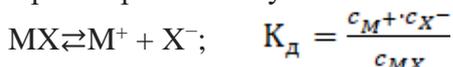


Время выполнения заданий – 240 минут
Максимальное количество баллов – 100.

**Напоминание: вычисления в расчетных задачах необходимо вести с точностью
 приведенных в условии значений**

1. Для описания обратимых химических реакций используется понятие константы равновесия, связывающей концентрации исходных веществ и продуктов реакции к моменту достижения равновесия. Так, например, для описания диссоциации электролитов в растворе используется константа диссоциации K_d :



Целый ряд свойств растворов зависит только от суммарной концентрации частиц в растворе и не зависят от их типа. Такие свойства называют коллигативными. Определенная с их помощью концентрация будет равна общей концентрации частиц, т.е. у 0,001М раствора NaCl общая концентрация частиц будет примерно такой же, как у 0,002М раствора сахарозы.

Кажущаяся (т.е. общая концентрация частиц всех типов) концентрация 2М раствора некоторой кислоты составляет 2,4М, а 0,2М раствора – 0,3М. Какой будет кажущаяся концентрация 0,02М раствора?

Решение и критерии оценки:

Для расчёта нужно понять, как диссоциирует кислота. Предположим, что кислота одноосновная. Тогда в растворе кислоты HA будут находиться частицы самой кислоты HA, анионы A^- и катионы H^+ (H_3O^+). Исходная концентрация кислоты составляет 2М. Если диссоциировала какая-то часть кислоты, её концентрация стала $(2-x)$ М, а концентрации анионов и катионов будут по x М. Тогда суммарная концентрация всех частиц будет $c_{\text{каж}} = c(HA) + c(H^+) + c(A^-) = 2 - x + x + x = 2 + x$. Отсюда $x = 0,4$ М, $c(HA) = 1,6$ М, $c(H^+) = c(A^-) = 0,4$ М.

Из этих данных можем рассчитать константу диссоциации кислоты:

$$K_d = \frac{c_{M^+} \cdot c_{X^-}}{c_{MX}} = \frac{0,4 \cdot 0,4}{1,6} = 0,1.$$

Повторим расчёты для 0,2М раствора:

$c_{\text{каж}} = 0,2 + x$. Отсюда $x = 0,1$ М, $c(HA) = 0,1$ М, $c(H^+) = c(A^-) = 0,1$ М.

$$K_d = \frac{c_{M^+} \cdot c_{X^-}}{c_{MX}} = \frac{0,1 \cdot 0,1}{0,1} = 0,1$$

Рассчитанные константы совпали, т.е. кислоту можно считать одноосновной.

[В случае не одноосновной кислоты при меньших концентрациях кажущаяся концентрация будет выше ожидаемой за счёт диссоциации по второй и большим ступеням. Тогда рассчитанные константы не совпадут.]

Для расчёта кажущейся концентрации 0,02М раствора кислоты нужно составить уравнение

$$\frac{c_{M^+} \cdot c_{X^-}}{c_{MX}} = \frac{x \cdot x}{0,02 - x} = 0,1.$$

Решая квадратное уравнение, находим $x = 0,017$, т.е. $c_{\text{каж}} = 0,02 + x = 0,037$ М.

Содержание критерия	Баллы
Приведено полное решение с необходимыми объяснениями	12
Задача решена верно, но не подтверждено предположение об	10

одноосновности кислоты	
Приведены верные рассуждения без верных расчётов и выводов	2-6
Решение не соответствует ни одному из критериев, перечисленных выше	0
Максимальный балл	12

2. Некоторое вещество А может необратимо разлагаться двумя путями: с образованием ценного продукта В и побочного продукта С. Без катализатора реакция идёт с образованием практически только С (из 20 моль А образуется 19 моль С и только 1 моль В). Катализатор позволяет ускорить нужную реакцию в 120 раз, а побочную только в 4 раза. Каким будет соотношение продуктов?

Решение и критерии оценки:

Для параллельных процессов одного порядка (а обратного в условии не указано) в соответствии с законом действующих масс соотношение концентраций продуктов определяется соотношением констант скорости реакции:



$$\frac{n(B)}{n(C)} = \frac{w(B)}{w(C)} = \frac{k_B \cdot c_A^n}{k_C \cdot c_A^n} = \frac{k_B}{k_C}.$$

Из исходных данных получаем, что k_B в 19 раз меньше, чем k_C .

Катализатор приводит к увеличению констант скорости обеих реакций, при этом $k'_B = 120k_B$, а $k'_C = 4k_C$.

Найдём соотношение продуктов:

$$\frac{n'(B)}{n'(C)} = \frac{k'_B}{k'_C} = \frac{k_B \cdot 120}{k_C \cdot 4} = \frac{120}{19 \cdot 4} \approx 1,58, \text{ или } 30:19.$$

Содержание критерия	Баллы
Приведено полное решение с необходимыми объяснениями	8
Задача решена верно, но с арифметическими ошибками или ошибками округления	6
Приведены верные рассуждения без верных расчётов и выводов	1-4
Решение не соответствует ни одному из критериев, перечисленных выше	0
Максимальный балл	8

3. Жидкость Х является бинарным (состоящим из двух элементов) соединением, массовая доля азота в котором равна 97,66%. Это вещество многие путают с другим известным азотсодержащим веществом Y. Однако Х является кислотой, в отличие от Y, обладающего выраженными основными свойствами. При взаимодействии вещества Х (в водном растворе) с магнием образуется два бинарных азотсодержащих вещества А, В и азот. Массовые доли азота в соединениях А и В соответственно составляют 77,57% и 93,29% (считаем, что эти соединения не являются кристаллогидратами).

- 1) Определите вещества Х, Y, А и В. Подтвердите расчётами.
- 2) Напишите уравнения реакций.
- 3) Определите степени окисления азота в соединениях Х, А и В.
- 4) Изобразите геометрическую форму молекулы Х.

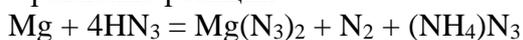
Решение и критерии оценки:

Посчитать состав бинарного соединения X, если известен один из элементов, можно, поделив атомную массу азота на его массовую долю: получается 14,33 г/моль. Это молярная масса в пересчёте на один атом азота. Если вычесть из неё 14 г/моль, то всё, что останется – это молярная масса всего остального в пересчёте на один атом азота, то есть 0,33. Очевидно, что это нужно умножить на 3, чтобы получить 1 – водород. Тогда формула X соответствует HN_3 – азидоводородная (азотистоводородная) кислота.

Легко догадаться по условию, что Y, с которой её часто путают – это аммиак NH_3 , обладающий основными свойствами.

Учитывая, что мы растворяем металл в кислоте-окислителе HN_3 , легко догадаться, что азот будет в этой реакции понижать свою степень окисления (особенно учитывая, что часть его выделяется в более высокой степени окисления в виде N_2). Самое логичное, что может здесь иметься в виду – это понижение степени окисления до 3–, то есть такого, как в аммиаке. Аммиак и HN_3 тут же прореагируют, давая NH_4N_3 (бинарное соединение B, по массовым долям подходит: $14 \cdot 4 / (14 \cdot 4 + 4) = 0,9329$). Магний, перейдя в степень окисления 2+, должен иметь какой-то противоион, которым тоже должен быть азид-анион. То есть, A = $\text{Mg}(\text{N}_3)_2$ (по массовым долям сходится: $14 \cdot 6 / (24 \cdot 3 + 14 \cdot 6) = 0,7757$).

Уравнение реакции:

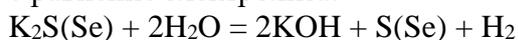


Содержание критерия	Оценка	либо	Баллы
Установить все соединения (всего 4) со всеми объяснениями расчетов и логики решения	по 2	за соед.	8
Написать уравнение реакции	2		2
Определить степени окисления азота	1		1
Нарисовать структуру	1		1
Суммарный максимальный балл			12

4. Через раствор смеси сульфида и селенида калия пропустили электрический ток. На одном электроде выделилось 10 г осадка, на другом – водород. Объём водорода – 4,911 л при н.у. Рассчитайте состав осадка.

Решение и критерии оценки:

Уравнение электролиза:



Выходит, что количество выделившегося водорода равно количеству выделившихся халькогенов. Количество водорода = $4,911 / 22,4 = 0,21924$ моль. Тогда справедлива система уравнений:

$$32,069 \cdot x + 78,96y = 10$$

$$x + y = 0,21924$$

Её решением являются: $x = 0,156$ и $y = 0,063$, что соответствует массам:

5 г S и 5 г Se

Содержание критерия	Оценка	либо	Баллы
Приведено полное решение с необходимыми объяснениями	+		8

Написаны уравнения реакции и рассчитано общее количество выделившегося водорода	±	4
Написаны уравнения реакции либо рассчитано общее количество выделившегося водорода	–	2
Решение не соответствует ни одному из критериев, перечисленных выше	–/0	0
Максимальный балл		8

5. При нагревании реакционноспособного металла X, окрашивающего пламя в жёлтый цвет, с металлом Y получилось необычное кристаллическое бинарное соединение Z1, при растворении навески которого массой 1,000 г в концентрированной азотной кислоте образовался аморфный белый осадок Z2. Этот осадок прокалили и получили 1,169 г оксида Z3 с массовой долей Y, составляющей 78,77 %. Установите брутто-формулу Z1.

Решение и критерии оценки:

Металл X – это натрий (понятно по окраске пламени).

Из данных о массовой доле рассчитаем Y:

$$M/(M + 16 \cdot x/2) = 0,7877$$

$$M = 29,683 \cdot x$$

При $x = 4$, $M = 118,73$ – олово (Sn). Тогда Z3 – SnO₂.

Количество олова в Z1 равно количеству SnO₂: $1,169/(16 \cdot 2 + 118,71) = 7,757 \cdot 10^{-3}$ моль

Количество натрия в Z1: $(1 - 7,757 \cdot 10^{-3} \cdot 118,71)/22,99 = 3,444 \cdot 10^{-3}$ моль

Соотношение Sn/Na = 2,25 = 9/4

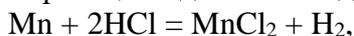
Брутто-формула Z1 = Na₄Sn₉ (анион Sn₉⁴⁻ - анион Цинтля)

Содержание критерия	Оценка	либо	Баллы
Приведено полное решение с необходимыми объяснениями	+		12
Установлено присутствие натрия, рассчитано наличие олова	±		6
Установлено присутствие натрия	–		1
Решение не соответствует ни одному из критериев, перечисленных выше	–/0		0
Максимальный балл			12

6. Три навески тонкоизмельченной смеси металла с его оксидом, содержащие разные количества металла, внесли в соляную кислоту. В первом случае происходило выделение газа А, во втором случае выделение другого газа Б, в третьем случае выделение газа не наблюдалось. Смесь каких веществ могла быть использована для проведения опытов? Дайте мотивированный ответ и обсудите возможные варианты решений (не больше трех).

Решение и критерии оценки:

Примеров может быть много – например, марганец и оксид марганца (IV). При избытке марганца выделяется водород:



при избытке оксида – хлор



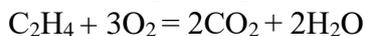
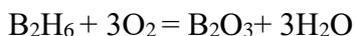
при эквимольном соотношении и аккуратном смешении газ может не выделиться.

Содержание критерия	Оценка	либо	Баллы
Приведено любое полное химически непротиворечивое решение с необходимыми объяснениями	+		8
Частичное (есть рассуждения на тему, вещества реагируют не так, как задано в условии)	±		1-4
Решение не соответствует ни одному из критериев, перечисленных выше	-/0		0
Максимальный балл			8

7. Смесь газов объемом V л, каждый из которых имеет значение относительной молекулярной массы $M_r \sim 28$, была сожжена в кислороде. При этом для сжигания потребовалось V л кислорода и образовалась смесь V л газообразных продуктов сгорания. В результате пропускания через щелочь объем смеси газообразных продуктов сгорания уменьшился на 90%. Все указано для н.у. Определите качественный и количественный состав исходной смеси.

Решение и критерии оценки:

Значение $M_r \sim 28$ имеют следующие газы: азот, оксид углерода (II), этилен, диборан B_2H_6 . При сжигании CO образуется такой же объем газообразного продукта — CO_2 , при сжигании C_2H_4 образуется вдвое больший объем CO_2 , при сжигании B_2H_6 газообразных при обычных условиях продуктов вообще не образуется:



В смеси газообразных продуктов сгорания могли быть только азот и углекислый газ, причем CO_2 поглотился щелочью. Следовательно, объемная доля N_2 в исходной смеси составляет 10%. В исходной смеси газы C_2H_4 и B_2H_6 могли либо одновременно присутствовать либо одновременно отсутствовать, поскольку после сжигания образовался такой же объем смеси газообразных продуктов. В первом случае требуется (убедитесь в этом сами), чтобы объемные доли диборана и этилена в смеси были одинаковыми, а второй случай можно сразу же исключить, так как на сжигание смеси N_2 и CO (без двух других) пойдет меньший объем кислорода, чем объем смеси N_2 и CO.

Пусть в исходной смеси на 1 моль N_2 приходится x моль CO и по y моль C_2H_4 и B_2H_6 . Поскольку $\varphi(\text{N}_2) = 10\%$, то $x + 2y = 9$.

На сжигание 1 моль CO расходуется 0,5 моль O_2 , на сжигание 1 моль C_2H_4 расходуется 3 моль O_2 , на сжигание 1 моль B_2H_6 также расходуется 3 моль O_2 ,

Получаем систему уравнений:

$$x + 2y = 9$$

$$0,5x + 6y = 10$$

$$\text{Откуда } x = 6,8; y = 1,1.$$

Состав исходной смеси:

$$\varphi(\text{N}_2) = 0,1; \varphi(\text{CO}) = 0,68, \varphi(\text{B}_2\text{H}_6) = \varphi(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,11.$$

Содержание критерия	Оценка	либо	Баллы
Приведено полное решение с необходимыми объяснениями и полным расчетом	+		12
Установлено присутствие только CO и C ₂ H ₄ и приведены расчеты (не соответствующие условию), доказано отсутствие азота в смеси	±		4-6
Установлено присутствие только CO и C ₂ H ₄	–		1-3
Решение не соответствует ни одному из критериев, перечисленных выше	–/0		0
Максимальный балл			12

8. В 10 пронумерованных пробирках находятся 0,1М растворы следующих веществ: хлорид бария, сульфат натрия, хлорид калия, нитрат магния, ортофосфат натрия, гидроксид бария, нитрат свинца, гидроксид калия, сульфат алюминия, карбонат натрия. Используя в качестве реактивов только эти растворы, составьте план и схему определения, под каким номером находится каждое из названных веществ. Напишите уравнения проводимых реакций.

Решение и критерии оценки:

Составим таблицу реакций каждого с каждым, в последней колонке – количество осадков для каждого из 10 реагентов:

	BaCl ₂	Na ₂ SO ₄	KCl	Mg(NO ₃) ₂	Na ₃ PO ₄	Ba(OH) ₂	Pb(NO ₃) ₂	KOH	Al ₂ (SO ₄) ₃	Na ₂ CO ₃	осадков
BaCl ₂	↓	↓	–	–	↓	–	↓	–	↓	↓	5
Na ₂ SO ₄	↓	↓	–	–	–	↓	↓	–	–	–	3
KCl	–	–	↓	–	–	–	↓	–	–	–	1
Mg(NO ₃) ₂	–	–	–	↓	↓	↓	–	↓	–	↓	4
Na ₃ PO ₄	↓	–	–	↓	↓	↓	↓	–	↓	–	5
Ba(OH) ₂	–	↓	–	↓	↓	↓	↓	–	↓	↓	6
Pb(NO ₃) ₂	↓	↓	↓	–	↓	↓	↓	↓	↓	↓	8
KOH	–	–	–	↓	–	–	↓	↓	↓	–	3
Al ₂ (SO ₄) ₃	↓	–	–	–	↓	↓	↓	↓	↓	↓	6
Na ₂ CO ₃	↓	–	–	↓	–	↓	↓	–	↓	↓	5

Сразу из этой таблицы решить задачу нельзя – все осадки белого цвета, и есть вещества, образующие одинаковое количество осадков. Можно, конечно, потеоретизировать, что какие-то из осадков – творожистые, какие-то – выделяющаяся муть, но на практике это различить сложно. Однозначно определяются только KCl (1), Mg(NO₃)₂ (4) и Pb(NO₃)₂ (8). Далее различаем Na₂SO₄ и KOH (по 3 осадка в таблице) реакцией с уже известным Mg(NO₃)₂ – Mg(OH)₂ выпадет в случае с KOH.

$\text{Ba}(\text{OH})_2$ и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (по 6 осадков в таблице) различаются реакцией с KOH : муть осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ появляется только в случае с сульфатом алюминия.

BaCl_2 , Na_3PO_4 и Na_2CO_3 (по 5 осадков):

Сначала по реакции с Na_2SO_4 найдем BaCl_2 ;

Далее получим AlCl_3 по реакции $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с BaCl_2 (отфильтровав BaSO_4) и распознаем Na_2CO_3 , когда при добавлении к полученному AlCl_3 начнет выделяться CO_2 и выпадать осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$.

В решении часто попадались ошибки в таблице, которые влияли на верность дальнейшей цепочки идентификации. Основные логические дефекты решения – когда автор начинает его со слов: «считаем, что в пробирке 1 – BaCl_2 »...

Содержание критерия	Оценка либо Баллы	
	Оценка	Баллы
Приведено полное решение с необходимыми объяснениями и полным расчетом	10 соед.*1 б.	10
Таблица (или набор реакций с вычислением количества осадков, без составления таблицы) полностью правильная, дальнейшая логика идентификации отсутствует	±	3-6
Неверно составлена таблица и, соответственно, неверная идентификация веществ	–	1-4
Решение не соответствует ни одному из критериев, перечисленных выше (например, набор реакций, частично верных, частично неверных – но не помогающих решению никаким образом)	–/0	0-2
Максимальный балл		10

9. Кроме фосфина PH_3 , существует ещё несколько гидридов фосфора. Для получения одного из них (X, газ) фосфор и кальций сплавляют с образованием А, а затем полученное вещество обрабатывают водой для получения X.

Полученный газ известного объёма пропускали через раствор подкисленного серной кислотой перманганата калия, затем избыток перманганата оттитровывали сульфатом железа(II). По расчётам получилось, что газ X и KMnO_4 реагируют в соотношении 5 : 14 (учтите, что фосфор в таких условиях окисляется до максимальной степени окисления).

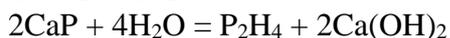
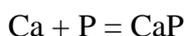
Установите степень окисления фосфора в X и предложите его формулу. Также предложите формулу вещества А, из которого получают X в ходе гидролиза. Запишите все уравнения реакции.

Решение и критерии оценки:

Перманганат в кислой среде приобретает 5 электронов на 1MnO_4^- . Выходит, что заданное вещество X должно терять 14 электронов, чтобы соблюдался электронный баланс. Учитывая, что фосфор в присутствии столь сильного окислителя неминуемо должен окислиться до степени окисления $5+$, приходим к выводу, что в X как минимум 2 атома фосфора (степень окисления фосфора не может быть $9-$!). Тогда, если их 2, выходит, что каждый из них должен быть в степени окисления $2-$, так каждый теряет по 7 электронов. Такой фосфин есть. Получается формула P_2H_4 .

Очевидно, что он может быть получен из фосфида кальция, где фосфор в степени окисления $2-$, то есть, предположительно, CaP (или Ca_2P_2).

Уравнения реакции:



Содержание критерия	Оценка	либо	Баллы	
Уравнения реакции (за окислительно-восстановительные реакции больше баллов)	1	1	2	4
Рассуждения, приводящие к P_2H_4	±		6	
Максимальный балл			10	

10. Дифторид дикислорода O_2F_2 несколько выпадает из «школьных» представлений о валентности. Длина связи $\text{O}-\text{O}$ в этой молекуле фактически равна длине двойной связи $\text{O}=\text{O}$ в молекуле кислорода и существенно меньше длины связи $\text{O}-\text{O}$ в молекуле пероксида водорода. Известно, что длины одинарных связей Э–Э (Элемент–Элемент) должны быть на несколько десятых ангстрема больше, чем длины соответствующих кратных связей Э=Э. Это иллюстрируют примеры, приведенные в таблице.

Таблица 1.

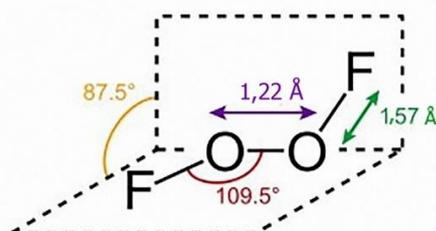
Примеры длин связей в различных соединениях

Связь	Длина (Å)	Связь	Длина (Å)
$\text{O}=\text{O}$	1,21	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	1,54
$\text{FO}-\text{OF}$	1,22	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	1,35
$\text{HO}-\text{OH}$	1,48	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	1,21

Предложите свое объяснение необычно малой длине связи $\text{O}-\text{O}$ в молекуле O_2F_2 .

Решение и критерии оценки:

Из справочника (исключительно для информации – то, о чем идет речь в условии): структура O_2F_2



Предположение может быть основано на большом количестве свободных электронных пар фтора и кислорода (даже в состоянии окисления +1), которые неизбежно отталкиваются. Молекула не резиновая, растягиваться в длину способна ограниченно, значит, такое расталкивание электронных пар фтора и кислорода на концах молекулы приводит к сжатию (друг к другу) внутренних атомов (кислорода), с пересечением электронных пар обоих атомов и увеличивая двоесвязность $\text{O}-\text{O}$ связи. Чем выше двоесвязность – тем меньше длина связи.

Содержание критерия	Оценка	либо	Баллы
Рассуждения на тему смещения электронной плотности,	±		1-4

не противоречащие физическим законам		
Рассуждения на тему смещения электронной плотности, приводящие к выводу о ее влиянии на расположение атомов	±	2-5
Рассуждения на тему электронной плотности, приводящие к выводу о ее влиянии на описанное расположение атомов кислорода в данной молекуле с иллюстрированием таких смещений и/или детальным обоснованием ответа	+	7-8
Максимальный балл		8