

2.2. Критерии оценивания заданий Теоретического тура

2.2.2. Задания 10 класса

Задача №10-1

1. При сплавлении некоторых оксидов с углем образуются бинарные соединения – карбиды, которые способны разлагаться водой и кислотами с выделением газообразных углеводородов. Среди карбидов можно выделить метаниды, которые содержат углерод в степени окисления -4 и разлагаются с выделением метана CH_4 , а также ацетилениды, которые фактически являются солями очень слабой кислоты – ацетилена C_2H_2 и выделяют его при действии более сильных кислот. Превращение $\text{I} \rightarrow \text{II}$ – известный промышленный процесс пиролиза метана с образованием ацетилена. Самым распространенным карбидом-метанидом является карбид алюминия Al_4C_3 (вещество **В**), а карбидом-ацетиленидом – карбид кальция CaC_2 (вещество **Г**). Тогда **А** – оксид алюминия Al_2O_3 , который действительно входит в состав глины и драгоценных камней, а **Б** – оксид кальция CaO .

$M(\text{Al}_2\text{O}_3) / M(\text{CaO}) = 102 / 56 = 1.82$, что соответствует условию.

При неполном гидрировании ацетилена можно получить этилен C_2H_4 , который также получается при дегидратации этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, в котором $\square(\text{O}) = 16 / 46 = 0.3478$ (34.78%), что также соответствует условию.

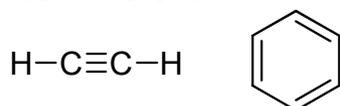
При нагревании ацетилена с активированным углем происходит его тримеризация с образованием бензола C_6H_6 .

Таким образом,

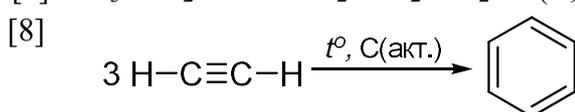
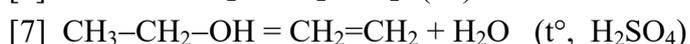
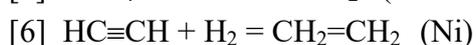
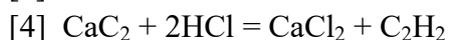
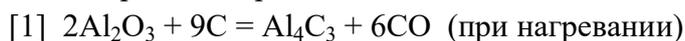
А– Al_2O_3 , **Б**– CaO , **В**– Al_4C_3 , **Г**– CaC_2 , **Д**– $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

2. Углеводороды **I**– CH_4 **II**– C_2H_2 , **III**– C_2H_4 , **IV**– C_6H_6 ,

Структурные формулы ацетилена и бензола:



3. Уравнения реакций:



Разбалловка

№	Элемент ответа	Баллы
1.	Формулы веществ А – Д Подтверждение расчетом	$4 \times 0,5 = 2 \text{ б}$ 1 б
2	Брутто-формулы углеводородов I – IV	$4 \times 0,5 = 2 \text{ б}$

	Структурные формулы углеводородов II и IV	2×0,5 = 1 б
3.	Уравнения реакций 1–8.	8×0,5 = 4 б
	Итого	10 баллов

Задача №10-2

1. Общую формулу алкенов можно обозначить как C_nH_{2n} . Тогда, общие формулы продуктов хлорирования и бромирования будут соответственно $C_nH_{2n}Cl_2$ и $C_nH_{2n}Br_2$. Молярные массы данных веществ будут равны $(14n+71)$ и $(14n+160)$ г/моль. По условию, молярные массы отличаются в 1,899 раз, то получим уравнение:

$$(14n+160) / (14n+71) = 1,899, \text{ откуда } n = 2, \text{ то есть формула А – } C_2H_4.$$

2. Структурные формулы веществ:

А	Б	В	Г
$CH_2=CH_2$	$\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \quad \\ Cl \quad Cl \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \quad \\ Br \quad Br \end{array}$	CH_3-CH_3

3. Согласно следствию закона Гесса, теплота реакции равна разности теплот образования продуктов и исходных веществ. Для реакции гидрирования этилена

$$Q = Q_{обр}(C_2H_6) - Q_{обр}(C_2H_4) = 85 - (-52,5) = 137,5 \text{ кДж/моль.}$$

Термохимическое уравнение:



В соответствии с принципом Ле Шателье, для увеличения выхода пропана (смещение равновесия вправо) нужно **уменьшить температуру и увеличить давление.**

4. Исходное давление в реакторе при 25°C (298K) составляет 559,25 мм рт.ст., тогда при 100°C (373K) давление будет равно:

$$p(\text{исх}) = 559,25 \cdot 373/298 = 700 \text{ мм рт.ст. или } 700/750 = 0,933 \text{ бар.}$$

Если исходное давление этилена равно a , то давление водорода будет $2,5a$, получим уравнение $a + 2,5a = 0,933$, откуда $a = p^0(C_2H_4) = 0,267 \text{ бар}$, $p^0(H_2) = 0,667 \text{ бар}$.

Составим материальный баланс реакции гидрирования этилена через давления в барах:

	C_2H_4	+	H_2	=	C_2H_6
исх. давление, бар	0,267		0,667		0
прореагировало, бар	x		x		
образовалось, бар	$(0,267 - x)$		$(0,667 - x)$		x

Конечное давление при 100°C равно $520/750 = 0,693 \text{ бар}$, тогда

$$(0,267 - x) + (0,667 - x) + x = 0,693, \text{ откуда } x = 0,24$$

Равновесные давления веществ:

$$p(C_2H_4) = 0,0267 \text{ бар}, p(H_2) = 0,427 \text{ бар}, p(C_2H_6) = 0,24 \text{ бар.}$$

$$\text{Равновесный выход реакции } \eta = 0,24/0,267 = 0,9 \text{ или } 90\%$$

$$\text{Константа равновесия: } K_p = 0,24 / (0,0267 \cdot 0,427) = 21$$

5. Константу равновесия при 133,9°C (406,9K) рассчитаем, используя уравнение изобары Вант-Гоффа:

$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$, где $\Delta H = -137000 \text{ Дж/моль}$ – изменение энтальпии реакции гидрирования.

$$\ln \frac{K_{406,9}}{21} = \frac{-137000 (406,9 - 373)}{8,31 \cdot 373 \cdot 406,9}, \text{ откуда } K_{406,9} = 0,53$$

Исходное давление в реакторе при 25°C (298K) составляет 512,66 мм рт.ст., тогда при 133,9°C (406,9K) давление будет равно:

$p(\text{исх}) = 512,66 \cdot 406,9 / 298 = 700$ мм рт.ст. или $700 / 750 = 0,933$ бар (как в предыдущем пункте), тогда

$$p^0(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,267 \text{ бар}, p^0(\text{H}_2) = 0,667 \text{ бар}.$$

Составим выражение для константы равновесия:

$$K_p = \frac{x}{(0,267-x)(0,667-x)} = 0,53, \quad \text{откуда} \quad x = 0,0644$$

Равновесные давления веществ:

$$p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,202 \text{ бар}, p(\text{H}_2) = 0,602 \text{ бар}, p(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,0644 \text{ бар (общее давление} = 0,868 \text{ бар)}.$$

Мольные доли веществ в смеси:

$$\chi(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,202 / 0,868 = \mathbf{23,26\%}$$

$$\chi(\text{H}_2) = 0,602 / 0,868 = \mathbf{69,32\%}$$

$$\chi(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,0644 / 0,868 = \mathbf{7,42\%}$$

Разбалловка

№	Элемент ответа	Баллы
1.	Молекулярная брутто-формула А	1 б
2	Структурные формулы веществ А – Г	$4 \times 0,5 = \mathbf{2 б}$
3.	Тепловой эффект Q реакции гидрирования	0,5 б
	Термохимическое уравнение	0,5 б
	Характер изменения температуры и давления	$2 \times 0,5 = \mathbf{1 б}$
4.	Парциальные давления веществ при 100°C	$3 \times 0,5 = \mathbf{1,5 б}$
	Равновесный выход реакции при 100°C	0,5 б
	Константа равновесия при 100°C	0,5 б
5.	Константа равновесия при 133,9°C	1 б
	Равновесный состав смеси при 133,9°C	$3 \times 0,5 = \mathbf{1,5 б}$
	Итого	10 баллов

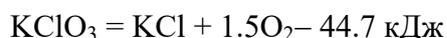
Задача №10-3

1. Состав бертолетовой соли $\text{K}_x\text{Cl}_y\text{O}_z$

$$x : y : z = 31,84 / 39 : 28,98 / 35,5 : 39,18 / 16 = 0,816 : 0,816 : 2,448 = 1 : 1 : 3$$

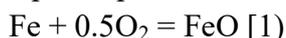
Бертолетова соль – KClO_3

Термохимическое уравнение реакции разложения:



2. $n(\text{Fe}) = 16,8 / 56 = 0,3$ моль

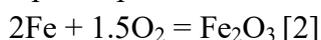
При сгорании железа до оксида железа (II) протекает реакция:



По уравнению реакции $n(\text{FeO}) = n(\text{Fe}) = 0,3$ моль

В расчете на 1 моль $\text{FeO} Q_{(1)} = 81,6 / 0,3 = \mathbf{272 \text{ кДж}}$

При сгорании железа до оксида железа (III) протекает реакция:

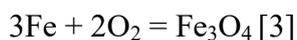


По уравнению реакции $n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,5n(\text{Fe}) = 0,15$ моль

В расчете на 1 моль $\text{Fe}_2\text{O}_3 Q_{(2)} = (81,6 + 42) / 0,15 = \mathbf{824 \text{ кДж}}$

Железная окалина – смешанный оксид железа Fe_3O_4 ($\omega(\text{O}) = 27,59\%$)

При сгорании железа до железной окалины протекает реакция:



Нетрудно заметить, что реакция [3] представляет собой сумму реакций [1] и [2], следовательно, ее тепловой эффект

$$Q_{(3)} = Q_{(1)} + Q_{(2)} = 272 + 824 = 1096 \text{ кДж}$$

Термохимическое уравнение:



$$3. n(\text{O}_2) = 1000 / 22.4 = 44.64 \text{ моль}$$

По уравнению разложения $n(\text{KClO}_3) = n(\text{O}_2) / 1.5 = 29.76 \text{ моль}$

Для разложения этого количества бертолетовой соли требуется

$$Q = 44.7 \times 29.76 = 1330.3 \text{ кДж}$$

Тогда количество вещества железной окалины, при образовании которой выделяется столько же тепла, составляет

$$n = 1330.3 / 1096 = 1.214 \text{ моль}$$

По уравнению [3] $n(\text{Fe}) = 3n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 3.642 \text{ моль}$

Таким образом, для приготовления хлоратной свечи требуется:

$$m(\text{KClO}_3) = 29.76 \times 122.5 = 3645.6 \text{ г} = 3.646 \text{ кг}$$

$$m(\text{Fe}) = 3.642 \times 56 = 203.95 \text{ г}$$

Разбалловка

№	Элемент ответа	Баллы
1.	Формула бертолетовой соли	1 б
	Термохимическое уравнение реакции разложения бертолетовой соли	1 б
2	Уравнения реакций сгорания железа до оксидов железа (II) и (III)	$2 \times 0,5 = 1 \text{ б}$
	Тепловые эффекты реакций сгорания железа до оксидов железа (II) и (III)	$2 \times 1 = 2 \text{ б}$
	Тепловой эффект реакции сгорания железа до железной окалины	1 б
	Термохимическое уравнение реакции сгорания железа до железной окалины	1 б
3.	Массы железного порошка и бертолетовой соли	$2 \times 1,5 = 3 \text{ б}$
	Итого	10 баллов

Задача № 10-4

1. Судя по описанию, в задаче описаны химические свойства серебра Ag, так как именно для него свойственно на воздухе покрываться черной пленкой сульфида Ag_2S . Проверим это:

$$\omega(\text{Ag}) = 107,87 \times 2 / (107,87 \times 2 + 32) = 0,8708 = 87,08\% \text{ - соответствует условию.}$$

При действии на черный Ag_2S азотной кислоты он превращается в белый сульфат Ag_2SO_4 , а при реакции со смесью соляной кислоты и пероксида водорода – в белый хлорид AgCl . Растворение хлорида серебра в растворе тиосульфата натрия может приводить к веществам состава $\text{Na}_x[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_y]$. Рассчитаем молярные массы, исходя из известных массовых долей:

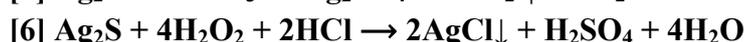
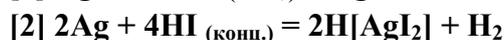
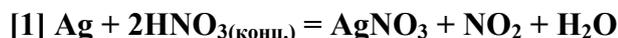
$$M(\Gamma) = 107,87 / 0,2691 = 400,9 \text{ г/моль} - \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$$

$$M(\Delta) = 107,87 / 0,193 = 558,9 \text{ г/моль} - \text{Na}_5[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$$

Таким образом,

X	A	Б	В	Г	Д
Ag	Ag ₂ S	Ag ₂ SO ₄	AgCl	Na ₃ [Ag(S ₂ O ₃) ₂]	Na ₅ [Ag(S ₂ O ₃) ₃]

2. Уравнения реакций:



3. В кубической гранецентрированной ячейке атомы соприкасаются на диагонали грани (обозначим $d_{\text{гр}}$), то есть $d_{\text{гр}} = 4r$. Диагональ грани по теореме Пифагора $d_{\text{гр}}^2 = a^2 + a^2 = 2a^2$, откуда

$$d_{\text{гр}} = a \cdot \sqrt{2} = 4r, \quad r_{\text{ат}} = a \cdot \sqrt{2} / 4 = 408,6 \cdot \sqrt{2} / 4 = 144,5 \text{ пм}$$

Плотность можно найти по формуле:

$\rho(X) = \frac{M_X \cdot N_X}{a^3 \cdot N_A}$, где N – число атомов в одной элементарной ячейке (для гранецентрированной ячейки N = 4), то

$$\rho(\text{Ag}) = 107,87 \times 4 / ((4,086 \cdot 10^{-8})^3 \times 6,02 \cdot 10^{23}) = 10,5 \text{ г/см}^3.$$

4. Диссоциация сульфида серебра может быть представлена схемой



исходя из которой $IP(\text{Ag}_2\text{S}) = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]$

Из уравнения электролитической диссоциации следует $[\text{Ag}^+] = 2[\text{S}^{2-}]$,

тогда $IP(\text{Ag}_2\text{S}) = (2[\text{S}^{2-}])^2 \cdot [\text{S}^{2-}] = 4[\text{S}^{2-}]^3$.

Также, из уравнения диссоциации видно, что $C_M(\text{Ag}_2\text{S}) = [\text{S}^{2-}]$, то

$C_M(\text{Ag}_2\text{S}) =$

Тогда, $C(\text{S}^{2-}) = [\text{S}^{2-}] = 2,62 \cdot 10^{-17} \text{ моль/л}$,

$$C(\text{Ag}^+) = [\text{Ag}^+] = 2 \times 2,62 \cdot 10^{-17} = 5,24 \cdot 10^{-17} \text{ моль/л}$$

1 мкг (10^{-6} г) ионов серебра будет содержаться в объеме раствора:

$$V(\text{р-ра}) = m / (C \times M) = 10^{-6} / (5,24 \cdot 10^{-17} \times 107,87) = 1,77 \cdot 10^8 \text{ л}$$

Разбалловка

№	Элемент ответа	Баллы
1.	Формулы X и веществ А–Д	$6 \times 0,5 = 3 \text{ б}$
2	Уравнения реакций 1–7	$7 \times 0,5 = 3,5 \text{ б}$
3.	Радиус и плотность X	$2 \times 1 = 2 \text{ б}$
4	Молярные концентрации ионов	$2 \times 0,5 = 1 \text{ б}$
	Объем насыщенного водного раствора	$0,5 \text{ б}$
	Итого	10 баллов

1. Обозначим формулу **A** как C_xH_y (отсутствие в формуле кислорода можно потом доказать расчетом). Тогда схема сгорания будет иметь вид: $C_xH_y \rightarrow xCO_2 + y/2H_2O$

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

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

$$n(CO_2) = V / V_m = 22.4 / 28 = 0.8 \text{ моль}, \quad n(C) = n(CO_2) = 0.8 \text{ моль}$$

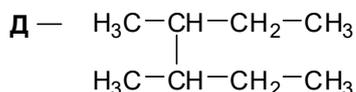
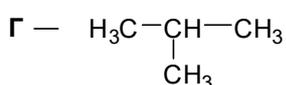
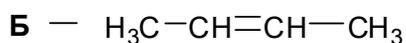
$$n(H_2O) = m / M = 18 / 18 = 1 \text{ моль}, \quad n(H) = 2n(H_2O) = 2 \text{ моль}$$

$$x : y = n(C) : n(H) = 0.8 : 2 = 2 : 5 = 4 : 10$$

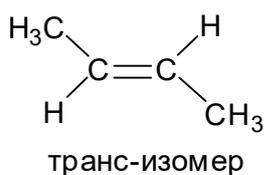
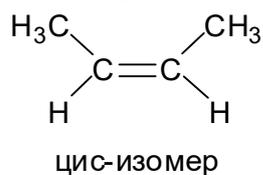
Получаем, что единственным разумным вариантом углеводорода **A** является C_4H_{10}

2. Поскольку **B** имеет *цис*, *транс*-изомеры, то это вещество – бутен-2. Присоединение к нему HBr приведет к образованию 2-бромбутана (вещество **B**). Реакция 2-бромбутана с натрием (реакция Вюрца) приведет к 3,4-диметилгексану (вещество **D**). Изомеризация бутана при нагревании в присутствии $AlCl_3$ даст изобутан (2-метилпропан, вещество **Г**).

Таким образом,

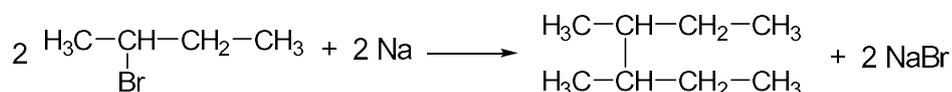
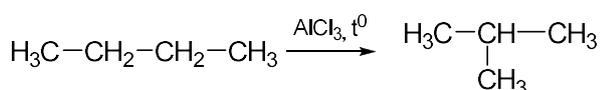
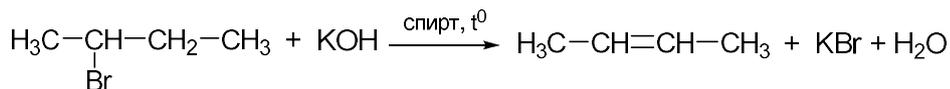
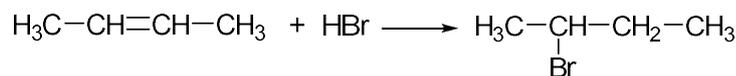
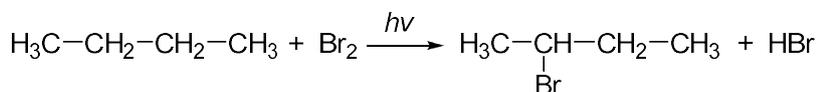
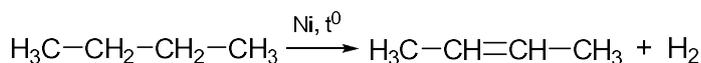
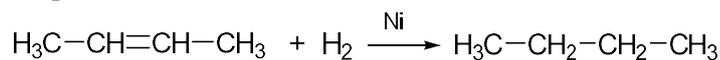


3. Изомеры вещества **B**:



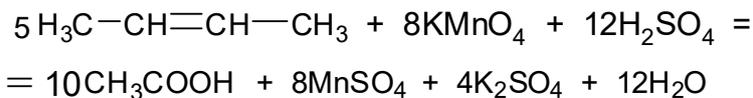
$H_2C=CH-CH_2-CH_3$ изомер положения кратной связи (бутен-1)

4. Уравнения реакций:



* в реакции 2-бромбутана со спиртовым раствором щелочи может быть указана любая щелочь (NaOH, KOH и др.)

5.



$$n(\text{B}) = V / V_m = 0.56 / 22.4 = 0.025 \text{ моль}$$

$$n(\text{KMnO}_4) = n(\text{B}) \times 8/5 = 0.04 \text{ моль}$$

$$V(\text{KMnO}_4) = n / C = 0.04 / 0.1 = 0.4 \text{ л} = \mathbf{400 \text{ мл}}$$

Разбалловка

№	Элемент ответа	Баллы
1.	Брутто-формула А	1 б
2.	Структурные формулы веществ А–Д	$5 \times 0.5 = \mathbf{2.5 \text{ б}}$
3.	<i>Цис</i> - и <i>транс</i> -изомеры вещества Б	$2 \times 0.5 = \mathbf{1 \text{ б}}$
4.	Уравнения реакций	$7 \times 0.5 = \mathbf{3.5 \text{ б}}$
5.	Уравнение реакции Б с раствором KMnO ₄	1 б
	Объем раствора KMnO ₄	1 б
	Итого	10 баллов