

10 класс

Автор задания – Шершнев И.А.

I вариант

Описание эксперимента:

В трёх пронумерованных пробирках без этикеток находятся один оранжевый и два бесцветных водных раствора неизвестных соединений. Известно, что это индивидуальные соли; представителей классов двойных, смешанных и комплексных солей выдано не было. Для определения содержимого каждой пробирки были проделаны следующие операции.

1. К отобранной пробе раствора №1 добавили избыток концентрированного раствора гидроксида натрия, пробу подогрели и поднесли к горлышку пробирки смоченную водой лакмусовую бумажку.
2. К отобраным пробам растворов №2 и №3 добавили концентрированную соляную кислоту.
3. К отобранной пробе раствора №2 добавили серную кислоту.
4. К отобранной пробе раствора №2 добавили раствор хлорида кальция.
5. К одной отобранной пробе раствора №3 был добавлен раствор нитрата серебра, ко второй — раствор гидроксида натрия.
6. К отобранной пробе раствора №3 был добавлен раствор роданида калия (KSCN).
7. Раствор в пробирке №2 выпарили, и пробу сухой соли поместили в пламя горелки.

Задание:

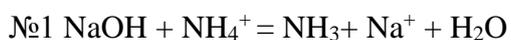
1. Установите три катиона и три аниона, составляющие неизвестные вещества, и соотнесите их с номерами пробирок. Напишите уравнения всех протекающих реакций.
2. Зачем к горлышку пробирки подносили лакмусовую бумажку? Подтвердите ответ уравнением реакции.
3. Зачем был проведён дополнительный эксперимент с серной кислотой вместо соляной? Объясните различие в результатах.

Решение:

В первом эксперименте протекают следующие реакции:



оранжевый раствор бихромата становится жёлтым из-за перехода в хромат



выделяется аммиак, имеющий резкий запах нашатырного спирта

Химик поднёс смоченную бумажку, так как в воде аммиак претерпевает реакцию:

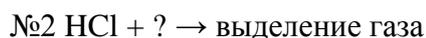


pH возрастает и лакмусовая бумажка окрашивается в синий цвет.

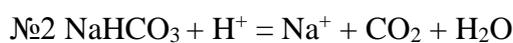
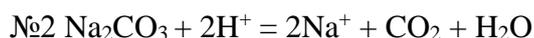
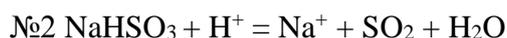
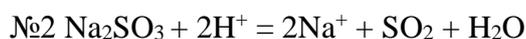
Таким образом, в пробирке №1 – $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Из последнего эксперимента можно сделать вывод о наличии Na^+ в пробирке №2 – этот катион окрашивает пламя горелки в яркий жёлтый цвет.

При добавлении соляной кислоты протекают следующие процессы:



Возможные варианты реакций в пробирке №2:



SO_2 имеет запах, но если проводить реакцию с соляной кислотой (которая сама имеет сильный запах), его очень трудно почувствовать. С нелетучей серной кислотой различить карбонаты и сульфиты намного проще.

Раз запаха SO_2 в эксперименте с серной кислотой не наблюдалось, значит, был взят карбонат или гидрокарбонат.

При добавлении хлорида кальция:



Осадок не выпадает, так как гидрокарбонат кальция относительно хорошо растворим.

Впоследствии, может протекать такая реакция:

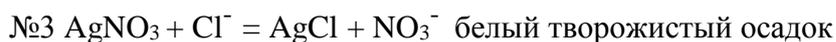


с выпадением белого осадка карбоната кальция, но идёт она гораздо медленнее, чем, если бы в пробирке был карбонат натрия.

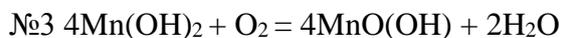
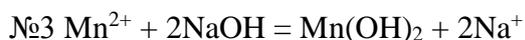
Таким образом, в пробирке №2 – NaHCO_3 .

Перейдём к пробирке №3.

При добавлении нитрата серебра протекает реакция:



При добавлении же щёлочи выпадает розово-бурый осадок гидроксида марганца (II), очень быстро буреющий на воздухе:



(один из вариантов, принимаются также другие формы гидроксидов Mn(III), Mn(IV) или MnO_2)

Тиоцианат калия добавили, чтобы убедиться, что в растворе нет катиона Fe^{3+} , который также даёт бурый осадок со щёлочью. Если бы он присутствовал, появилось бы кроваво-красное окрашивание, но такого не наблюдалось.

Таким образом, в пробирке №3 – MnCl_2 .

Рекомендации к оцениванию:

- | | |
|---|--------------------|
| 1) Корректное сопоставление ионов с номерами пробирок по 0,75 балла | 0,75·6 = 4,5 балла |
| 2) 6 уравнений реакций (щёлочь с бихроматом и катионом аммония, кислота с гидрокарбонатом, хлорид с нитратом серебра, две реакции с Mn^{2+}) по 0,5 балла | 0,5·6 = 3 балла |
| 3) Ответы на два дополнительных вопроса по 0,25 балла | 0,25·2 = 0,5 балла |

ИТОГО

8 баллов

II вариант

Описание эксперимента:

В трёх пронумерованных пробирках без этикеток находятся три водных раствора неизвестных соединений: два жёлтых и один бесцветный. Известно, что это индивидуальные соли; представителей классов двойных, смешанных и комплексных солей выдано не было. Для определения содержимого каждой пробирки были проделаны следующие операции.

1. К отобранной пробе раствора №1 добавили избыток концентрированного раствора гидроксида натрия, пробу подогрели и поднесли к горлышку пробирки смоченную водой лакмусовую бумажку.
2. К отобранной пробе раствора №2 добавили раствор гидроксида натрия.
3. К отобраным пробам растворов №1 и №3 добавили серную кислоту.
4. К отобранной пробе раствора №3 добавили раствор хлорида кальция.

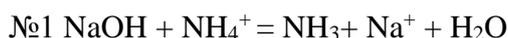
5. К отобранной пробе раствора №2 добавили раствор роданида калия (KSCN).
6. К отобранной пробе раствора №2 был добавлен раствор нитрата серебра.
7. Раствор в пробирке №3 выпарили, и пробу сухой соли поместили в пламя горелки.

Задание:

1. Установите три катиона и три аниона, составляющие неизвестные вещества, и соотнесите их с номерами пробирок. Напишите уравнения всех протекающих реакций.
2. Зачем к горлышку пробирки подносили лакмусовую бумажку? Подтвердите ответ уравнением реакции.
3. Оцените возможность определения содержимого раствора №3 с использованием концентрированной уксусной кислоты вместо серной. Объясните Ваш ответ.

Решение:

В первом эксперименте протекают следующие реакции:

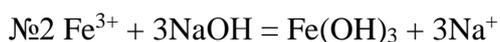


выделяется аммиак, имеющий резкий запах нашатырного спирта

Химик поднёс смоченную бумажку, так как в воде аммиак претерпевает реакцию:

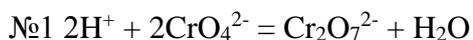


pH возрастает и лакмусовая бумажка окрашивается в синий цвет.



бурый осадок

При добавлении серной кислоты к пробе, отобранной из пробирки №1:

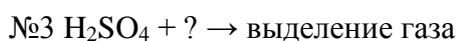


жёлтый раствор хромата становится оранжевым из-за перехода в бихромат

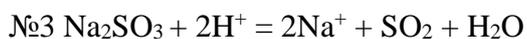
Таким образом, в пробирке №1 – $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$.

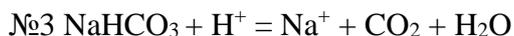
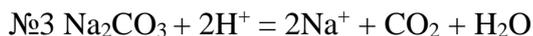
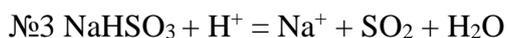
Из последнего эксперимента можно сделать вывод о наличии Na^+ в пробирке №3 – этот катион окрашивает пламя горелки в яркий жёлтый цвет.

При добавлении серной кислоты к пробе из пробирки №3 происходит реакция:



Возможные варианты реакции в пробирке №3:

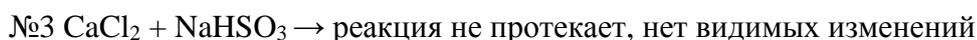




SO_2 имеет запах, но если проводить реакцию с концентрированной уксусной кислотой (которая сама имеет сильный запах), его очень трудно почувствовать. С нелетучей серной кислотой различить карбонаты и сульфиты намного проще.

Раз запах в эксперименте с серной кислотой наблюдался, значит, был взят сульфит или гидросульфит.

При добавлении хлорида кальция:



Осадок не выпадает, так как гидросульфит кальция относительно хорошо растворим.

Впоследствии, может протекать такая реакция:



с выпадением белого осадка сульфита кальция, но идёт она гораздо медленнее, чем, если бы в пробирке был сульфит натрия.

Таким образом, в пробирке **№3 – NaHSO₃**.

Вернёмся к пробирке №2.

Чтобы убедиться в присутствии железа (III) добавили тиоцианат калия:



красно-красное окрашивание раствора

При добавлении нитрата серебра протекает реакция:



выпадает лимонно-жёлтый творожистый осадок

В жёлтом растворе трудно определить желтизну осадка, но другие типичные жёлтые осадки с серебром (иодид, ортофосфат) невозможны в данном случае (из-за наличия в растворе Fe^{3+} , FePO_4 – малорастворим, FeI_3 – крайне нестабилен).

Таким образом, в пробирке **№2 – FeBr₃**.

Рекомендации к оцениванию:

1) Корректное сопоставление ионов с номерами пробирок по 0,75 балла $0,75 \cdot 6 = 4,5$ балла

2) 6 уравнений реакций (щёлочь с катионом аммония и Fe^{3+} ,

кислота с гидросульфитом и хроматом, бромид с нитратом серебра,

тиоцианат с Fe^{3+}) по 0,5 балла

$0,5 \cdot 6 = 3$ балла

3) Ответы на два дополнительных вопроса по 0,25 балла

$0,25 \cdot 2 = 0,5$ балла

ИТОГО

8 баллов

10 класс

Авторы задач – Скрипкин М.Ю. (№№ 1, 2, 4), Коронатов А.Н. (№ 3),
Ростовский Н.В. (№ 5), Пошехонов И.С. (№ 6)

I вариант

1. Уравнения химических реакций:

- А) $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ (кат. Cr_2O_3 или Pt)
 Б) $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$
 В) $4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3(\text{конц.})$
 Г) $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 Д) $3\text{Mg} + 8\text{HNO}_3(\text{конц.}) = 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
 Е) $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3(\text{конц.}) = \text{NH}_4\text{NO}_3$
 Ж) $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ (нагревание)
 З) $\text{P} + 5\text{HNO}_3(\text{конц.}) = \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Рекомендации к оцениванию:

- 1) Уравнения реакций по 0,5 балла 0,5·8 = 4
 балла
 2) Определение неизвестного вещества (NH_4NO_3) 1 балл = 1
 балл

ИТОГО **5**
баллов

2. Соответствия:

А	Б	В	Г	Д
3	4	7	4	8

Рекомендации к оцениванию:

- 1) Правильное соответствие по 1 баллу 1·5 = 5
 баллов

ИТОГО **5**
баллов

3. Так как при указанных условиях из щелочных металлов с азотом реагирует только литий, то он является одним из компонентов смеси, тогда по изменению массы можно рассчитать количество вещества и массу лития в ней: $n(\text{Li}_3\text{N}) = n(\text{N}) = 0,7/14 = 0,05$ моль, $n(\text{Li}) = 0,05 \cdot 3 = 0,15$ моль, $m(\text{Li}) = 0,15 \cdot 7 = 1,05$ г.

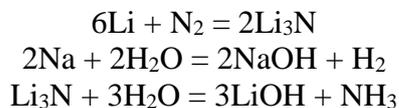
Так как второй металл не прореагирует с N_2 , то в выделившейся смеси газов будет аммиак и водород. Количество и объем выделившегося аммиака: $n(\text{NH}_3) = n(\text{Li}_3\text{N}) = 0,05$ моль, $V(\text{NH}_3) = 0,05 \cdot 22,4 = 1,12$ л. Тогда объем и количество водорода: $V(\text{H}_2) = 6,72 - 1,12 = 5,6$ л, $n(\text{H}_2) = 5,6/22,4 = 0,25$ моль. Изменение массы раствора произошло из-за добавления к нему металлов и выделения газов, откуда можно посчитать массу металла X в исходной смеси:

$$\Delta m(\text{p-ра}) = m(\text{X}) + m(\text{Li}) + \Delta m(\text{смеси}) - m(\text{H}_2) - m(\text{NH}_3);$$

$$m(\text{X}) = \Delta m(\text{p-ра}) - m(\text{Li}) - \Delta m(\text{смеси}) + m(\text{H}_2) + m(\text{NH}_3);$$

$m(\text{X}) = 11,9 - 1,05 - 0,7 + 0,25 \cdot 2 + 0,05 \cdot 17 = 11,5$ г, откуда можем посчитать молярную массу второго металла: $n(\text{X}) = 2n(\text{H}_2) = 0,25 \cdot 2 = 0,5$ моль, $M(\text{X}) = 11,5/0,5 = 23$ г/моль. Итак, это натрий.

Уравнения реакций:



Рекомендации к оцениванию:

1) Вывод о наличии лития 0,5 балла балла	=	0,5
2) Масса лития 0,5 балла балла	=	0,5
3) Масса второго металла 1,5 балла балла	=	1,5
4) Определение второго металла 1 балл балл	=	1
5) Уравнения реакций по 0,5 балла балла	0,5·3	= 1,5
ИТОГО баллов		5

4. Известно, что константа равновесия может быть представлена как отношение произведения концентраций продуктов реакции в степенях их стехиометрических коэффициентов к произведению концентраций исходных веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов. При этом концентрации твердых веществ в выражение для константы равновесия не входят (условно принимаются равными единице).

А) Тогда для равновесия $PtS_{(тв.)} = Pt^{2+} + S^{2-}$

$$K = c(Pt^{2+}) \cdot c(S^{2-})$$

Б) Поскольку в этом растворе концентрации ионов равны молярной концентрации соли:

$$K = c^2$$

$$c = 1 \cdot 10^{-39} \text{ моль/л}$$

В) Тогда один ион платины, согласно расчёту, будет содержаться в объеме $V = 1/(c \cdot N_A) = 1 \cdot 10^{39}/(6 \cdot 10^{23}) = 1,67 \cdot 10^{15} \text{ л} = 1,67 \cdot 10^{12} \text{ м}^3 = 1670 \text{ км}^3$

Рекомендации к оцениванию:

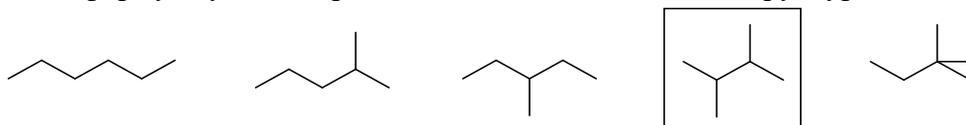
1) Выражение для константы равновесия 2 балла балла	=	2
2) Расчет концентрации 1,5 балла балла	=	1,5
3) Расчет объема раствора 1,5 балла балла	=	1,5

ИТОГО
баллов **5**

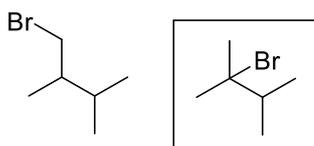
5. Найдём брутто-формулу углеводорода:

$$n(C) : n(H) = 83,72/12 : (100 - 83,72)/1 = 6,977 : 16,28 = 1 : 2,333.$$

Умножая полученные значения на 3, получаем простейшую формулу углеводорода – C_3H_7 , тогда истинная формула углеводорода – C_6H_{14} . Гексан имеет 5 структурных изомеров:

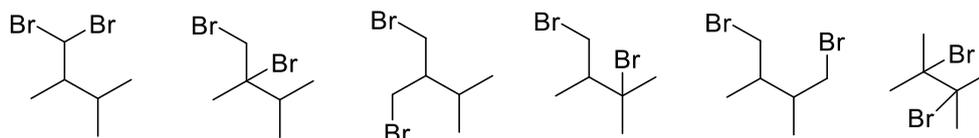


из которых только 2,3-диметилбутан имеет два типа химически неэквивалентных атомов водорода и, соответственно, может давать при радикальном бромировании только два монобромпроизводных:



Радикальное замещение водорода на бром протекает при третичном атоме углерода гораздо более легко, чем при первичном, основным продуктом бромирования будет 2-бром-2,3-диметилбутан.

Структуры образующихся дибромпроизводных:



Рекомендации к оцениванию:

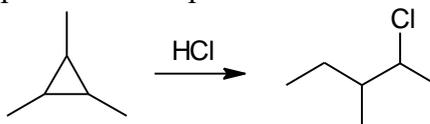
1) Установление брутто-формулы 1 балл балл	=	1
2) Структура углеводорода 1 балл балла	=	1
3) Структура основного монобромида 1 балл балл	=	1
4) Структуры дибромидов (за 6 – 2 балла, за 4-5 – 1 балл, менее 4 – 0 баллов) балла	=	2
ИТОГО баллов		5

6. Пусть общая формула хлорпроизводного $C_xH_yCl_z$, тогда массовая доля хлора в нем выражается отношением $35,5z/(12x + y + 35,5z)$. Предположим, что присоединилась только 1 молекула HCl, т.е. $z = 1$:

$$35,5/(12x + y + 35,5) = 0,2946$$

Решая это уравнение относительно y , получим, $y = 85 - 12x$. Химический смысл имеет единственное целочисленное решение $x = 6$, $y = 13$, т.е. формула **Y** – $C_6H_{13}Cl$, **X** – C_6H_{12} .

Исходя из возможных изомеров и того, что в составе **X** присутствуют только первичные и третичные атомы углерода в равном соотношении, а в результате взаимодействия с хлороводородом получается единственное производное, наиболее вероятным представляется вариант симметричного циклоалкана с малым размером цикла:



X – 1,2,3-триметилциклопропан, **Y** – 3-метил-2-хлорпентан

Рекомендации к оцениванию:

1) Выход на брутто-формулы 0,5 балла балла	=	0,5
2) Брутто-формулы по 0,5 балла балл	$0,5 \cdot 2$	= 1
3) Структурные формулы по 1 баллу балла	$1 \cdot 2$	= 2
4) Названия по 0,75 балла балла	$0,75 \cdot 2$	= 1,5
ИТОГО баллов		5

II вариант

1. Уравнения химических реакций:

- А) $2H_2S + 3O_2 = 2SO_2 + 2H_2O$
 Б) $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ (кат. V_2O_5 или Pt)
 В) $SO_3 + H_2O = H_2SO_{4(конц.)}$
 Г) $Cu + 2H_2SO_{4(конц.)} = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$
 Д) $4Mg + 5H_2SO_{4(конц.)} = 4MgSO_4 + H_2S + 4H_2O$
 Е) $H_2S + FeCl_2 = FeS + 2HCl$
 Ж) $H_2SO_{4(конц.)} + 3H_2S = 4S + 4H_2O$
 З) $2P + 5H_2SO_{4(конц.)} = 2H_3PO_4 + 5SO_2 + 2H_2O$

Рекомендации к оцениванию:

- 1) Уравнения реакций по 0,5 балла 0,5·8 = 4
балла
- 2) Определение неизвестного вещества (H₂S) 1 балл = 1
балл

ИТОГО **5**
баллов

2. Соответствия:

А	Б	В	Г	Д
2	6	4	8	7

Рекомендации к оцениванию:

- 1) Правильное соответствие по 1 баллу 1·5 = 5
баллов

ИТОГО **5**
баллов

3. Так как при указанных условиях из щелочных металлов с азотом реагирует только литий, то он является одним из компонентов смеси, тогда по изменению массы можно рассчитать количество вещества и массу лития в ней: $n(\text{Li}_3\text{N}) = n(\text{N}) = 1,4/14 = 0,1$ моль, $n(\text{Li}) = 0,1 \cdot 3 = 0,3$ моль, $m(\text{Li}) = 0,3 \cdot 7 = 2,1$ г.

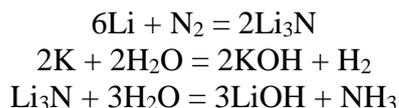
Так как второй металл не прореагирует с N₂, то в выделившейся смеси газов будет аммиак и водород. Количество и объем выделившегося аммиака: $n(\text{NH}_3) = n(\text{Li}_3\text{N}) = 0,1$ моль, $V(\text{NH}_3) = 0,1 \cdot 22,4 = 2,24$ л. Тогда объем и количество вещества водорода: $V(\text{H}_2) = 6,72 - 2,24 = 4,48$ л, $n(\text{H}_2) = 4,48/22,4 = 0,2$ моль. Изменение массы раствора произошло из-за добавления к нему металлов и выделения газов, откуда можно посчитать массу металла X в исходной смеси:

$$\Delta m(\text{p-ра}) = m(\text{X}) + m(\text{Li}) + \Delta m(\text{смеси}) - m(\text{H}_2) - m(\text{NH}_3);$$

$$m(\text{X}) = \Delta m(\text{p-ра}) - m(\text{Li}) - \Delta m(\text{смеси}) + m(\text{H}_2) + m(\text{NH}_3);$$

$m(\text{X}) = 17,0 - 2,1 - 1,4 + 0,2 \cdot 2 + 0,1 \cdot 17 = 15,6$ г, откуда можем посчитать молярную массу второго металла: $n(\text{X}) = 2n(\text{H}_2) = 0,2 \cdot 2 = 0,4$ моль, $M(\text{X}) = 15,6/0,4 = 39$ г/моль. Итак, это калий.

Уравнения реакций:

**Рекомендации к оцениванию:**

- 1) Вывод о наличии лития 0,5 балла = 0,5
балла
- 2) Масса лития 0,5 балла = 0,5
балла
- 3) Масса второго металла 1,5 балла = 1,5
балла
- 4) Определение второго металла 1 балл = 1
балл
- 5) Уравнения реакций по 0,5 балла 0,5·3 = 1,5
балла

ИТОГО **5**
баллов

4. Известно, что константа равновесия может быть представлена как отношение произведения концентраций продуктов реакции в степенях их стехиометрических коэффициентов к произведению концентраций исходных веществ в степенях их

стехиометрических коэффициентов. При этом концентрации твердых веществ в выражение для константы равновесия не входят (условно принимаются равными единице).



Б) Поскольку в этом растворе концентрации ионов равны молярной концентрации соли:

$$K = c^2$$

$$c = 6,3 \cdot 10^{-27} \text{ моль/л}$$

В) Тогда один ион ртути, согласно расчёту, будет содержаться в объеме $V = 1/(c \cdot N_A) = 6,3 \cdot 10^{27} / (6 \cdot 10^{23}) = 1,05 \cdot 10^4 \text{ л} = 10500 \text{ л}$.

Рекомендации к оцениванию:

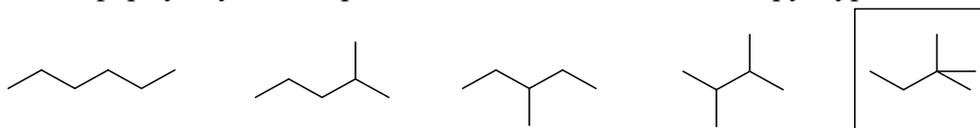
1) Выражение для константы равновесия 2 балла	=	2
балла		
2) Расчет концентрации 1,5 балла	=	1,5
балла		
3) Расчет объема раствора 1,5 балла	=	1,5
балла		
ИТОГО		5

баллов

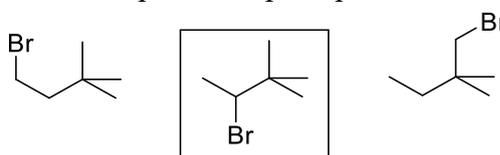
5. Найдём брутто-формулу углеводорода:

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) = 83,72/12 : (100 - 83,72)/1 = 6,977 : 16,28 = 1 : 2,333.$$

Умножая полученные значения на 3, получаем простейшую формулу углеводорода – C_3H_7 , тогда истинная формула углеводорода – C_6H_{14} . Гексан имеет 5 структурных изомеров:

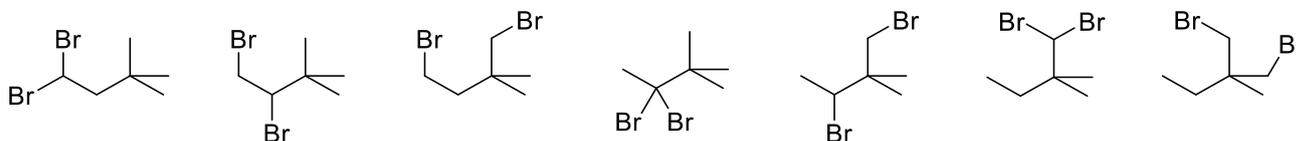


из которых только 2,2-диметилбутан является разветвлённым, имеющим три типа химически неэквивалентных атомов водорода, и, соответственно, может давать при радикальном бромировании только три монобромпроизводных:



Радикальное замещение водорода на бром протекает при вторичном атоме углерода гораздо более легко, чем при первичном, основным продуктом бромирования будет 3-бром-2,2-диметилбутан.

Структуры образующихся дибромпроизводных:



Рекомендации к оцениванию:

1) Установление брутто-формулы 1 балл	=	1
балл		
2) Структура углеводорода 1 балл	=	1
балла		
3) Структура основного монобромида 1 балл	=	1
балл		
4) Структуры дибромидов (за 6-7 – 2 балла, за 4-5 – 1 балл, менее 4 – 0 баллов)	=	2
балла		
ИТОГО		5

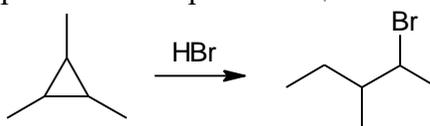
баллов

6. Пусть общая формула бромпроизводного $C_xH_yBr_z$, тогда массовая доля брома в нем выражается отношением $80z/(12x + y + 80z)$. Предположим, что присоединилась только 1 молекула HBr , т.е. $z = 1$:

$$80/(12x + y + 80) = 0,4848$$

Решая это уравнение относительно y , получим, $y = 85 - 12x$. Химический смысл имеет единственное целочисленное решение $x = 6$, $y = 13$, т.е. формула **Y** – $C_6H_{13}Br$, **X** – C_6H_{12} .

Исходя из возможных изомеров и того, что в составе **X** присутствуют только первичные и третичные атомы углерода в равном соотношении, а в результате взаимодействия с бромоводородом получается единственное производное, наиболее вероятным представляется вариант симметричного циклоалкана с малым размером цикла:



X – 1,2,3-триметилциклопропан, **Y** – 2-бром-3-метилпентан

Рекомендации к оцениванию:

1) Выход на брутто-формулы 0,5 балла	=	0,5
балла		
2) Брутто-формулы по 0,5 балла	0,5·2 =	1
балл		
3) Структурные формулы по 1 баллу	1·2 =	2
балла		
4) Названия по 0,75 балла	0,75·2 =	1,5
балла		
ИТОГО		5
баллов		