

## ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

### Задача 10-1 (автор А.И. Жиров)

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

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

а для раствора серной кислоты

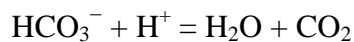
$$\nu(H^+) = 2\nu(H_2SO_4) = 2 \frac{m_{\text{раствора}} \cdot \omega}{M(H_2SO_4)} = \frac{2 \cdot 40 \cdot 0,05}{98} = 4,08 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

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

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

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

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



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

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

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

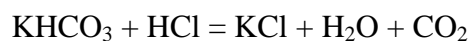
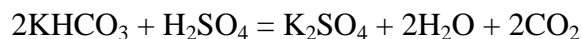
$$\nu(CO_2) = \frac{\Delta m(1)}{M(CO_2)} = \frac{2,2}{44} = 0,05 \text{ моль}$$

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

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

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

Следовательно неизвестное вещество **X** – гидрокарбонат калия –  $\text{KHCO}_3$ .



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

При нагревании гидрокарбонат калия разлагается (в водном растворе выше  $60^\circ\text{C}$ , сухой – выше  $150^\circ\text{C}$ ), образуя карбонат калия:



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

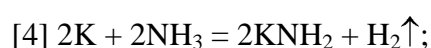
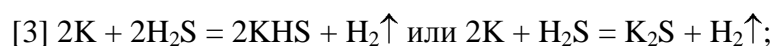
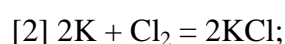
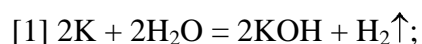


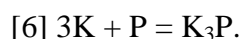
**Система оценивания:**

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

**Задача 10-2 (автор В.А. Емельянов)**

1. Уравнения реакций:





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

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

3. Примеры минералов, в состав которых входит калий:

KCl – сильвин (хлорид калия);

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

KCl·MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – карналлит (гексагидрат хлорида магния-калия);

KNO<sub>3</sub> – индийская селитра (нитрат калия);

KCl·MgSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O – каинит (гексагидрат сульфата магния - хлорида калия);

K<sub>2</sub>[Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>] – ортоклаз (диалюмогексасиликат калия) и т. д.

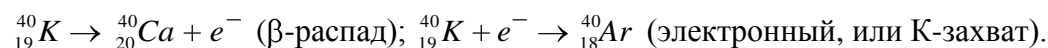
4. Общая масса калия в земной коре  $0,024 \cdot 2,8 \cdot 10^{19} = 6,72 \cdot 10^{17}$  тонн, его количество  $6,72 \cdot 10^{17} \cdot 10^6 / 39 = 1,72 \cdot 10^{22}$  молей или  $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,72 \cdot 10^{22} = 10^{46}$  штук атомов.

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

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

В состав изотопа <sup>40</sup>K входят 19 протонов, 21 нейтрон и 19 электронов.

6. Уравнения реакций ядерного распада изотопа <sup>40</sup>K:



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

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

### **Система оценивания:**

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

4. Количество атомов 1,5 б, молярная концентрация 1,5 б	1,5б.+1,5 б = 3 балла
5. Массовая доля 1,5 б, состав изотопа 1,5 б	1,5б.+1,5 б = 3 балла
6. Ядерные реакции по 1 б, содержание $^{41}\text{K}$ 1,5 б, время 1,5 б	1б. $\times$ 2 + 1,5б. + 1,5 б = 5 баллов
<b>ИТОГО:</b>	<b>20 баллов</b>

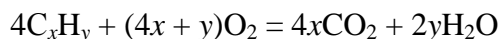
### Задача 10-3 (автор А.А. Дроздов)

См. решение задачи 9-3

### Задача 10-4 (автор И.В. Трушков)

1. Определим количество вещества в автоклаве до реакции, используя уравнение Менделеева–Клапейрона,  $pV = nRT$ .  $569,48 \cdot 10 = n \cdot 8,31 \cdot 623$ . Отсюда  $n = 1,1$  моль, в том числе 1 моль  $\text{O}_2$  и 0,1 моля смеси углеводородов. После реакции в автоклаве находилось 1,25 моля смеси газов (при  $350^\circ\text{C}$ ).

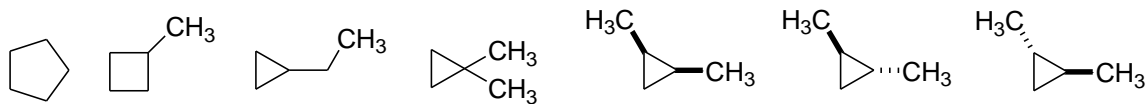
Уравнение горения углеводородов в общем виде:



То есть после реакции в смеси будет  $0,1x$  моля  $\text{CO}_2$ ,  $0,05y$  моля  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\{1 - (0,1x + 0,025y)\}$  моля  $\text{O}_2$ , т. е.  $1 + 0,25y = 1,25$ . Следовательно,  $y = 10$ .

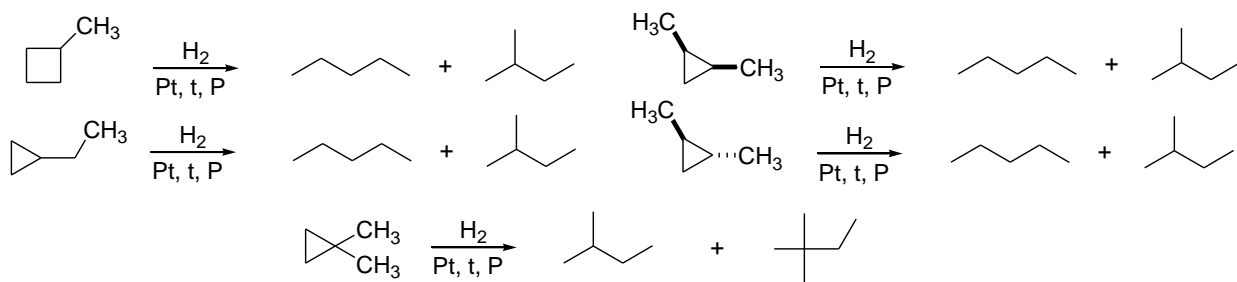
При пропускании смеси образовавшихся газов через известковую воду выпадает осадок  $\text{CaCO}_3$ .  $M_{\text{CaCO}_3} = 100$ . Следовательно, количество осадка (а значит, и количество  $\text{CO}_2$ ) равно 0,5 моля. Тогда  $x = 5$ . Молекулярная формула изомерных углеводородов **A** и **B** –  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ .

2. Соединения, имеющие формулу  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  и не обесцвечивающие раствор перманганата калия – циклоалканы. Существует 7 изомерных углеводородов, содержащих 5 атомов углерода и один цикл:



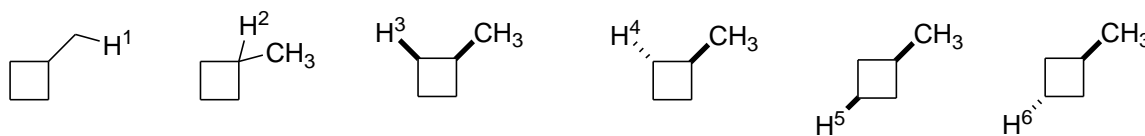
Последние две структуры являются зеркальными изомерами (энантиомерами).

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

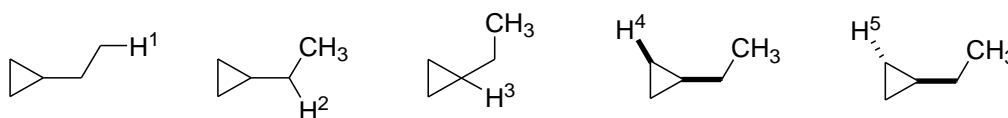


Таким образом: а) 1,1-диметилциклопропан не удовлетворяет условию задачи, т. к. продукты его гидрирования отличаются от продуктов гидрирования остальных соединений; б) продукты **C** и **D** – *n*-пентан и изопентан (метилбутан).

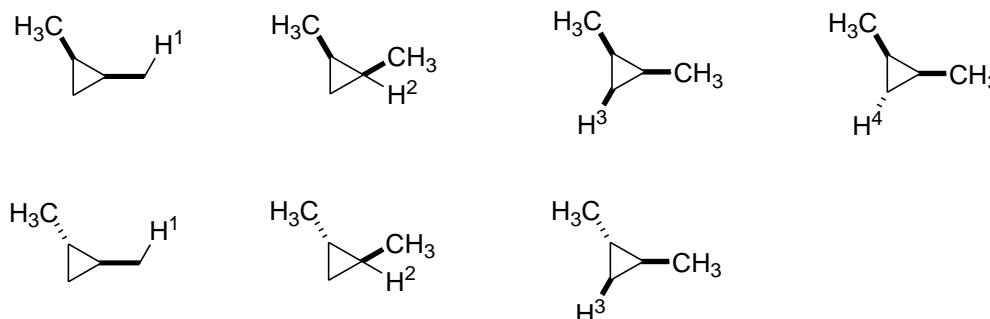
В молекуле метилциклобутана имеется 6 типов атомов водорода (выделены на рисунке):



В молекуле этилциклопропана – 5:



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



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

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



**Система оценивания:**

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

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

1. Энтальпии образования рассматриваемых соединений являются энтальпиями следующих реакций:



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

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

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

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

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

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

Теперь можно рассчитать энергии связей в молекулах галогенов:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

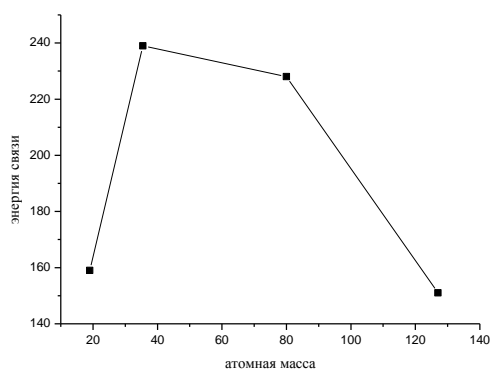
$$E(\text{Cl-Cl}) = 238.2 \text{ кДж/моль}$$

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

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

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

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



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

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

Энергия связи уменьшается из-за того, что электронная плотность в  $\text{ClF}_3$  распределена между тремя связями  $\text{Cl-F}$ .

3. Длина ковалентной связи равна сумме ковалентных радиусов атомов:

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

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

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

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

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

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