Константы

Число Авогадро, N_A	$6.022 imes 10^{23}$ моль $^{-1}$
Элементарный заряд, e	$1.602 \times 10^{-19} \mathrm{K}$ л
Универсальная газовая постоянная, R	$8.314\mathrm{Дж}\mathrm{моль}^{-1}\mathrm{K}^{-1}$
Постоянная Фарадея, F	96 485 Кл моль ⁻¹
Постоянная Планка, <i>h</i>	6.626×10^{-34} Дж с
Температура в Кельвинах (К)	$T_{\rm K} = T_{\rm ^{\circ}C} + 273.15$
Ангстрем, Å	$1 \times 10^{-10} \mathrm{m}$
пико, п	$1 \text{ mM} = 1 \times 10^{-12} \text{ M}$
нано, н	1 нм = 1×10^{-9} м
микро, мк	$1 \text{ MKM} = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$

1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57- 71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr	88 Ra -	89- 103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -
						l											

La	Ce 58	59 Pr	60 Nd	61 Pm	Sm	⁶³ Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
138.9	140.1	140.9	144.2	-	150.4	152.0	157.3	158.9	162.5	164.9	167.3	168.9	173.0	175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No	103 Lr -



Республиканская олимпиада по химии Областной этап (2023-2024). Официальный комплект решений 9-класса.

Содержание

Оценивание работ	3
Обращение к членам жюри	3
Задача №1. Олеум (10%)	4
Задача №2. Интерметаллиды (12%)	5
Задача №3. Неорганическая химия (16%)	6
Задача №4. Вода из крана (16%)	8
Задача №5. Производство азотной кислоты (16%)	11

Оценивание работ

Каждая задача в этом комплекте имеет определенный вес, который указывается в таблице, перед условием задачи. Таким образом, участник получает больше баллов не за задачи, в которых больше баллов, а за задачи, которые сложнее. Но использование такой системы может вызвать недопонимания во время проверки работ участников. Поэтому, в этой памятке мы объясняем как правильно считать итоговый результат участника в случае, когда задачам присваиваются веса.

Представим комплект, состоящий из двух задач. Максимальное количество баллов за первую задачу является 80, а ее вес составляет 10%. В свою очередь, максимальное количество баллов за вторую задачу равняется 30, а ее вес -15%. Допустим, после оценивания работы одного ученика, оказалось, что он получил 25 баллов по первой задаче и 25 баллов по второй. Баллы ученика с учетом веса задачи высчитываются по следующей формуле:

Баллы с учетом веса =
$$\frac{\Pi$$
олученные баллы \times Вес задачи.

Таким образом, за первую задачу данный участник получает $\frac{25}{80} \times 10 = 3.125$ балла, а за вторую $-\frac{25}{30} \times 15 = 12.5$ баллов. Итоговый результат этого ученика является суммой баллов за каждую задачу с учетом ее веса, то есть 3.125 + 12.5 = 15.625 баллов.

Обращение к членам жюри

Перед вами находится официальный комплект решений областного этапа республиканской олимпиады по химии (2023-2024 учебный год). Мы расписали как должен оцениваться каждый пункт каждой задачи (включая максимальный балл за задачу и за отдельный пункт). Если у вас есть вопросы по решению той или иной задачи или по ее оцениванию, вы можете связаться с составителями через специальный чат для жюри. Ссылка на чат есть на странице qazcho.kz/join/.

В большинстве решений мы указываем разбалловку за финальные ответы. Если не указано иное, вы можете выдавать баллы за правильные рассуждения даже если финальный ответ неправильный или отсутствует вовсе (но иногда авторское решение ограничивает сколько баллов можно давать за рассуждения без конечного ответа). Во всех задачах, за правильный ответ без расчетов и рассуждений (если не указано иное) ученику должно присуждаться 0 баллов.

Задача №1. Олеум

Bcero	Bec(%)
5	10

Автор: Бегдаир С.

1.1 (5 баллов)

Определяем массу полученного раствора:

$$m_1 = m$$
(олеум) + m (вода) = 28 + 132 = 160 г

Определяем объемы олеума и раствора:

$$V$$
(олеум) = $\frac{m(\text{олеум})}{\rho(\text{олеум})} = \frac{28}{2} = 14$ мл = 0.014 л $V_1 = \frac{m_1}{\rho_1} = \frac{160}{1.15} = 139.1$ мл = 0.1391 л

Пишем разницу молярных концентраций в виде уравнения:

$$C_{M,\text{олеум}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = C_{M,1}(\text{H}_2\text{SO}_4) + 5.68$$

$$\frac{n_{\text{Олеум}}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V(\text{олеум})} = \frac{n_o(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V_1} + 5.68$$

Так как мы не знаем химические количества серной кислоты в олеуме и растворе, определяем их, обозначая массовую долю одного из веществ за x:

$$\omega_{\text{Олеум}}(\text{SO}_3) = x$$

$$\omega_{\text{Олеум}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 - \omega_{\text{Олеум}}(\text{SO}_3) = 1 - x$$

$$m_{\text{Олеум}}(\text{SO}_3) = m_{\text{Олеум}} \cdot \omega_{\text{Олеум}}(\text{SO}_3) = 28x$$

$$m_{\text{Олеум}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = m_{\text{Олеум}} \cdot \omega_{\text{Олеум}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 28 \times (1 - x)$$

Определяем массу серной кислоты после добавления олеума к воде:

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

$$n_{O,NEYM}(SO_3) = \frac{m_{O,NEYM}(SO_3)}{M(SO_3)} = \frac{28x}{80} = 0.35x$$

$$n_{O,Op}(H_2SO_4) = n_{O,NEYM}(SO_3) = 0.35x$$

$$m_{O,Op}(H_2SO_4) = n_{O,Op}(H_2SO_4) \cdot M(H_2SO_4) = 0.35 \cdot x \cdot 98 = 34.3x$$

$$m_{O,O}(H_2SO_4) = m_{O,OpyM}(H_2SO_4) + m_{O,Op}(H_2SO_4) = 28 \times (1 - x) + 34.3 = 28 + 6.3x$$

Определяем химическое количество серной кислоты в олеуме и растворе:

$$\begin{split} n_{\text{ОЛЕУМ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) &= \frac{m_{\text{ОЛЕУМ}}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{28 - 28x}{98} \\ n_0(\text{H}_2\text{SO}_4) &= \frac{m_0(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{28 + 6.3x}{98} \end{split}$$

Подставляем $n_{\text{ОЛЕУМ}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ и $n_0(\text{H}_2\text{SO}_4)$ в уравнение с молярными концентрациями:

$$\frac{n_{\text{ОЛЕУМ}}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V_{\text{ОЛЕУМ}}} = \frac{n_0(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V_1} + 5.68$$
$$\frac{(28 - 28x)/98}{0.014} = \frac{(28 + 6.3x)/98}{0.1391} + 5.68$$
$$x = 0.6073 \approx 0.61$$

Определяем массовую долю триоксида серы в олеуме:

$$\omega_{\text{олеум}}(\text{SO}_3) = x \approx 0.61$$

Задача №2. Интерметаллиды

2.1	2.2	Bcero	Bec(%)
8	2	10	12

Автор: Жақсылықов А.

2.1 (8 баллов)

Можно начать с разгадывания **Z**. Он является щелочноземельным металлом, а с водой наверняка образует гидроксид. Тогда можно записать реакцию **Z** с горячей водой:

$$Z + 2 H_2 O \xrightarrow{t^{\circ}} Z(OH)_2 + H_2 \uparrow$$

Видно, что гидроксид образуется в том же количестве, в котором реагирует образец металла. В таком случае, используя массы вступившего в реакцию металла и образовавшегося гидроксида, можно составить следующее уравнение:

$$\frac{1.090}{M_{\rm Z}} = \frac{2.615}{M_{\rm Z} + 34.016}$$

(Замечу, что стоит использовать максимально точные значения молярных масс элементов, так как массы образцов даны с высокой точностью.)

Решая уравнение, можно получить значение молярной массы **Z**. $M_Z = 24.31 \,\mathrm{r}$ моль⁻¹, что соответствует магнию (**2 балла**). А соединение **B** в таком случае является Mg(OH)₂ (**1 балл**).

По описанию металла Y должно быть совершенно очевидно, что это медь. (1 балл)

А теперь, зная \mathbf{Y} и \mathbf{Z} , можно использовать информацию о массовой доле \mathbf{X} в \mathbf{A} для выражения его молярной массы. Обозначим общее количество атомов в формульной единице за N, количество атомов меди за y, а количество атомов магния за z. В таком случае получим следующее выражение:

$$0.3804 = \frac{M_{\rm X} \cdot (N - y - z)}{yM_{\rm Y} + zM_{\rm Z} + (N - y - z) \cdot M_{\rm X}}$$

Из этого уравнения можно выразить молярную массу **X** (1 балл):

$$M_{\rm X} = \frac{0.3804 \cdot (63.55y + 24.31z)}{0.6196 \cdot (N - y - z)}$$

Интерметаллид состоит из 3 элементов, а значит N может принимать значения от 3 до 5, включительно. y и z могут быть только целыми числами. В таком случае, можно легко подобрать разные варианты для этих параметров и найти молярную массу \mathbf{Z} .

N	у	z	$M_{ m X}$	X
5	1	1	17.98	-
5	2	1	46.48	-
5	1	2	34.43	-
5	2	2	107.88	Ag
5	3	1	131.97	-
5	1	3	83.79	Kr
4	1	1	26.97	Al
4	2	1	92.96	Nb
4	1	2	68.87	-
3	1	1	53.94	-

Разумным вариантом является только алюминий, на что указывает информация о том, что молярная масса \mathbf{X} не превышает 80 г моль $^{-1}$. В таком случае, \mathbf{X} — Al ($\mathbf{2}$ балла), а интерметаллид \mathbf{A} — Al $_2$ CuMg ($\mathbf{1}$ балл).

Всего за пункт — 8 баллов.

2.2 (2 балла)

Качественная реакция на ионы Al^{3+} — добавление в раствор щелочи, благодаря которой будет выпадать осадок $Al(OH)_3$ (**1 балл**). При этом добавление избытка щелочи приведет к растворению осадка и из-за образования $Al(OH)_4^-$ (**1 балл**).

Если приведена другая качественная реакция, с помощью которой можно однозначно определить ионы ${\rm Al}^{3+}$, даются полные 2 балла за пункт.

Задача №3. Неорганическая химия

3.1	3.2	3.3	Всего	Bec(%)
12	9	4	25	16

Автор: Жақсылықов А.

3.1 (12 баллов)

По рисунку видно, что в структуре ${\bf A}$ чередуются слои розовых и зеленых атомов. Из этого можно сделать вывод, что ${\bf A}$ — бинарное соединение и отношение числа элементов в его формульной единице можно найти, рассмотрев два соседних слоя из его структуры. Из рисунка с видом сверху на структуру можно увидеть, что эту структуру можно нарисовать, чередуя комбинацию двух розовых и одного зеленого атома. Из этого можно сделать вывод, что формула ${\bf A}$ — это ${\bf J}{\bf L}_2$ (1 балл), где ${\bf J}$ и ${\bf L}$ — это какие-то элементы, из которых один является элементом ${\bf X}$.

Поскольку молярная масса $\bf A$ составляет 45.93 г моль $^{-1}$, можно выписать следующее уравнение:

$$M_{\rm I}$$
 + 2 · $M_{\rm L}$ = 45.93.

Очевидно, что **J** не может быть водородом или гелием. Если это не кажется очевидным, можно попробовать подставить их молярные массы в уравнение, и тогда молярная масса **L** будет соответствовать несуществующему элементу. Это значит, что молярная масса **L** точно не превышает около 20 г моль $^{-1}$. Ведь если она будет 20 г моль $^{-1}$ или больше, молярная масса **J** будет оказываться слишком маленькой для элемента, которым он может быть. В периодической таблице не так много элементов, которые имеют молярную массу меньше 20 г моль $^{-1}$, поэтому можно довольно быстро подобрать разные варианты для **L** и получить два варианта для соединения **A**: Li_2S (ММ = 45.94 г моль $^{-1}$) и MgB_2 (ММ = 45.93 г моль $^{-1}$). Li_2S не подходит под описание задачи. К тому же сказано, что **X** является порошком черного или бурого цвета. Этому описанию подходит только бор. Следовательно, **X** — B, **Y** — Mg, а **A** — MgB $_2$.

Отсюда можно понять, что ${\bf B}-{\bf B}_2{\bf O}_3$. Нетрудно догадаться, что реакция образования ${\bf C}-$ хлорирование, поэтому ${\bf C}-{\bf BCl}_3$. При добавлении ${\bf BCl}_3$ к воде, он гидролизуется с образованием борной кислоты, ${\bf D}-{\bf H}_3{\bf BO}_3$. На правильность этой мысли могут также указать слова о симметричности ${\bf D}$. Избыток метанола и факт того, что симметрия соединения ${\bf D}$ сохраняется при переходе к ${\bf E}$ должны говорить о том, что ${\bf E}-({\bf CH}_3{\bf O})_3{\bf B}$.

При взаимодействии оксида бора с водяным паром образуются молекулы ${\rm HBO}_2$ (соединение ${\bf H}$).

Реакция образования **G** является фторированием, поэтому **G** — BF_3 . А при его взаимодействии с NaH образуется B_2H_6 (соединение **F**; принимается также запись BH_3).

За нахождение каждого неизвестного вещества (A-H, X, Y) — по 1 баллу (всего 10 баллов).

За использование расчетов и рассуждений для нахождения или подтверждения идентичности соединения **A** дается дополнительно **1 балл**. Если расчеты не были использованы, балл не дается. Кроме того, в этом случае балл также не дается за само соединение **A**, а за нахождение всех остальных соединений дается лишь **0.5 балла** вместо одного.

Всего за пункт — 12 баллов.

3.2 (9 баллов)

Сбалансированные уравнения реакций:

$$\begin{array}{c} \text{Mg} + 2\,\text{B} & \xrightarrow{t^{\circ}} & \text{MgB}_{2} \\ 4\,\text{B} + 3\,\text{O}_{2} & \xrightarrow{630\,^{\circ}\text{C}} & 2\,\text{B}_{2}\text{O}_{3} \\ \text{B}_{2}\text{O}_{3} + 3\,\text{C} + 3\,\text{Cl}_{2} & \xrightarrow{700\,^{\circ}\text{C}} & 3\,\text{CO} + 2\,\text{BCl}_{3} \\ \text{BCl}_{3} + 3\,\text{H}_{2}\text{O} & \longrightarrow & \text{H}_{3}\text{BO}_{3} + 3\,\text{HCl} \\ \text{H}_{3}\text{BO}_{3} + 3\,\text{CH}_{3}\text{OH} & \xrightarrow{\text{H}_{2}\text{SO}_{4}(\text{KOHII})} & \text{B}(\text{OCH}_{3})_{3} + 3\,\text{H}_{2}\text{O} \\ \text{B}_{2}\text{O}_{3} + 4_{2}\text{O} & \xrightarrow{>800\,^{\circ}\text{C}} & 2\,\text{HBO}_{2} \\ \text{B}_{2}\text{O}_{3} + 6\,\text{NaBF}_{4} + 3\,\text{H}_{2}\text{SO}_{4} & \longrightarrow & 8\,\text{BF}_{3} + 3\,\text{Na}_{2}\text{SO}_{4} + 3\,\text{H}_{2}\text{O} \\ \text{2}\,\text{BF}_{3} + 6\,\text{NaH} & \longrightarrow & \text{B}_{2}\text{H}_{6} + 6\,\text{NaF} \\ \text{B}_{2}\text{H}_{6} + 3\,\text{O}_{2} & \longrightarrow & \text{B}_{2}\text{O}_{3} + 3\,\text{H}_{2}\text{O} \end{array}$$

За каждую реакцию по **1 баллу**. Если коэффициенты в реакции неверны или их вовсе нет, за реакцию дается **0.5 балла**.

Всего за пункт — 9 баллов.

3.3 (4 балла)

По 1 баллу за структуры D и E. 2 балла за структуру H.

Всего за пункт — 4 балла.

Задача №4. Вода из крана

4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	Bcero	Bec %
2	2	2	3	1	5	8	1	24	16

Автор: Бисенали С.

4.1 (2 балла)

Брутто формула ЭДТА — $C_{10}H_{16}N_2O_8$.

За верную формулу — 2 балла. Если ученик правильно посчитал количество атомов углерода, азота и кислорода, но неверно посчитал число атомов водорода — 0.5 балла.

4.2 (2 балла)

$$n(EDTA) = \frac{m(EDTA)}{Mr(EDTA)} = \frac{1.622}{292} = 5.55 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$c(EDTA) = \frac{n(EDTA)}{V} = \frac{5.55 \cdot 10^{-3}}{1} = 5.55 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

По одному баллу за правильный расчет количества вещества и концентрации. Если ученик использовал $C_{12}H_{20}N_2O_8$ как формулу для ЭДТА, то он должен получить:

$$n(EDTA) = 5.07 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

 $c(EDTA) = 5.07 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

4.3 (2 балла)

По условие металлы реагируют с ЭДТА в соотношении $1 \, \kappa \, 1$, поэтому справедливо выражение:

$$n(EDTA) = n(Me^{2+})$$

Дальше следует простой расчет:

$$n(EDTA) = c(EDTA) \cdot V = 5.55 \cdot 10^{-3} * \frac{10.5}{1000} = 5.83 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$$

$$c(Me^{2+}) = \frac{n(Me^{2+})}{V} = \frac{5.83 \cdot 10^{-5}}{0.01} = 5.83 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

За оба расчета по одному баллу. Если ученик использовал $c(EDTA) = 5 \cdot 10^{-3}$, максимальный балл тоже дается за ответы ниже:

$$n(EDTA) = 5.25 \cdot 10^{-5}$$
 моль $c(Me^{2+}) = 5.25 \cdot 10^{-3}$ М

4.4 (3 балла)

Так как приближение говорит, что металлов поровну, мы можем разделить концентрацию из пункта 2.3 на два и найти концентрации обоих металлов:

$$c(Ca^{2+}) = 2.915 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

 $c(Mg^{2+}) = 2.915 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Значит в одном литре массы магния и кальция:

$$m(Ca) = Mr(Ca) \cdot n = Mr(Ca) \cdot c(Ca^{2+}) \cdot V = 40 \cdot 2.915 \cdot 10^{-3} \cdot 1 = 0.117 \text{ g}$$

 $m(Mg) = Mr(Mg) \cdot n = Mr(Mg) \cdot c(Mg^{2+}) \cdot V = 24 \cdot 2.915 \cdot 10^{-3} \cdot 1 = 0.07 \text{ g}$

$$m_{\text{Cymma}}(Me) = 0.117 + 0.07 = 0.187 \text{ } \Gamma = 187 \text{ } \text{M}\Gamma$$

Значение жесткости значительно превышает 120 мг, поэтому вода не пригодна для питья.

1 балл за расчет концентрации металлов, по 0.5 балла за массу каждого металла, по 0.5 балла за финальную жесткость и ответ на вопрос о пригодности воды для питья.

4.5 (1 балл)

В осадок упадет магний с образованием $Mg(OH)_2$. Подсказка должна напомнить участнику, что с увелечением радиуса металла во второй группе растворимость гидроксидов растет.

4.6 (5 баллов)

Когда раствор титруется при рН = 12, будет реагировать лишь кальций, поэтому:

$$Ca^{2+} + H_4A \longrightarrow Ca_2H_2A + 2H^+$$

$$n(Ca^{2+}) = c(EDTA) \cdot V = 5.55 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{6.76}{1000} = 3.75 \cdot 10^{-5}$$
 моль

При титровании в аммиачном буфере было израсходовано $5.83 \cdot 10^{-5}$ моль, значит разница соответствует Mg.

$$n(Mg^{2+}) = 5.83 \cdot 10^{-5} - 3.75 \cdot 10^{-5} = 2.08 \cdot 10^{-5}$$
 моль

После этого посчитать жесткость - тривиальная задача.

$$m(Ca^{2+}) = n \cdot Mr(Ca) \cdot \frac{1000}{10.0} = 3.75 \cdot 10^{-5} \cdot 40 \cdot \frac{1000}{10.0} = 0.15 \text{ r}$$

$$m(Mg^{2+}) = n \cdot Mr(Mg) \cdot \frac{1000}{10.0} = 2.08 \cdot 10^{-5} \cdot 24 \cdot \frac{1000}{10.0} = 0.05 \text{ r}$$

жесткость =
$$0.15 + 0.05 = 0.2$$
 г/л = 200 мг/л

Настоящая жесткость оказывается еще больше, воду пить не стоит!

За расчет молей/концентрации обоих металлов по одному баллу. За расчет масс металлов в одном литре по одному баллу, и за ответ на финальный вопрос 1 балл.

4.7 (8 баллов)

Для решения последних двух пунктов нужна химическая эрудиция и умение предлагать и проверять свои идеи. Очевидно, что соли, описанные в задаче — соли кальция и магния, но анионы неизвестны. При кипячении воды растворенный кальций и магний будут осаждаться в виде карбонатов с выделением углекислого газа. Это может быть знакомо вам как образование накипи. Поэтому $\mathbf{A} - \text{CaCO}_3$, $\mathbf{B} - \text{MgCO}_3$, $\mathbf{C} - \text{CO}_2$. Уравнения реакций:

$$Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$
 (1)

$$Mg(HCO_3)_2 \longrightarrow MgCO_3 + CO_2 + H_2O$$
 (2)

При добавлении соли ${\bf D}$ в воду образуются кристаллы кальция и магния. Не много анионов могут образовывать осадки с обоими металлами: фосфат, карбонат или силикат. Карбонат уже быть не может, а описанию "знакомый каждому школьнику" подходит фосфат. Если предположить, что ${\bf E}-{\rm Ca_3(PO_4)_2\cdot xH_2O}$, ${\bf F}-{\rm Mg_3(PO_4)_2\cdot yH_2O}$, то по данным о потере массы можно посчитать ${\bf x}$ и у.

$$0.209 = \frac{18x}{18x + 120 + 190}$$
$$0.3103 = \frac{18y}{18y + 72 + 190}$$

$$x = 4.55$$
, $y = 6.54$.

Очевидно, что тут что-то не так. К тому же, непонятно до чего будут разлагаться фосфаты при дальнейшем термолизе, поэтому идею об ортофосфате стоит отбросить. Для дальнейшего прогресса в задаче стоит задуматься о том, какая форма ортофосфорной кислоты преобладает в растворе! При рН примерно равным 7, главная форма фосфорной кислоты — гидрофосфат, HPO_4^{2-} . Поэтому разумно предположить, что $\mathbf{E} - \mathbf{CaHPO_4} \cdot \mathbf{xH_2O}$, $\mathbf{F} - \mathbf{MgHPO_4} \cdot \mathbf{yH_2O}$. Расчет по потере массы теперь дает, что: $\mathbf{x} = \mathbf{2}$, $\mathbf{y} = \mathbf{3}$. Как \mathbf{D} принимается и Na_3PO_4 , и Na_2HPO_4 .

$$Ca^{2+} + PO_4^{3-} + H_2O \longrightarrow CaHPO_4 + OH^-$$
 (3)

$$Mg^{2+} + PO_4^{3-} + H_2O \longrightarrow MgHPO_4 + OH^-$$
 (4)

$$CaHPO_4 \cdot 2H_2O \longrightarrow CaHPO_4 + 2H_2O \tag{5}$$

$$MgHPO_4 \cdot 3 H_2O \longrightarrow MgHPO_4 + 3 H_2O$$
 (6)

В уравнениях 3 и 4 любые разумные реакции приводящие к ${\rm CaHPO_4}$ и ${\rm MgHPO_4}$ будут засчитаны как правильные.

Разложение гидрофосфата очень известная реакция и приводит к пирофосфату. Поэтому, $\mathbf{J} - \mathrm{Ca_2P_2O_7}$, $\mathbf{K} - \mathrm{Mg_2P_2O_7}$.

$$2 \text{ CaHPO}_4 \longrightarrow \text{Ca}_2 \text{P}_2 \text{O}_7 + \text{H}_2 \text{O} \tag{7}$$

$$2 \text{ MgHPO}_4 \longrightarrow \text{Mg}_2 \text{P}_2 \text{O}_7 + \text{H}_2 \text{O}$$
 (8)

За каждую реакцию — по 0.5 балла, за каждое вещество — по 0.5 балла. Участники никак не могут различить \mathbf{A} от \mathbf{B} и \mathbf{J} от \mathbf{K} , поэтому дается максимальный балл если в их решении спутаны между собой \mathbf{A} и \mathbf{B} или \mathbf{J} и \mathbf{K} .

4.8 (1 балл)

Можно нарисовать и соответствующий анион.

Задача №5. Производство азотной кислоты

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	Bcero	Bec(%)
1	7	4	3	5	8	4	32	16

Автор: Касьянов А.

5.1 (1 балл)

Необходимо записать реакцию синтеза аммиака, в которой перед аммиаком будет стоять коэффициент 1:

$$\frac{1}{2}$$
 N₂ + $\frac{3}{2}$ H₂ \longrightarrow NH₃

- 1 балл за реакцию с правильными коэффициентами
- 0.25 баллов если перед аммиаком стоит коэффициент 2

5.2 (7 баллов)

Для реакции $\frac{1}{2}$ N₂ + $\frac{3}{2}$ H₂ \longrightarrow NH₃ верны следующие утверждения:

- Реакция является экзотермической (1 балл)
- При повышении давления равновесие смещается в сторону прямой реакции (1 балл)
- При повышении температуры равновесие смещается в сторону обратной реакции (1 балл)
- При помещении в закрытый теплоизолированный сосуд смеси реагентов и соблюдении всех условий для начала реакции, температура внутри сосуда повышается (1 балл)
- При помещении в закрытый теплоизолированный сосуд смеси реагентов и соблюдении всех условий для начала реакции, давление внутри сосуда понижается (1 балл)

Для увеличения выхода продукта реакции необходимо понижать температуру смеси, поскольку прямая реакция экзотермична. Однако из-за высокой стабильности молекулы азота при нормальных условиях, температуру реакции нужно удерживать относительно высокой, чтобы преодолеть энергию связи в молекуле азота.

2 балла за идею о высокой стабильности молекулы азота, но **1 балл** если представлена другая, не противоречащая законам химии, идея.

5.3 (4 балла)

В данной реакции необходимы следующие коэффициенты

$$2 \text{ NH}_{3(r)} + 5 [O] \xrightarrow{Rh,Pd} 2 \text{ NO}_{(r)} + 3 \text{ H}_2 \text{O}_{(r)}$$

Ожидается, что ученик приведет следующие ответы:

- Понижение давления приведет к повышению выхода продукта, поскольку газообразных молекул больше справой стороны реакции.
- Катализатор необходим для увеличения реакционной способности амииака
- Катализатор не влияет на равновесие, но ускоряет его достижение
- **1 балл** если все коэффициенты расставлены правильно. Полный балл также ставится в случае, если перед [O] отсутсвует коэффициент.

По 1 баллу за каждое верное утверждение. 0.5 балла за первое утверждение если оно приведено без обоснования.

Всего — 4 балла за пункт.

5.4 (3 балла)

Вещество $\mathbf{X} - \mathbf{N}_2 \mathbf{O}_2$

Для начала следует рассчитать молярные концентрации газов:

$$[\mathrm{NO}] = rac{n_{\mathrm{NO}}}{V} = rac{0.3}{10} = 0.03$$
 моль л $^{-1}$ $[\mathrm{O_2}] = rac{n_{\mathrm{O_2}}}{V} = rac{0.4}{10} = 0.04$ моль л $^{-1}$

Для расчета скорости реакции достаточно подставить полученные значения в приведенную формулу:

$$r = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2] = 121.5 \times 0.03^2 \times 0.04 = 4.374 \times 10^{-3}$$
 моль л⁻¹ с⁻¹

1 балл за определение вещества **X**.

По **0.5 балла** за расчет концентрации каждого газа.

1 балл за расчет скорости реакции.

5.5 (5 баллов)

Основывясь на информации из текста задачи, одним из продуктов реакции является азотная кислота, HNO₃. Один из возможных вариантов записи реакции следующий:

$$3 \text{ NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \overline{|HNO_3|} + \overline{|NO|}$$

Полуреакция окисления : $N^{+4} - 1e^- o N^{+5}$ Полуреакция восстановления : $N^{+4} + 2e^- o N^{+2}$

3 балла за правильную основную реакцию с правильно расставленными коэффициентами. Принимаются отличные от данного продукты восстановления кроме NH_3 и N_2 , поскольку сам диоксид азота не столь сильный восстановитель.

По 1 баллу за каждую правильную полуреакцию, согласующуюся с основной реакцией.

5.6 (8 баллов)

Распишем диссоциацию каждой молекулы в реакции следующим образом и расставим соответствующие множители из реакции:

Согласно Закону Гесса, сложим все полученные энтальпии, помноженные на соответствующие коэффициенты, чтобы посчитать энтальпию всей реакции.

$$\begin{split} \Delta_{\rm r} H^{\circ} &= -4 \Delta_{\rm dis} H^{\circ}_{\rm HNO_3} + \Delta_{\rm dis} H^{\circ}_{\rm O=O} + 4 \Delta_{\rm dis} H^{\circ}_{\rm NO_2} + 2 \Delta_{\rm dis} H^{\circ}_{\rm H_2O} = \\ &= -4 \times (\Delta_{\rm dis} H^{\circ}_{\rm O-H} + 2 \Delta_{\rm dis} H^{\circ}_{\rm N-O} + \Delta_{\rm dis} H^{\circ}_{\rm N=O}) + \Delta_{\rm dis} H^{\circ}_{\rm O=O} + \\ &+ 4 \times (\Delta_{\rm dis} H^{\circ}_{\rm N-O} + \Delta_{\rm dis} H^{\circ}_{\rm N=O}) + 2 \times 2 \Delta_{\rm dis} H^{\circ}_{\rm O-H} = \\ &= -4 \Delta_{\rm dis} H^{\circ}_{\rm O-H} - 8 \Delta_{\rm dis} H^{\circ}_{\rm N-O} - 4 \Delta_{\rm dis} H^{\circ}_{\rm N=O} + \Delta_{\rm dis} H^{\circ}_{\rm O=O} + \\ &+ 4 \Delta_{\rm dis} H^{\circ}_{\rm N-O} + 4 \Delta_{\rm dis} H^{\circ}_{\rm N=O} + 4 \Delta_{\rm dis} H^{\circ}_{\rm O-H} = \\ &= -4 \Delta_{\rm dis} H^{\circ}_{\rm N-O} + \Delta_{\rm dis} H^{\circ}_{\rm O=O} = -4 \times 201 + 498 = -306 \text{ к/Дж моль}^{-1} \end{split}$$

По 1 баллу за определение дополнительного множителя каждой реакции.

4 балла за правильный расчет энтальпии реакции через энтальпии диссоциации химических свзяей. **Полный балл** за альтернативные способы решения, которые ученик способен обосновать.

5.7 (4 балла)

Далее расчет проводится с учетом, что в последнем этапе продуктом восстановления диоксида азота является моноксид азота. Расчет по каждому этапу проводится по соответствующим уравнениям реакций, приведенным в настоящем решении.

Допустим, что в первой реакции количество взятого азота составляло x моль. В таком случае, теоретическое количество аммиака составляет 2x моль, а практическое, с учетом выхода 60%, составляет $2x \times 0.6 = 1.2x$ моль.

Это же количество аммиака вступает во вторую реакцию. Теоретически возможное количество моноксида азота ведется из теоретического количества аммиака в первом этапе, то есть 2x. Однако практическое количество моноксида рассчитывается с учетом выхода второго этапа реакции, то есть $1.2x \times 0.7 = 0.84x$ моль.

В третьем этапе теоретическое количество диоксида азота также составляет 2x моль. Практическое же количество рассчитывается с учетом выхода третьего этапа как $0.84x \times 0.65 = 0.546x$ моль.

В последнем этапе синтеза азотной кислоты теоретически возможно получить $2x \times \frac{2}{3} = \frac{4}{3}x$ моль. В то же время, практическое количество составляет $0.546x \times \frac{2}{3} \times 0.92 = 0.3348x$ моль.

Для рассчета выхода азотной кислоты достаточно поделить практическое количество на теоретическое. Таким образом, $\eta = \frac{0.3348x}{\frac{4}{3}x} = 0.2511 = 25.11\%$.

4 балла за расчет выхода азотной кислоты вне зависимости от выбора продукта восстановления диоксида азота в предыдущем пункте задачи. Принимаются альтернативные методы решения, которые участник может обосновать.