		9															
16–20 %		7															
21–25 %		5															
26–30 %	3																
> 30 %	1																
<b>ИТОГО</b>																	
20 б.																	

### 2.3.3. Задание 11 класса

Запишем уравнения реакций, которые протекают при обратном титровании смеси карбонатов натрия и кальция:



Чтобы определить массу декагидрата карбоната натрия и карбоната кальция в смеси составим систему из двух уравнений.

Зная, что в навеске содержится только карбонат кальция и декагидрат карбоната натрия, можем записать:

$$m(\text{навески}) = m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) + m(\text{CaCO}_3).$$

Далее, по результатам титрования мы можем определить общее количество вещества декагидрата карбоната натрия и карбоната кальция в навеске:

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) + n(\text{CaCO}_3) = \frac{1}{2} [C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) - C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot 10 \cdot 10^{-3}]$$

где  $C(\text{HCl})$  – концентрация раствора хлороводородной кислоты, использованной при растворении навески (моль/л);

$V(\text{HCl})$  – объем раствора хлороводородной кислоты, добавленный при растворении навески (мл);

$C(\text{NaOH})$  – концентрация раствора гидроксида натрия, использованного для титрования (моль/л);

$V(\text{NaOH})$  – средний объем раствора гидроксида натрия затраченный на титрование аликвоты раствора (мл);

10 – отношение объема мерной колбы (100 мл) к объему аликвоты (10 мл).

Если выразить количество декагидрата карбоната натрия и карбоната кальция через отношение их масс и молярных масс получим уравнение:

$$\frac{n(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{286} + \frac{n(\text{CaCO}_3)}{100} = \frac{1}{2} [C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) - C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot 10^{-2}]$$

Решая полученную систему уравнений

$$\begin{cases} m(\text{навески}) = m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) + m(\text{CaCO}_3) \\ \frac{n(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{286} + \frac{n(\text{CaCO}_3)}{100} = \frac{1}{2} [C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) - C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot 10^{-2}] \end{cases}$$

найдем массы декагидрата карбоната натрия и карбоната кальция, а затем вычислим их массовые доли в смеси:

$$w(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{m(\text{навески})} \cdot 100\%$$

$$w(\text{CaCO}_3) = 100 - w(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$$

#### Разбалловка

Написание уравнений (1)–(3)	3 x 0,5 б. = 1,5 б.																
Составление системы уравнений для расчета массы карбоната кальция и декагидрата карбоната натрия	3 б.																
Решение системы и расчет массовых долей карбоната кальция и декагидрата карбоната натрия в смеси (без учета результатов титрования)	2,5 б.																
Оценка точности определения (расчет ошибки ведут по массовой доле декагидрата карбоната натрия):	до 13 б.																
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Ошибка, %</th> <th>балл</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>&lt; 5 %</td> <td>13</td> </tr> <tr> <td>5–10 %</td> <td>11</td> </tr> <tr> <td>11–15 %</td> <td>9</td> </tr> <tr> <td>16–20 %</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>21–25 %</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>26–30 %</td> <td>3</td> </tr> <tr> <td>&gt; 30 %</td> <td>1</td> </tr> </tbody> </table>		Ошибка, %	балл	< 5 %	13	5–10 %	11	11–15 %	9	16–20 %	7	21–25 %	5	26–30 %	3	> 30 %	1
Ошибка, %		балл															
< 5 %		13															
5–10 %		11															
11–15 %		9															
16–20 %		7															
21–25 %		5															
26–30 %	3																
> 30 %	1																
ИТОГО	20 б.																

### 3. ЗАДАНИЯ ПЕРВОГО (ОТБОРОЧНОГО) ЭТАПА

Для проведения тренировочного тура олимпиады использовали задания прошлых лет

#### 3.1 Задания Интернет-тура

Интернет-тур проходил в режиме on-line с использованием электронной площадки <http://ege.psu.ru> Пермского государственного национального исследовательского университета. Время выполнения заданий – 3 часа.

##### 3.1.1. Задания 9 класса

1. Только **одинарные связи** присутствуют в молекулах:
  1. HCl
  2. N<sub>2</sub>
  3. PCl<sub>5</sub>
  4. SO<sub>2</sub>
  5. F<sub>2</sub>
  6. CO
2. Выберите химические явления из перечисленного списка:
  1. Использование солевой грелки
  2. Возгонка льда
  3. Отбеливание бумаги
  4. Превращение белого олова в серое олово
3. За повышенную прочность вулканизированной резины отвечают связи между атомами этого химического элемента. Выберите его из списка:
  1. Кремний;
  2. Фосфор;
  3. Азот;
  4. Сера;
  5. Скандий.
4. В каких соединениях массовая доля кислорода больше, чем в медном купоросе:
  1. KNO<sub>2</sub>
  2. Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>
  3. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
  4. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O
5. Выберите реагенты, с помощью которых можно различить нитрат калия и нитрит калия:
  1. HCl
  2. CH<sub>3</sub>COONa
  3. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
  4. KMnO<sub>4</sub>
  5. CaCl<sub>2</sub>
  6. KI + HCl
6. Йод можно получить по реакции  $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaI} \rightarrow \dots$   
В ответе укажите сумму коэффициентов всех веществ в реакции:
7. Какой валентностью обладают атомы фосфора в молекулах белого фосфора?
  1. 1

2. 2  
3. 3  
4. 4  
5. 5
8. Какие из представленных частиц имеют такую же электронную конфигурацию, как и частица  $P^{+5}$ .
1.  $S^{+4}$
  2. Al
  3.  $Mg^{2+}$
  4.  $C^{+2}$
  5.  $O^{-2}$
  6. Ne
9. Серная кислота является одним из важнейших продуктов химической промышленности. Одной из стадий её производства является окисление диоксида серы
- $$2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3 + Q$$
- Каким образом можно увеличить выход триоксида серы в этой реакции?
1. Увеличить температуру и давление
  2. Уменьшить температуру и давление
  3. Увеличить температуру и уменьшить давление
  4. Уменьшить температуру и увеличить давление
10. Остаток после прокаливания 1 г малахита растворили в 100 мл раствора соляной кислоты ( $\omega=10\%$ ,  $\rho=1.05$  г/мл). Определите массовую долю соли в полученном растворе. Ответ запишите в процентах с точностью до целых (например, 12).
11. Смесь карбоната, сульфата и нитрита одного и того же металла массой 36 г разделили на две равные части. Первую часть растворили в избытке соляной кислоты. Выделившиеся газы пропустили через 400 г 20%-ного водного раствора гидроксида калия. В результате массовые доли всех солей в растворе (1) оказались равны. Вторую часть смеси растворили в воде и добавили избыток раствора хлорида бария. В результате реакции выпал осадок (2), молярные доли солей в котором оказались равны. Известно, что содержание сульфата металла в исходной смеси на 3 г больше, чем нитрита.
1. Запишите химическую формулу сульфата металла (например,  $CuSO_4$ ).
  2. Рассчитайте массу карбоната металла в исходной смеси. Результат округлите до десятых (например, 1,2).
  3. Рассчитайте массовую долю щелочи в растворе (1). Учитывайте, что в растворе образовывались только средние соли. Результат округлите до сотых (например, 0,99).
  4. Рассчитайте в осадке (2) массовую долю в % соли, обладающей наименьшей молярной массой. Результат округлите до десятых (например, 12,2).
12. Вещество **А** – серебристый мягкий металл, который сравнительно легко взаимодействует с водой с выделением газа **Б**. При пропускании углекислого газа через полученный после растворения металла раствор образуется осадок вещества **В**, который растворяется при более длительном пропускании  $CO_2$  вследствие образования соединения **Г**.
1. Определите вещество **А**, если известно, что при растворении 4,4 г **А** образуется 1120 мл **Б** (при н.у.). В ответе укажите формулу **А** (например, Fe).

2. Определите вещество **В**. В ответе укажите его формулу (например,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
  3. Какую массу вещества **В** можно получить из 4,4 г вещества **А**? Ответ выразите в граммах и округлите до десятых (например, 15.1).
  4. Определите вещество **Г**. В ответе укажите его формулу (например,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
13. Разбавленные растворы перманганата калия и соединения **А** (массовая доля кислорода составляет 94,11%) применяются в медицине в качестве антисептических средств. Если смешать водные растворы этих соединений, то образуется газ, бурый осадок, а оставшийся раствор приобретет щелочную среду.
1. Установите и напишите химическую формулу соединения **А** (например,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ).
  2. Напишите формулу газа, образующегося в результате реакции (например,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ).
  3. Напишите формулу образующегося бурого осадка (например,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ).
  4. Запишите уравнение реакции, вычислите и напишите сумму коэффициентов уравнения (например, 23).
14. Смесь двух солей аммония массой 3,65 г нагрели, что привело к образованию смеси газообразных продуктов. Полученные продукты разложения последовательно пропустили через концентрированную серную кислоту, и водный раствор гидроксида калия. Объем оставшегося газа составил 500 мл при температуре  $31,7^\circ\text{C}$  и давлении 1 атм. Масса раствора гидроксида калия увеличилась на 1,32 г.
1. Напишите формулу соли, в результате разложения которой остался газ, не поглотившийся серной кислотой и раствором гидроксида калия (например,  $\text{CaCO}_3$ ).
  2. Известно, что при полной нейтрализации оставшегося после пропускания газов раствора гидроксида калия выделилось 672 мл газа (при н.у.), неспособного к дальнейшему окислению. Напишите формулу соли, в результате разложения которой был получен вышеупомянутый газ (например,  $\text{CaCO}_3$ ).
  3. Вычислите массовую долю кислорода в смеси этих солей. Ответ выразите в процентах и округлите до целых (например, 15).
  4. Вычислите, насколько увеличилась масса склянки с серной кислотой. Ответ выразите в граммах и округлите до десятых (например, 25,6).
15. При сжигании 5,6 л (при н.у.) газовой смеси, содержащей аммиак и кислород, выделилось 30,65 кДж теплоты, а полученная газовая смесь не поддерживает горение.
1. Напишите уравнение реакции некаталитического окисления аммиака кислородом воздуха. Укажите в ответе сумму коэффициентов в полученном уравнении (например, 15).
  2. Вычислите тепловой эффект реакции некаталитического окисления аммиака (в кДж), если известно, что стандартная теплота образования аммиака, оксида азота (II) и воды равны 46,19;  $-90,37$ ; 241,84 кДж/моль соответственно. Ответ округлите до целых (например, 153).
  3. Какая масса аммиака (в г) находилась в газовой смеси? Ответ округлите до десятых (например, 6,5).
  4. Вычислите объемную долю кислорода в исходной газовой смеси (в %). Ответ округлите до целых (например, 15)

## 3.1.2 Задания 10 класса

1. Только **одинарные связи** присутствуют в молекулах:
  1.  $\text{H}_2\text{O}$
  2.  $\text{H}_3\text{BO}_3$
  3.  $\text{PCl}_3$
  4.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$
  5.  $\text{Br}_2$
  6.  $\text{CO}_2$
2. Выберите физические явления из перечисленного списка:
  1. Использование солевой грелки
  2. Превращение графита в алмаз
  3. Возгонка льда
  4. Сминание бумаги
  5. Превращение белого олова в серое олово
3. Металл **Н** используется в ядерной медицине для исследований внутренних органов и для диагностики опухолей. Также металл **Н** впервые был обнаружен в результате ядерного синтеза, а не в природе. Металл **Н** это:
  1. Скандий;
  2. Уран;
  3. Технеций;
  4. Вольфрам;
  5. Иридий.
4. При добавлении к смеси растворов сульфата меди и гидроксида натрия раствора куриного белка приводит к образованию:
  1. Оранжевой окраски;
  2. Сине-фиолетовой окраски
  3. Выпадению белого осадка
  4. Выделению сероводорода
5. Выберите реагенты, с помощью которых можно различить йодид калия и хлорид калия:
  1. Хлорная вода;
  2. Нитрит калия + бензойная кислота
  3. Нитрат серебра
  4. Смесь порошков цинка и алюминия
  5. Хлорид аммония
  6. Крахмал
6. Выберите реакции, с помощью которых можно получить бром:
  1.  $\text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{MnO}_2 \rightarrow$ ;
  2.  $\text{H}_2\text{S} + \text{KBr} + \text{HCl} \rightarrow$
  3.  $\text{KBrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KBr} \rightarrow$
  4.  $\text{KBrO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

7. Какие степени окисления имеет кислород в персульфат-анионе?
1. -2
  2. -1
  3. 0
  4. +1
  5. +2
8. Какие из представленных частиц имеют такое же **количество электронов**, как и частица  $P^{+5}$ .
1.  $S^{+4}$
  2. Ne
  3. Al
  4.  $C^{+2}$
  5.  $Mg^{2+}$
  6.  $O^{-2}$
9. Серная кислота является одним из важнейших продуктов химической промышленности. Одной из стадий её производства является окисление диоксида серы
- $$2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3 + Q$$
- Каким образом можно увеличить выход триоксида серы в этой реакции?
1. Увеличить температуру и давление
  2. Уменьшить температуру и давление
  3. Увеличить температуру и уменьшить давление
  4. Уменьшить температуру и увеличить давление
10. При взаимодействии сульфата меди с концентрированным раствором аммиака можно получить темно-синие кристаллы комплексной соли. Согласно уравнению реакции 8,1 г сульфата меди требуется 13,6 г 25,0 мас. % раствора аммиака. Вычислите массовую долю азота в образующемся комплексном соединении. Ответ представьте в процентах и округлите до десятых (например, 11,5).
11. Смесь карбоната, сульфата и нитрита одного и того же металла массой 36 г разделили на две равные части. Первую часть растворили в избытке соляной кислоты. Выделившиеся газы пропустили через 400 г 20%-ного водного раствора гидроксида калия. В результате массовые доли всех солей в растворе (1) оказались равны. Вторую часть смеси растворили в воде и добавили избыток раствора хлорида бария. В результате реакции выпал осадок (2), молярные доли солей в котором оказались равны. Известно, что содержание сульфата металла в исходной смеси на 3 г больше, чем нитрита.
1. Запишите химическую формулу сульфата металла (например,  $CuSO_4$ ).
  2. Рассчитайте массу карбоната металла в исходной смеси. Результат округлите до десятых (например, 1,2).
  3. Рассчитайте массовую долю щелочи в растворе (1). Учитывайте, что в растворе образовывались только средние соли. Результат округлите до сотых (например, 0,99).

4. Рассчитайте в осадке (2) массовую долю в % соли, обладающей наименьшей молярной массой. Результат округлите до десятых (например, 12,2).
12. Вещество **A** – серебристый мягкий металл, который сравнительно легко взаимодействует с водой с выделением газа **B**. При пропускании углекислого газа через полученный после растворения металла раствор образуется осадок вещества **B**, который растворяется при более длительном пропускании  $\text{CO}_2$  вследствие образования соединения **Г**.
1. Определите вещество **A**, если известно, что при растворении 4,4 г **A** образуется 1120 мл **B** (при н.у.). В ответе укажите формулу **A** (например, Fe).
  2. Определите вещество **B**. В ответе укажите его формулу (например,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
  3. Какую массу вещества **B** можно получить из 4,4 г вещества **A**? Ответ выразите в граммах и округлите до десятых (например, 15.1).
  4. Определите вещество **Г**. В ответе укажите его формулу (например,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
13. Одно из соединений кобальта (соединение **A**) используют в аналитической химии для качественной реакции на ионы калия.
1. Массовые доли некоторых элементов, входящих в состав соединения **A**:  $\omega(\text{Na})=17.08\%$ ;  $\omega(\text{N})=20.79\%$ ;  $\omega(\text{O})=47.52\%$ . Напишите формулу соединения **A** (например,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ).
  2. При проведении реакции получения соединения **A** происходит выделение газа, который со временем бурит на воздухе. Напишите формулу этого газа (например,  $\text{CO}_2$ ).
  3.  $\text{CoCl}_2 + \text{NaNO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow$   
Закончите уравнение реакции получения соединения **A**. В ответе напишите сумму коэффициентов всех участников реакции (например, 12).
  4. Напишите степень окисления центрального атома соединения **A** (например, -3).
14. Смесь двух солей аммония массой 3,65 г нагрели, что привело к образованию смеси газообразных продуктов. Полученные продукты разложения последовательно пропустили через концентрированную серную кислоту, и водный раствор гидроксида калия. Объем оставшегося газа составил 500 мл при температуре  $31,7^\circ\text{C}$  и давлении 1 атм. Масса раствора гидроксида калия увеличилась на 1,32 г.
1. Напишите формулу соли, в результате разложения которой остался газ, не поглотившийся серной кислотой и раствором гидроксида калия (например,  $\text{CaCO}_3$ ).
  2. Известно, что при полной нейтрализации оставшегося после пропускания газов раствора гидроксида калия выделилось 672 мл газа (при н.у.), неспособного к дальнейшему окислению. Напишите формулу соли, в результате разложения которой был получен вышеупомянутый газ (например,  $\text{CaCO}_3$ ).
  3. Вычислите массовую долю кислорода в смеси этих солей. Ответ выразите в процентах и округлите до целых (например, 15).

4. Вычислите, насколько увеличилась масса склянки с серной кислотой. Ответ выразите в граммах и округлите до десятых (например, 25,6).
15. 100 мл 20 % раствора иодида калия подвергли электролизу. Для нейтрализации полученного после электролиза раствора требуется затратить 200 мл 1,0 моль/л хлороводородной кислоты.
1. Какой продукт реакции выделяется на аноде? В ответе укажите его формулу (например,  $H_2O$ ).
  2. Каким продуктом реакции обусловлено изменение pH раствора при проведении электролиза? В ответе укажите его формулу (например,  $H_2O$ ).
  3. Вычислите, какая масса продукта, выделившегося на аноде, образовалась? Ответ представьте в граммах и округлите до десятых (например, 15,1).
  4. Какой объем газа выделился в процессе электролиза? Ответ представьте в миллилитрах (при н.у.) и округлите до целых (например, 25).

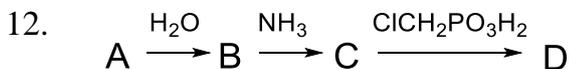
### 3.1.3 Задания 11 класса

1. Какие из перечисленных молекул способны образовывать **водородные связи**?
  1.  $H_2O$
  2.  $H_2$
  3.  $HCl$
  4.  $CH_3OH$
  5.  $F_2$
  6.  $CHCl_3$
2. Выберите химические явления из перечисленного списка:
  1. Использование солевой грелки
  2. Возгонка льда
  3. Сминание бумаги
  4. Превращение белого олова в серое олово
  5. Правильные ответы отсутствуют
3. Массовые доли элементов в соединении **A**, которое применяется в качестве катализатора в органическом синтезе, а также в производстве полупроводников, следующие:  $\omega(C) = 50,00\%$ ;  $\omega(H) = 12,50\%$ , остальную долю занимает катион металла. В ответе напишите символ этого металла (например, **V**).
4. С помощью прибавления концентрированной азотной кислоты можно доказать наличие в белке каких аминокислот:
  1. глицин;
  2. триптофан
  3. аланин;
  4. цистеин
  5. фенилаланин
  6. изолейцин

5. Какие вещества дают положительную реакцию с раствором хлорида железа:
1. Салициловая кислота;
  2. Карболовая кислота
  3. Серная кислота;
  4. Изопропанол
  5. 1,4-диметоксибензол
  6. 4-метоксифенол
6. Выберите реакцию, наиболее эффективную (по массе) для получения брома из его соединений (выход принять равным 100%):
1.  $KBr + H_2SO_4 + MnO_2 \rightarrow$  ;
  2.  $H_2S + KBr + HCl \rightarrow$
  3.  $H_2SO_4 + HBr \rightarrow$ ;
  4.  $N_2H_4 \cdot HCl + KBrO_3 \rightarrow N_2 + \dots$
7. Какая валентность атома азота в азотной кислоте?
1. 1
  2. 2
  3. 3
  4. 4
  5. 5
8. Какие из представленных частиц имеют такую же **конфигурацию внешнего электронного уровня**, как и частица  $P^{+5}$ .
1.  $S^{+4}$
  2. Al
  3.  $Mg^{2+}$
  4.  $C^{+2}$
  5.  $O^{-2}$
  6. Ne
9. Метанол – один из ключевых продуктов промышленного органического синтеза. Его получают из синтез-газа по обратимой экзотермической реакции:  
 $CO + H_2 \leftrightarrow CH_3OH + Q$   
 Каким образом можно увеличить выход метанола в этой реакции?
1. Увеличить температуру и давление
  2. Уменьшить температуру и давление
  3. Увеличить температуру и уменьшить давление
  4. Уменьшить температуру и увеличить давление
10. При взаимодействии сульфата меди с концентрированным раствором аммиака можно получить темно-синие кристаллы комплексной соли. Согласно уравнению реакции 8,1 г сульфата меди требуется 13,6 г 25,0 мас. % раствора аммиака. Вычислите массовую долю азота в образующемся комплексном соединении. Ответ представьте в процентах и округлите до десятых (например, 11,5).
11. Смесь карбоната, сульфата и нитрита одного и того же металла массой 36 г разделили на две равные части. Первую часть растворили в избытке соляной

кислоты. Выделившиеся газы пропустили через 400 г 20%-ного водного раствора гидроксида калия. В результате массовые доли всех солей в растворе (1) оказались равны. Вторую часть смеси растворили в воде и добавили избыток раствора хлорида бария. В результате реакции выпал осадок (2), молярные доли солей в котором оказались равны. Известно, что содержание сульфата металла в исходной смеси на 3 г больше, чем нитрита.

1. Запишите химическую формулу сульфата металла (например,  $\text{CuSO}_4$ ).
2. Рассчитайте массу карбоната металла в исходной смеси. Результат округлите до десятых (например, 1,2).
3. Рассчитайте массовую долю щелочи в растворе (1). Учитывайте, что в растворе образовывались только средние соли. Результат округлите до сотых (например, 0,99).
4. Рассчитайте в осадке (2) массовую долю в % соли, обладающей наименьшей молярной массой. Результат округлите до десятых (например, 12,2).



На данной схеме представлена возможная схема получения известного гербицида, изобретенного в компании Монсанто.

Известно, что соединение **A** содержит 80,94% хлора по массе, соединение **B** содержит 37,52% хлора по массе и является важным продуктом промышленного органического синтеза. Соединение **C** – единственная аминокислота, участвующая в биосинтезе белков и не имеющая оптических изомеров.

1. Напишите брутто-формулу соединения **A** (например,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_1\text{N}_5\text{Br}_1$ ).
2. Назовите соединение **B** по рациональной номенклатуре (например, изопропилвторбутилметан).
3. Установите массовую долю кислорода в соединении **D** и напишите её в ответе с точностью до десятых (например, 14,9).
4. Соединение **C** образует хелатную соль с металлом **M**, в которой массовая доля металла составляет 30,02%. В ответе напишите символ этого металла (например, V).

13. Одно из соединений кобальта (соединение **A**) используют в аналитической химии для качественной реакции на ионы калия.

1. Массовые доли некоторых элементов, входящих в состав соединения **A**:  $\omega(\text{Na})=17,08\%$ ;  $\omega(\text{N})=20,79\%$ ;  $\omega(\text{O})=47,52\%$ . Напишите формулу соединения **A** (например,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ).
2. При проведении реакции получения соединения **A** происходит выделение газа, который со временем бурлит на воздухе. Напишите формулу этого газа (например,  $\text{CO}_2$ ).
3.  $\text{CoCl}_2 + \text{NaNO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow$

Закончите уравнение реакции получения соединения **A**. В ответе напишите сумму коэффициентов всех участников реакции (например, 12).

4. Напишите степень окисления центрального атома соединения А (например, -3).
14. Смесь четырех веществ: два алкина и два алкена, пропустили через раствор реактива Толленса, при этом образовался желто-серый осадок ( $\omega(\text{Ag})=90\%$ ). Оставшаяся смесь полностью поглотилась водным раствором смеси сульфата ртути и серной кислоты.
1. Напишите формулу реактива Толленса (например,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ).
  2. Напишите название соединения, которое получится после подкисления образовавшегося ранее желто-серого осадка (например, этен).
  3. Известно, что оставшийся раствор содержит кетон. При прибавлении к этому кетону растворов йода и гидроксида натрия образуется йодоформ и натриевая соль кислоты с  $\omega(\text{C})=40\%$ . Напишите название исходного алкина (например, этин).
  4. Известно, что оставшийся раствор кроме кетона содержит два различных одноатомных спирта, применяемые в антисептических средствах. Напишите названия исходных алкенов в алфавитном порядке, через запятую, без пробелов (например, бут-2-ин,этин).
15. 100 мл 20 % раствора иодида калия подвергли электролизу. Для нейтрализации полученного после электролиза раствора требуется затратить 200 мл 1,0 моль/л хлороводородной кислоты.
1. Какой продукт реакции выделяется на аноде? В ответе укажите его формулу (например,  $\text{H}_2\text{O}$ ).
  2. Каким продуктом реакции обусловлено изменение рН раствора при проведении электролиза? В ответе укажите его формулу (например,  $\text{H}_2\text{O}$ ).
  3. Вычислите, какая масса продукта, выделившегося на аноде, образовалась? Ответ представьте в граммах и округлите до десятых (например, 15,1).
  4. Какой объем газа выделился в процессе электролиза? Ответ представьте в миллилитрах (при н.у.) и округлите до целых (например, 25).

### 3.2 Критерии оценки заданий Интернет-тура

#### 3.2.1 Задания 9 класса

№	Балл	
1	6	1,3,5
2	4	3
3	4	4
4	6	3,4

5	6	1,3,4,6
6	6	10
7	4	3
8	6	3,5,6
9	4	4
10	6	1
11.1	4	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /na <sub>2</sub> so <sub>4</sub> /NA <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
11.2	4	10,6/10.6
11.3	4	0,18/0,19/0.18/0.19
11.4	4	45,8/45.8
12.1	4	Sr/sr/SR
12.2	4	SrCO <sub>3</sub> /srco <sub>3</sub> /SRCO <sub>3</sub>
12.3	4	7,4/7.4
12.4	4	Sr(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /sr(hco <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /SR(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
13.1	4	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /h <sub>2</sub> o <sub>2</sub>
13.2	4	O <sub>2</sub> /o <sub>2</sub>
13.3	4	MnO <sub>2</sub> /mno <sub>2</sub> /MNO <sub>2</sub>
13.4	4	14
14.1	4	NH <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> /nh <sub>4</sub> no <sub>2</sub>
14.2	4	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> /nh <sub>4</sub> hco <sub>3</sub>
14.3	4	57
14.4	4	1,8/1.8
15.1	4	15
15.2	4	1266
15.3	4	1,7/1.7
15.4	4	60
<b>ИТОГО</b>	<b>132</b>	

## 3.2.2 Задания 10 класса

№	Балл	
1	6	1,2,3,5
2	4	1,3,5
3	4	3
4	6	2
5	6	1,2,3
6	6	1,3
7	4	1,2
8	6	2,5,6
9	4	4
10	6	24,6/24.6
11.1	4	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /na <sub>2</sub> so <sub>4</sub> /NA <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
11.2	4	10,6/10.6
11.3	4	0,18/0,19/0.18/0.19
11.4	4	45,8/45.8
12.1	4	Sr/sr/SR
12.2	4	SrCO <sub>3</sub> /srco <sub>3</sub> /SRCO <sub>3</sub>
12.3	4	7,4/7.4
12.4	4	Sr(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /sr(hco <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /SR(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
13.1	4	Na <sub>3</sub> [Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]/NA <sub>3</sub> [CO(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]/na <sub>3</sub> [co(no <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]/ Na <sub>3</sub> Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> /NA <sub>3</sub> CO(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> /na <sub>3</sub> co(no <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>
13.2	4	NO/no/No/nO
13.3	4	17
13.4	4	+3/+ 3/3
14.1	4	NH <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> /nh <sub>4</sub> no <sub>2</sub>
14.2	4	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> /nh <sub>4</sub> hco <sub>3</sub>
14.3	4	57

<i>№</i>	<i>Балл</i>	
14.4	4	1,8/1.8
15.1	4	i2/I2/J2/j2
15.2	4	koh/КОН
15.3	4	12.7/12,7
15.4	4	1120

### 3.2.3 Задания 11 класса

<i>№</i>	<i>Балл</i>	
1	6	1,3,4
2	4	5
3	4	Al
4	6	2,5
5	6	1,2,6
6	6	3
7	4	4
8	6	3,5,6
9	4	4
10	6	24,6/24.6
11.1	4	Na2SO4/na2so4/NA2SO4
11.2	4	10,6/10.6
11.3	4	0,18/0,19/0.18/0.19
11.4	4	45,8/45.8
12.1	4	C2HCl3/C2HCL3/c2hcl3
12.2	4	хлоруксусная кислота/монохлоруксусная кислота/Хлоруксусная кислота/Монохлоруксусная кислота
12.3	4	47,3/47.3
12.4	4	Cu/CU/cu
13.1	4	Na3[Co(NO2)6]/NA3[CO(NO2)6]/na3[co(no2)6]/ Na3Co(NO2)6/NA3CO(NO2)6/na3co(no2)6

№	Балл	
13.2	4	NO/no/No/nO
13.3	4	17
13.4	4	+3/+ 3/3
14.1	4	[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]OH/Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH/ag(nh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> oh/ [AG(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]OH/[ag(nh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]oh
14.2	4	этин/Этин
14.3	4	пропин/Пропин
14.4	4	пропен,этен/пропен, этен/Пропен,этен/Пропен,Этен
15.1	4	i2/I2/J2/j2
15.2	4	koh/КОН
15.3	4	12.7/12,7
15.4	4	1120

**Ректор федерального государственного автономного  
образовательного учреждения высшего  
образования «Пермский государственный национальный  
исследовательский университет»,  
председатель оргкомитета Многопредмет'  
олимпиады «Юные таланты»,  
профессор**

**Д. Г. Красильников**