

Министерство образования и науки УР
АОУ ДПО УР «Институт развития образования»
Муниципальный этап ВСОШ по химии 2019-2020 учебный год
г. Ижевск

11 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:

$$\Delta H^0_{\text{реакции}} = \Sigma \Delta H^0(\text{прод}) - \Sigma \Delta H^0(\text{исх}) = -46,2 \text{ кДж/моль},$$

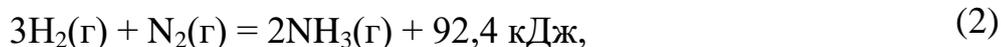
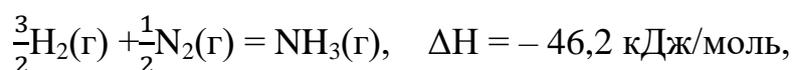
реакция экзотермическая

.....**2 балла**

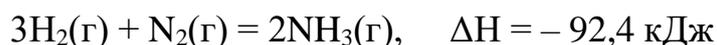
Термохимическое уравнение может быть записано либо в расчете на 1 моль аммиака, либо на 2 моль аммиака, тепловой эффект может быть записан через Q или ΔH:



или



или



.....**4 балла**

2. В расчете на 1 моль аммиака по уравнению реакции (1):

$$\Delta S_{\text{реакции}} = \Sigma S^0(\text{кон}) - \Sigma S^0(\text{исх}) = 192,5 - \frac{3}{2} \cdot 130,6 - \frac{1}{2} \cdot 191,5 = -99,2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

.....**2 балла**

3. Из полученных значений ΔH и ΔS определяем изменение энергии Гиббса:

$$\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S = -46200 - 298 \cdot (-99,2) = -16638 \text{ Дж/моль} = -16,6 \text{ кДж/моль}.$$

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 балла**

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

$$\Delta H = T\Delta S, \text{ откуда } T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{-46200}{-99,2} = 465,7 \text{ К}$$

При $T < 467,5 \text{ К}$ ΔG будет < 0 , т.е. преимущественно будет протекать прямая реакция.

.....4 балла

5. Реакция:

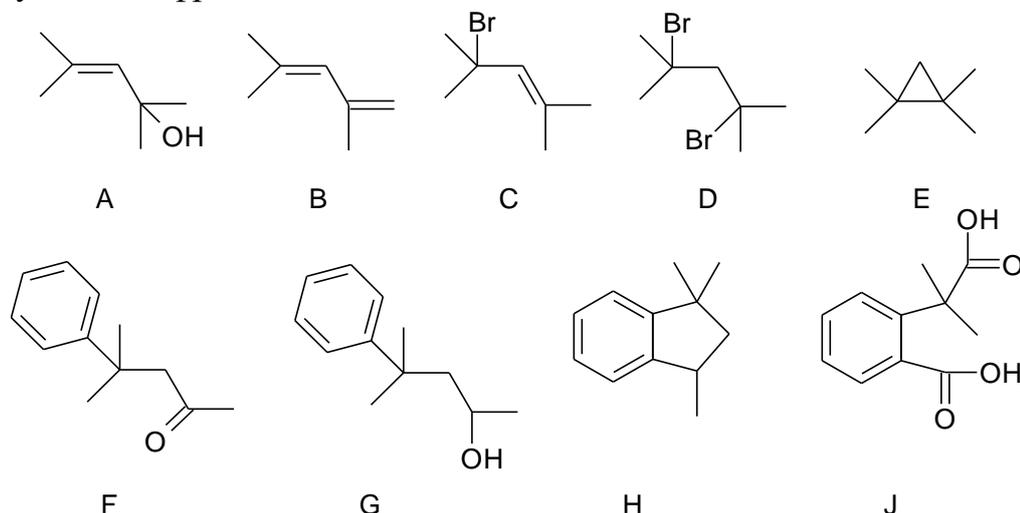
- обратимая
- экзотермическая
- гомогенная (газофазная)
- каталитическая

..... В ответе должны быть как минимум 3 характеристики реакции – 4 балла

Всего за задачу – 20 баллов.

Решение задачи № 2

Формулы зашифрованных веществ:



Спирт **A** образуется как продукт присоединения реактива Гриньяра по карбонильной группе, его мягкая дегидратация гидросульфатом приводит к сопряженному диену **B**, гидробромирование которого в условиях термодинамического контроля дает бромид **C** (именно такой, поскольку при такой региоселективности 1,4-присоединения образуется наиболее устойчивый промежуточный карбокатион), далее гидробромирование идет по правилу Марковникова (дибромид **D**), на заключительной стадии по Густавсону образуется 1,1,2,2-тетраметилциклопропан (**E**).

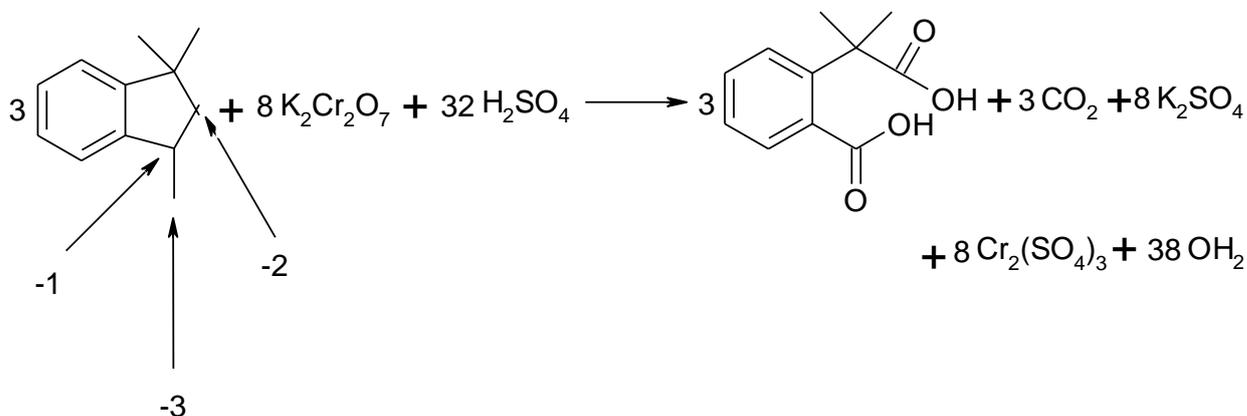
Продукт **F** – результат алкилирования бензола окисью мезитила, далее образуется спирт **G**, который в результате внутримолекулярного алкилирования превращается в производное циклопентана **H**. Окисление последнего идет только по вторичному фрагменту, связанному с бензольным кольцом (кислота **J** – как один из наиболее вероятных продуктов окисления), поскольку третичные

фрагменты пятичленного цикла, связанные с бензольным кольцом, не окисляются.

..... По 2 балла за каждое верно определенное вещество

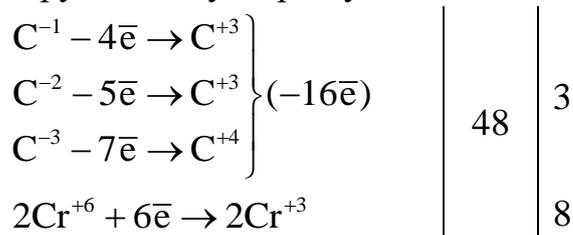
..... Всего 18 баллов

Уравнение реакции окисления (стрелками показаны степени окисления атомов углерода в субстрате, подвергающихся окислению)



Электронный баланс: основные коэффициенты 3 и 8.

Окисление: атомы углерода цикла переходят в карбоксильный углерод, С-атом метильной группы – в углерод углекислого газа:



Восстановление: дихромат-ион восстанавливается до иона Cr^{3+} .

..... 2 балла

Всего за задачу – 20 баллов.

Решение задачи № 3 «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.

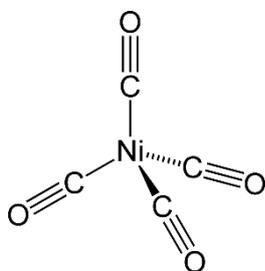
Так, заменяя один атом N в молекуле азота на C получим CN^- , на O – NO^+ . Обе частицы являются стабильными и присутствуют в ряде соединений. Можно заменить оба атома – один на соседний справа, другой на соседний слева – и получить электронейтральную молекулу CO. Все три указанные частицы являются полярными 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^+ - $O_2[Pt^V F_6]$), 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.

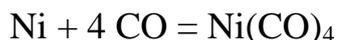
..... По 2 балла за каждый аналог
 Всего за вопрос – 6 баллов

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.



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



Структуры комплексных частиц приведены ниже.

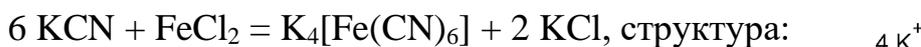


Цианид-ион также образует комплексы с переходными металлами:

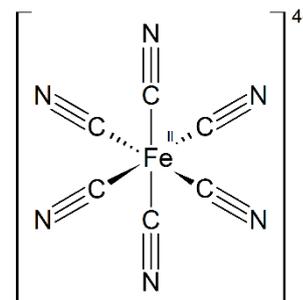


структура комплекса: $[N \equiv C - Ag - C \equiv N]^-$

или



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



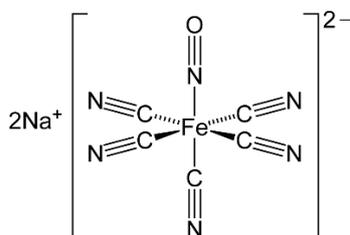
можно считать верной классическую реакцию



Более правильный пример – реакция получения нитропруссид-аниона:



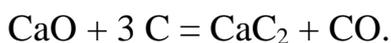
Структура аниона:



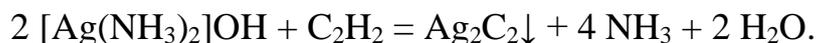
По 2,5 балла за верное уравнение реакции с каждой частицей. По 1,5 балла за каждую структуру комплексной частицы. Всего за вопрос – 8 баллов.

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



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



..... 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.

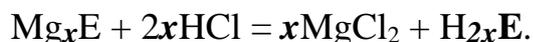
Тогда, например, хлорид-иону будет изоэлектронен ион калия, т.е. соль KCl будет удовлетворять условию. Более того, именно из-за изоэлектронности этих ионов при равном их заряде они имеют столь близкие факторы рассеяния рентгеновских лучей, что с точки зрения рентгеноструктурного анализа хлорид калия выглядит как вещество, состоящее из одинаковых атомов. Другие варианты также существуют, например CaCl_2 , 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 NH_4BH_4 , рассматриваемый как форма хранения водорода.

.....3 балла за верно подобранную соль и пояснения

Всего за задачу – 20 баллов

Решение задачи № 4

Вещество **В** образуется при взаимодействии простого вещества **Е** с Mg, т. е. имеет состав Mg_xE , после чего это вещество реагирует с кислотой с образованием газа. Таким образом, газ **А** образован элементом **Е** и водородом:



Из плотности газа при н. у. вычисляем его молярную массу: $M = d \cdot V_M = 1,4323 \cdot 22,4 = 32,08$ г/моль, что соответствует SiH_4 , по молярной массе подходит также N_2H_4 , однако в силу основного характера этого соединения оно не может быть получено действием соляной кислоты.

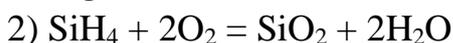
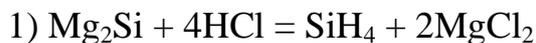
Д образуется при взаимодействии **А** с кислородом, из чего следует, что **Д** скорее всего является оксидом. При взаимодействии **Д** с F_2 , образуется фторид или оксофторид (т. к. **Д** образуется при взаимодействии с O_2), его молярная масса: $M = d \cdot V_M = 4,647 \cdot 22,4 = 104,09$ г/моль. Близкие молярные массы имеют RbF , ZnF_2 , SiF_4 , POF_3 . Однако RbF , ZnF_2 – твердые соединения в силу ионного характера связи. POF_3 не подходит, т. к. в этом случае **Е** – фосфор, **В** – фосфид магния, **А** – фосфин, а **Д** – HPO_3 , это вязкая гигроскопичная жидкость не может входить в состав горных пород.

Таким образом, элемент **Е** – кремний, **В** – Mg_2Si , **А** – SiH_4 , **Д** – SiO_2 , **С** – SiF_4 .

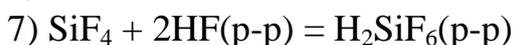
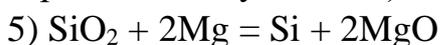
При взаимодействии Si с хлором образуется хлорид $SiCl_4$ (**L**). Кремний реагирует с щелочами с выделением водорода и образованием силиката (**I**). «Кремниевая кислота» очень слабая и легко вытесняется из солей в виде $SiO_2 \cdot xH_2O$ (**H**). Сродство кремния к фтору велико и гидратированный оксид растворяется в плавиковой кислоте с образованием гексафторкремниевой кислоты H_2SiF_6 (**G**).

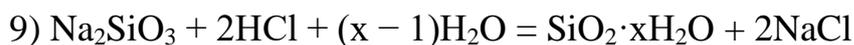
A	B	C	D	E	L	G	H	I
SiH_4	Mg_2Si	SiF_4	SiO_2	Si	$SiCl_4$	$H_2SiF_{6(p-p)}$	$SiO_2 \cdot xH_2O$	Na_2SiO_3

Уравнения реакций:



4) $SiO_2 + 2F_2 = SiF_4 + O_2$ (в ходе этой реакции выделяется большое количество теплоты, поэтому OF_2 в условиях реакции образоваться не может, т. к. термически неустойчив)





(SiO_2 , H_2SiO_3 или H_4SiO_4 – неверно, т. к. в условиях реакции образуется смесь поликремниевых кислот)

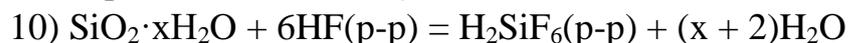
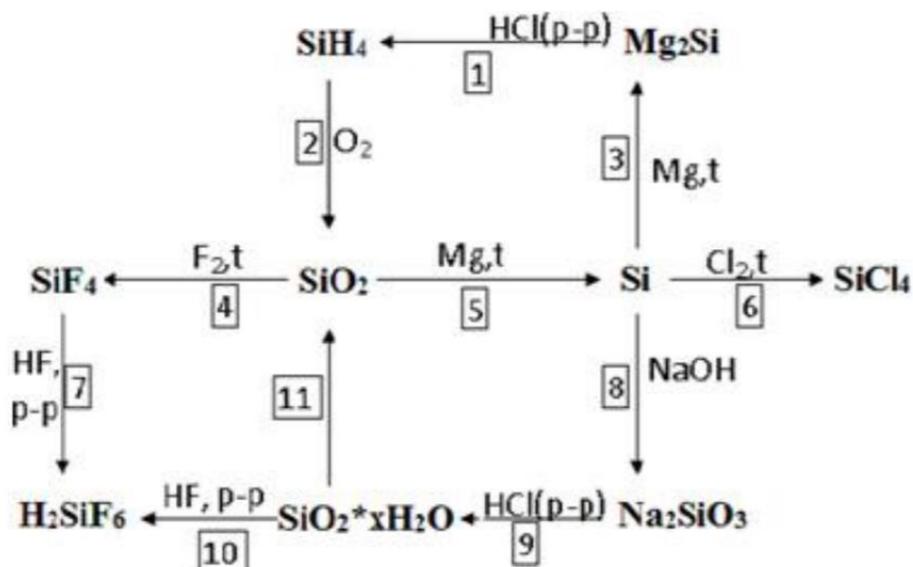


Схема превращений:



2. Минералы, имеющие состав SiO_2 – кварц, кристобалит, стришовит, тридимит, коэсит, горный хрусталь и многие другие.

Система оценивания:

уравнение реакции по 1,5 балла, всего 16,5 баллов;

расчет молярной массы веществ А и С по 1,5 балла, всего 3 балла;

название минерала 0,5 балла

Всего за задачу – 20 баллов

Решение задачи 5

1. Так как при пропускании газа **В** через баритовую воду происходит ее помутнение, но исходное вещество в кислом растворе не обесцветило раствор перманганата калия, можно предположить, что вещество **В** представляет собой углекислый газ CO_2 , препарат **А** – нерастворимый в воде карбонат, вещество **С** – карбонат бария BaCO_3 .

..... За верные рассуждения 1,0 балл,
 за определение веществ **В** и **С** по 0,5 балла. Всего 2,0 балла

2. Так как при действии серной кислоты препарат **А** 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

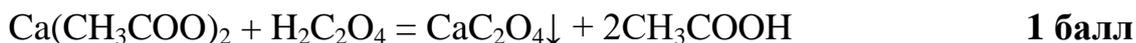
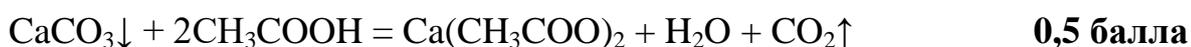
окрашивают только соли кальция. Следовательно, препарат *A* – карбонат кальция CaCO_3 , вещество *D* – сульфат кальция CaSO_4 .

.....**За верные рассуждения 2,5 балла,**
.....**за определение веществ А – 1,0 балл, В – 0,5 балла. Всего 4,0 балла**

3. Наличие в составе вещества *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.

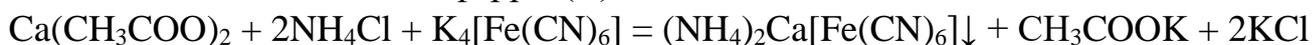
.....**За верные рассуждения 1 балла,**
.....**за определение вещества E – 1 балл. Всего 2 балла**

4. Уравнения проведенных реакций:



.....**Всего 3,5 балла**

5. Вещество *F* – гексацианоферрат(II) аммония-кальция:



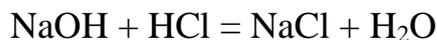
.....**За установление формулы вещества F – 1,0 балла,**

.....**если в ответе вещество F определили как гексацианоферрат(II)**

.....**кальция $\text{Ca}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\downarrow$, то оценка снижается до 0,5 балла**

.....**за уравнение реакции образования F – 2 балл. Всего 3,0 балла**

6. Определение содержания CaCO_3 в препарате карбоната кальция лаборант проводил методом кислотно-основного титрования, в основе которого лежит реакция взаимодействия соляной кислоты и гидроксида натрия:



.....**0,5 балла**

7. Расчет общего количества вещества соляной кислоты и количества HCl , прореагировавшей с гидроксидом натрия:

$$n_0(\text{HCl}) = C_M(\text{HCl}) \cdot V(\text{p-ра HCl}) = 0,050 \text{ дм}^3 \cdot 0,1000 \text{ моль/дм}^3 = 5,000 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$n(\text{изб. HCl}) = n(\text{NaOH}) = C_M(\text{NaOH}) \cdot V(\text{p-ра NaOH}) =$$

$$= 0,0208 \text{ дм}^3 \cdot 0,09856 \text{ моль/дм}^3 = 2,050 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

.....**2 балла**

8. Расчет количества вещества и массы CaCO_3 в препарате карбоната кальция:

$$\begin{aligned}n(\text{CaCO}_3) &= 0,5 \cdot (n_0(\text{HCl}) - n(\text{изб. HCl})) = \\&= 0,5 \cdot (5,000 - 2,050) \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 1,475 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \\m(\text{CaCO}_3) &= 1,475 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot 100,09 \text{ г/моль} = 0,1476 \text{ г}\end{aligned}$$

.....**2 балла**

9. Расчет массовой доли CaCO_3 в препарате карбоната кальция:

$$\omega(\text{CaCO}_3) = 0,1476 \text{ г} / 0,1500 \text{ г} = 0,9840 \text{ или } 98,40\%$$

.....**1 балла**

Всего за задачу – 20 баллов