Министерство образования и науки УР АОУ ДПО УР «Институт развития образования» Муниципальный этап ВСОШ по химии 2020-2021 учебный год г. Ижевск

10 класс

Решение задачи № 1 1. В пропущенных строках таблицы ребята должны догадаться (или знать), что теплота образования простого вещества равна 0. Тепловой эффект данной реакции при 298К рассчитываем по закону Гесса в расчете на 1 моль аммиака: $\Delta H^0_{\text{реакции}} = \Sigma \Delta H^0(\text{прод}) - \Sigma \Delta H^0(\text{исх}) = -46.2 \text{ кДж/моль,}$ реакция экзотермическая2 балла Термохимическое уравнение может быть записано либо в расчете на 1 моль аммиака, либо на 2 моль аммиака, тепловой эффект может быть записан через О или ΔН: $\frac{3}{2}$ H₂(Γ) + $\frac{1}{2}$ N₂(Γ) = NH₃(Γ) + 46,2 кДж/моль (1) $\frac{3}{2}$ H₂(Γ) + $\frac{1}{2}$ N₂(Γ) = NH₃(Γ), Δ H = - 46,2 кДж/моль, $3H_2(\Gamma) + N_2(\Gamma) = 2NH_3(\Gamma) + 92,4$ кДж, (2) $3H_2(\Gamma) + N_2(\Gamma) = 2NH_3(\Gamma), \quad \Delta H = -92.4 \text{ кДж}$4 балла 2. В расчете на 1 моль аммиака по уравнению реакции (1): $\Delta S_{\text{реакции}} = \Sigma S^0(\text{кон}) - \Sigma S^0(\text{исx}) = 192,5 - \frac{3}{2} \cdot 130,6 - \frac{1}{2} \cdot 191,5 = -99,2$ Дж/моль·К. 3. Из полученных значений ΔΗ и ΔS определяем изменение энергии Гиббса: $\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S = -46200 - 298 \cdot (-99,2) = -16638$ Дж/моль = -16,6 кДж/моль. Изменение свободной энергии Гиббса отрицательно, следовательно, реакция протекает самопроизвольно. Поскольку энтропийный фактор положителен ($T\Delta S > 0$), а энтальпийный отрицателен ($\Delta H < 0$), то решающее значение на знак ΔG оказывает энтальпийный фактор.

4. Реакция обратимая, в состоянии равновесия, при равенстве скоростей прямой и обратной реакции, $\Delta G = 0$, тогда

......4 балла

$\Delta H = T \Delta S$, откуда Т	ΔΗ	-46200	165 7 IC
	$\frac{1}{AS} = \frac{1}{-99.2} = 1$	465,/ K	

При T < 467,5 К Δ G будет < 0, т.е. преимущественно будет протекать прямая реакция.

......4 балла

5. Реакция:

- обратимая
- экзотермическая
- гомогенная (газофазная)
- каталитическая

......4 балла

Всего за задачу – 20 баллов.

Решение задачи № 2

Вопрос 1

A – глицерин CH2OH-CH0H-CH2OH1 баллB – 3-хлоропропен или аллилхлорид, CH2=CH-CH2Cl2 баллаC – пропен-2-ол-1 или аллиловый спирт, CH2=CH-CH2OH2 баллаD, D' (или D', D) – 2,3-дихлоропропанол-1 CH2Cl-CHCl-CH2OH ипо 1,5 балла1,3-дихлоропропанол-2 CH2Cl-CHOH-CH2Cl:за каждоев реакции с HCl (равно как и с HBr) замещаются только две извещество

в реакции с HCl (равно как и с HBr) замещаются только две из трех гидроксогрупп

 ${f E}$ - 1,2,3 — трииодопропан ${\bf CH_2I\text{-}CHI\text{-}CH_2I}$

1,5 балла

 ${f F}-2$ -иодопропан CH_3 -CHI- CH_3

1,5 балла

 $\mathbf{G}-2$,3-диметилбутан (CH₃)₂CHCH(CH₃)₂

1 балл

 ${\bf H}-2$ -бромо-2,3-диметилбутан (CH₃)₂CBrCH(CH₃)₂

1 балл

Вопрос 2

Механизм аллильного хлорирования

4 балла

$$Cl_2 \rightarrow 2Cl$$

$$CH_2 = CH - CH_3 + Cl \cdot \rightarrow CH_2 = CH - CH_2 \cdot + HCl$$

$$CH_2=CH-CH_2\cdot + Cl_2 \rightarrow CH_2=CH-CH_2Cl + Cl\cdot$$

Условия реакции и строение субстрата способствуют гомолизу связи С-Н с образованием аллильного радикала

Вопрос 3

В условиях реакции избыток HI восстанавливает первичные связи С-I до C-H: $CH_2I-CHI-CH_2I+2HI \rightarrow CH_3-CHI-CH_3+2I_2$

Всего за задачу – 20 баллов

Решение задачи 3 «Расхитительница гробниц»

В этой задаче нет данных для проведения расчётов. Вместо этого предполагается использование довольно прозрачных указаний, которые обычно входят в кругозор и/или программный материал учащихся 9 класса.

Вопрос 1

Для разгадки цепочки превращений с участием X1 можно использовать подсказки, касающиеся природы и применения X1 и A.

По свойствам вещества **X1** можно установить его принадлежность к рэлементам (Si, Ge, Te) или их соединениям, однако для производства микросхем используется практически лишь только **кремний**. Альтернативы — сапфир, германий и арсенид галлия — применяются значительно реже, в некотором ряде частных случаев, связанных с особыми условиями эксплуатации.

......За верное установление вещества X1 – 1 балл

Вещество A, слагающее большинство минералов земной коры, это, конечно же, диоксид кремния. Он же служит основным сырьем для получения X1, он же (кварц) служит сердцем кварцевых часов.

......За верное установление вещества А – 1 балл

Восстановление SiO_2 углем является способом получения технического кремния. Для его очистки материал подвергают хлорированию, что приводит к образованию $SiCl_4$ (**B**), который очищают перегонкой и затем восстанавливают водородом, получая очищенный кремний.

......За верное установление вещества В – 1 балл

Для разгадки состава материала $\mathbf{X2}$ необходимо использовать цепочку превращений — едва ли учащиеся осведомлены о составе полупроводников, использующихся в светодиодах. Тем не менее, им известно, что самый распространенный металл в коре Земли — это алюминий. Похожее на SiO_2 соединение алюминия — не что иное, как оксид алюминия, \mathbf{C} . Его прозрачные кристаллы — это такие минералы, как рубин и сапфир, а технические (под названием «корунд») используются как абразивы.

......За верное установление вещества С – 1 балл

При электролизе оксида алюминия в присутствии криолита и с использованием графитовых электродов получают в промышленности металлический алюминий, \mathbf{D} , что является самым известным и практически единственным вариантом его выделения.

......За верное установление вещества D – 1 балл

Реакция алюминия с аммиаком при нагревании может привести лишь к образованию нитрида алюминия, AlN ($\mathbf{X2}$).

......За верное установление вещества Х2 – 1 балл

Для поиска состава **X3** не потребуется знать даже и начального реагента для синтеза – он уже дан в условии задачи (сульфат цинка).

При действии на раствор цинкового купороса избытком раствора гидроксида натрия образуется комплексное соединение $Na_2[Zn(OH)_4]$ (**E**), поскольку гидроксид цинка является амфотерным.

......За верное установление вещества Е – 1 балл

Добавление к раствору **E** селеномочевины при небольшом нагревании приводит к её гидролизу и выделению селенид-ионов, которые осаждают селенид цинка, **X3**. Этот метод намного безопаснее, нежели действие селеноводорода на раствор соли цинка. Также при использовании селеномочевины осаждение происходит гомогенно, что приводит к получению кристаллического осадка лучшей чистоты. Аналогичным образом с помощью тиомочевины можно получать кристаллические сульфиды металлов.

уравнения реакций: За верное установление вещества X3 – 1 балл

No	Уравнение	Оценка
1	$SiO_2 + 2$ $C = Si + 2$ CO или $SiO_2 + C = Si + CO_2$	1 балл
2	$Si + 2 Cl_2 = SiCl_4$	1 балл
3	$SiCl_4 + 2 H_2 = Si + 4 HCl$	1 балл
4	$2 Al_2O_3 + 3 C = 3 CO_2 + 4 Al$ или $Al_2O_3 + 3 C = 3 CO + 2 Al$	1 балл
5	$2 A1 + 2 NH_3 = 2 A1N + 3 H_2$	1 балл
6	$ZnSO_4 + 4 NaOH = Na_2[Zn(OH)_4] + Na_2SO_4$	1 балл
7	$Na_2[Zn(OH)_4] + (NH_2)_2CSe = ZnSe \downarrow + Na_2CO_3 + H_2O + 2NH_3 \uparrow$	1 балл

Вопрос 2.

Реакция электролиза Al_2O_3 с использованием инертных электродов должна бы была приводить к образованию на аноде молекулярного кислорода, что требует крайне больших энергетических затрат по окислению иона O^{2-} . Использование графитового электрода позволяет компенсировать потери энергии при окислении оксид-иона с помощью реакции окисления анода кислородом, которая приводит к выделению большого числа энергии и образованию прочной газообразной молекулы диоксида (или оксида) углерода.

......За верное объяснение – 2,5 балла

Вопрос 3

Криолит — это тривиальное название гексафтороалюмината натрия, $Na_3[AlF_6]$. В реакции получения алюминия вещество играет роль флюса, понижающего температуру плавления смеси. Такова же роль этого соединения и при проведении металлотермических синтезов.

Криолит можно получить из оксида алюминия сплавлением с гидрофторидом натрия:

$Al_2O_3 + 6 NaHF_2 = 3 H_2O + 2 Na_3AlF_6$

Или последовательно:

$Al_2O_3 + 6 HF + 3 H_2O = 2 AlF_3 \cdot 3H_2O$ $AlF_3 \cdot 3H_2O + 3 NaF(p-p) = Na_3AlF_6 + 3 H_2O$

Конечно, возможны и другие варианты получения, адекватность которых проверяют члены комиссии.

За формулу криолита – 1 балл

за способ получения – 1,5 балла

Всего за задачу – 20 баллов.

Решение задачи №4 «Простая арифметика»

Материал этой задачи для учащихся школ в целом новый, но целиком использует знания из школьной программы и является их обобщением.

Вопрос 1

Электронейтральная неполярная молекула N_2 содержит 2 атома и 14 электронов. Таким образом, для получения аналогов молекулы азота необходимо оставаться в рамках этого числа атомов и электронов, хотя условия электронейтральности не является обязательным.

Общий способ написания изоэлектронных частиц — замена одного или нескольких атомов в молекуле на соседний в таблице Менделеева, с добавлением или убавлением необходимого числа электронов посредством изменения общего заряда молекулы.

Так, заменяя один атом N в молекуле азота на C получим CN^- , на $O-NO^+$. Обе частицы являются стабильными и присутствуют в ряде соединений. Можно заменить оба атома — один на соседний справа, другой на соседний слева — и получить электронейтральную молекулу CO. Все три указанные частицы являются полярными аналогами, поскольку состоят из разных по электроотрицательности атомов.

Для получения неполярного аналога молекулы азота потребуется одновременная замена двух атомов на соседние, из вариантов — ацетиленид-анион CC^{2-} и катион O_2^{2+} . Соединения дикатиона дикислорода (в отличие от известных соединений O_2^{+} - $O_2[Pt^VF_6]$), к сожалению, не открыты, хотя такая частица была зарегистрирована в масс-спектрометре. Ацетиленид-ион же является хорошо известным и входит в состав ряда солей с металлами IA, IB и IIA групп.

•••••	•••••	••••••	По	2 балла	за каждый	аналог
•••••	•••••	•••••	•••••	Всего за	вопрос – 6	баллов

Вопрос 2

Все полярные частицы ряда CO, CN⁻, NO⁺ являются хорошими лигандами (в отличие от неполярного азота), т.е. частицами, образующими комплексные соединения с такими центральными атомами, как атомы и ионы переходных металлов. Структуры частиц приведены ниже. В молекуле угарного газа частичный отрицательный заряд находится на углероде.

$$C \equiv N$$
 $C \equiv O$ $N \equiv O^{\dagger}$

Угарный газ легко образует карбонильные комплексы с никелем (уже при атмосферном давлении) и суспензией CuCl в HCl:

$$Ni + 4 CO = Ni(CO)_4$$

$$CuCl + CO = Cu(CO)Cl$$
 или $HCuCl_2 + CO = Cu(CO)Cl + HCl$.

Цианид-ион также образует комплексы с переходными металлами:

$$2 KCN + AgNO_3 = K[Ag(CN)_2] + KNO_3$$

$$6 \text{ KCN} + \text{FeCl}_2 = \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2 \text{ KCl}$$

Комплексы с нитрозил-катионом довольно редки, поскольку часто NO координируется как NO^- , а не как NO^+ . Поскольку эти нюансы неизвестны учащимся в школе, то можно считать верной классическую реакцию

$$[Fe(H_2O)_6]SO_4 + NO = [Fe(H_2O)_5NO]SO_4 + H_2O.$$

Более правильный пример – реакция получения нитропруссид-аниона:

$$K_4[Fe(CN)_6] + 6 HNO_3 = H_2[Fe(NO)(CN)_5] + CO_2 + 4 KNO_3 + NH_4NO_3.$$

......По 1,5 балла за верное уравнение реакции с каждой частицей.По 2,5 балла за каждую структуру лиганда с указанием зарядов,по 1 баллу за структуру без зарядов. Всего за вопрос – 8 баллов.

Вопрос 3

Поскольку соединений с частицей O_2^{2+} неизвестно, то необходимо получить вещество, содержащее ацетиленид дианион. Наиболее известным является карбид кальция, который получается в электропечах при 1600° C по реакции

$$CaO + 3 C = CaC_2 + CO$$
.

Альтернативный вариант – получение, например, диацетиленида серебра (хотя это не совсем ионное соединение):

2
$$[Ag(NH_3)_2]OH + C_2H_2 = Ag_2C_2\downarrow + 4NH_3 + 2H_2O.$$

...... За верный способ получения соединения с диацетиленид-ионом – 3 балла

Вопрос 4

Катион и анион в такой соли должны иметь одинаковую структуру (одинаковое число атомов и геометрия) и общее число электронов. Для простоты удобно остановиться на солях, представленных одноатомными ионами.

Тогда, например, хлорид-иону будет изоэлектронен ион калия, т.е. соль КСІ будет удовлетворять условию. Более того, именно из-за изоэлектронности этих ионов при равном их заряде они имеют столь близкие факторы рассеяния рентгеновских лучей, что с точки зрения рентгеноструктурного анализа хлорид калия выглядит как вещество, состоящее из одинаковых атомов. Другие варианты также существуют, например CaCl₂, хотя этот пример менее показателен: ионы этой соли слишком отличаются друг от друга по размеру (геометрический параметр), отличаются по координационному числу и потому применение аналогии неэффективно. Примером соли, состоящей из сложных катионов и анионов, изоэлектронных и изоструктурных друг другу, является боргидрид аммония NH₄BH₄, рассматриваемый как форма хранения водорода.

....... З балла за верно подобранную соль и пояснения Всего за задачу – 20 баллов

Решение задачи № 5

1.	Так	как	при	пропускании	газа	B	через	баритовую	воду	происходит	ee
	пому	тнен	ие, н	о исходное вет	щество) В	кислом	и растворе н	е обес	цветило расти	вор
	перм	анга	ната і	калия, можно і	предпо	ЛО	жить, ч	то вещество	В пре	дставляет соб	бой
	углекислый газ CO_2 , препарат A – нерастворимый в воде карбонат, вещество								o <i>C</i>		
	– кар	бона	ат бар	ия ВаСО3.							

- **2.** Так как при действии серной кислоты препарат A полностью не растворился, можно предположить, что не только карбонат, но и сульфат неизвестного металла нерастворим в воде. При этом сульфат имеет большую растворимость, чем карбонат. Согласно таблице растворимости этому условию соответствуют два катиона металла: Ca^{2+} и Ag^{+} , но в кирпично-красный цвет пламя горелки окрашивают только соли кальция. Следовательно, препарата A карбонат кальция $CaCO_3$, вещество D сульфат кальция $CaSO_4$.
-За верные рассуждения 2,5 балла,за определение веществ А и В по 1 баллу. Всего 4,5 балла
- **3.** Наличие в составе препарата A катионов кальция подтверждают и реакции, проведенные для установления природы катиона: оксалат кальция CaC_2O_4 (вещество E) представляет собой белый кристаллический осадок, малорастворимый в уксусной кислоте.

......За верные рассуждения 1 балла,за определение вещества E – 1 балл. Всего 2 балла

4. Уравнения проведенных реакций: $CaCO_3 \downarrow + 2CH_3COOH = Ca(CH_3COO)_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$ 1 балл $CaCO_3 \downarrow + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$ 1 балл $CaCO_3 \downarrow + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$ 1 балл $CO_2 + Ba(OH)_2 = BaCO_3 \downarrow + H_2O$ 1 балл $CaCO_3 \downarrow + H_2SO_4 = CaSO_4 \downarrow + H_2O + CO_2 \uparrow$ 1 балл $Ca(CH_3COO)_2 + H_2C_2O_4 = CaC_2O_4 \downarrow + 2CH_3COOH$ 1 баллВсего 6 баллов **5.** Вещество F – гексацианоферрат(II) аммония-кальция: $Ca(CH_3COO)_2 + 2NH_4Cl + K_4[Fe(CN)_6] = (NH_4)_2Ca[Fe(CN)_6] \downarrow + CH_3COOK + 2KCl$ За установление формулы вещества F – 2 балла, если в ответе вещество F определили как гексацианоферрат(II)кальция Ca₂[Fe(CN)₆] \, то оценка снижается до 1 балла за уравнение реакции образования F – 2 балл. Всего 4 балла Всего за задачу – 20 баллов