

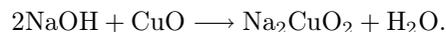
1. Оксиды — соединения химических элементов с кислородом, в которых он связан только с более электроположительными атомами (определение из энциклопедии). На первый взгляд это определение простое и понятное, но на самом деле каждое слово в нём зачем-нибудь нужно (как и во всякой энциклопедической статье).

Из перечисленных в задаче соединений оксидом не называется только Na_2O_2 (пероксид натрия). Это вещество имеет строение $\text{Na}-\text{O}-\text{O}-\text{Na}$ и содержит связь кислород–кислород, а по определению кислород должен быть «связан *только* с более электроположительными атомами»¹.

Все остальные соединения являются оксидами, и отнести их к перечисленным в условии категориям можно следующим образом:

Кислотные: SO_2 , CO_2 , CrO_3 соответствующие кислоты H_2SO_3 , H_2CO_3 и H_2CrO_4 или $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

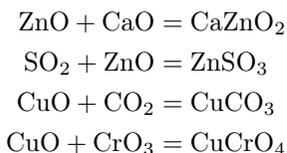
Основные: CaO и CuO , соответствующие основания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Cu}(\text{OH})_2$. CuO иногда условно относят к амфотерным оксидам, поскольку при сплавлении с щелочами он образует купраты:



Амфотерный: ZnO , соответствующий амфотерный гидроксид $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (или H_2ZnO_2 «цинковая кислота») образует как соли цинка II, например ZnSO_4 , так и соли других металлов — цинкаты, например Na_2ZnO_2 .

Несолеобразующий: CO .

Реакции между этими соединениями возможны, приведём лишь несколько вариантов:



Но надо иметь в виду, что эти реакции без участия воды (т. е. в твёрдой фазе или гетерогенные) идут очень плохо, а в растворе оксиды превращаются в гидроксиды и ионы, которые взаимодействуют между собой. Поэтому приведённые выше реакции являются скорее формальностью.

2. Чтобы решить задачу, мы должны рассмотреть массовые отношения элементов в оксиде урана. Так как оксид — урановая смолка — имеет формулу U_3O_8 , то при атомной массе урана, равной 240, этот оксид содержит

¹Оксидами не называются также: OF_2 (фтор более электроотрицателен, чем кислород), KO_3 (содержит связи кислород–кислород, а также имеет ионное строение), и т. п. Но, например, N_2O_5 оксидом считается, несмотря на взаимодействие многочисленных атомов кислорода в этой молекуле между собой. В любом случае оксиды были так названы (или не названы) в основном по их свойствам, задолго до того, как стало известно их строение.

$240 \cdot 3 = 720$ а. е. м. урана на 8 атомов кислорода. Учёные Берцелиус и Армстронг знали массовое соотношение урана и кислорода в урановой смолке, вопрос заключался только в том, какому количеству атомов урана оно соответствует.

Берцелиус считал атомную массу урана равной 120. Чтобы получить 720 а. е. м. урана, в этом случае его нужно $720 : 120 = 6$ атомов. Атомов кислорода по-прежнему остаётся столько же. Таким образом, формула оксида U_6O_8 . Так как известна не абсолютная масса элементов в соединении, а только их соотношение, то формула U_3O_4 также является правильным ответом.

Точно так же можно определить формулу, которая должна была получиться у Армстронга. При атомной массе урана 180 число его атомов составит $720 : 180 = 4$. Получаем оксид U_4O_8 . По той же причине количества атомов можно «сократить», сохранив их соотношение, то есть U_2O_4 и UO_2 также являются правильными ответами.

Природный уран в основном представлен изотопом ^{238}U (99,2739%), так что более правильное значение атомной массы урана — 238, а не 240. Однако в описываемое в задаче время не было возможностей для экспериментального обнаружения такого расхождения.

3. Приведённая в задаче цепочка соответствует образованию оксида **В** (металл **А** + кислород), его превращению в хлорид **Г** (оксид + соляная кислота), затем в гидроксид **Д** (хлорид + гидроксид натрия), а затем снова в оксид (прокаливание).

Остаётся узнать, о каком конкретно металле идёт речь.

Нам известно, что оксид содержит 60% металла и соответственно 40% кислорода.

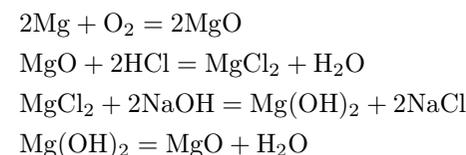
Предположим для начала, что степень окисления металла +1, тогда формула оксида A_2O , а молекулярная масса $(2a + 16)$, где a — атомная масса металла.

Массовая доля металла в оксиде составляет $\frac{2a}{2a + 16} \cdot 100 = 60$ (по условию). Отсюда находим $a = 12$, такого металла нет.

Если степень окисления металла +2, то формула оксида AO , а уравнение содержит величину a вместо $2a$. Отсюда $a = 24$, такой металл есть, и это магний.

При степени окисления металла +3 и +4 аналогично получаем атомные массы 36 и 48. В первом случае такого металла нет, а во втором подходит $\text{Ti}(4+)$.

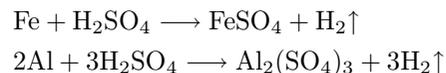
Таким образом **А** = Mg, **Б** = O_2 , **В** = MgO, **Г** = MgCl_2 , **Д** = $\text{Mg}(\text{OH})_2$;



Титан вряд ли можно считать вторым решением задачи, так как при

окислении титан покрывается оксидной плёнкой, а перевести его в оксид полностью практически невозможно.

4. Запишем реакции, протекающие в стаканчиках. При взаимодействии с разбавленной серной кислотой железо окисляется до степени окисления +2

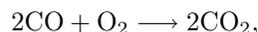


Поскольку массы кусочков металлов одинаковы, равновесие нарушится только из-за того, что выделится разное количество водорода. Пусть $m(\text{Fe}) = m(\text{Al}) = m$, тогда

$$\begin{aligned} \nu(\text{H}_2)_{\text{Fe}} = \nu(\text{Fe}) & \quad m(\text{H}_2)_{\text{Fe}} = \frac{2}{56}m(\text{Fe}) = \frac{m}{28} \\ \nu(\text{H}_2)_{\text{Al}} = \frac{3}{2}\nu(\text{Al}) & \quad m(\text{H}_2)_{\text{Al}} = \frac{3}{2} \cdot \frac{2}{27}m(\text{Al}) = \frac{m}{9} \end{aligned}$$

В реакции с алюминием выделилось больше водорода, чем в реакции с железом. Поэтому после протекания реакций стаканчик с алюминием окажется легче стаканчика с железом.

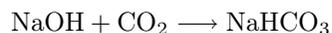
5. По условию прошла следующая реакция:



то есть объём смеси уменьшился на объём кислорода, который ушёл на окисление, $250 - 180 = 70$ мл. Если в реакцию вступило 70 мл кислорода, то, как видно из уравнения, прореагировало вдвое больше CO, то есть 140 мл.

Так как по условию CO вступил в реакцию полностью, а кислород был в избытке, то исходная смесь состоит из 140 мл CO и $250 - 140 = 110$ мл O₂. С гидроксидом натрия будет реагировать полученный в ходе реакции CO₂, его объём составляет 140 мл, т. е. его количество $\frac{0,14 \text{ л}}{22,4 \text{ моль/л}} = 0,00625$ моль. Раствор содержит $\frac{0,25 \text{ г}}{40 \text{ г/моль}} = 0,00625$ моль гидроксида натрия.

Поскольку оксид и гидроксид реагируют в соотношении 1 : 1, получится кислая соль:

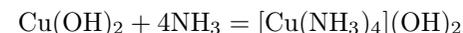


6. (1) Растворение Al(OH)₃ в водном растворе гидроксида натрия обусловлено его амфотерными свойствами, он взаимодействует по типу кислоты с образованием гидроксокомплекса:



Гидроксид алюминия не растворяется в растворе аммиака, так как, во-первых, основность такого раствора недостаточна для реакции, аналогичной реакции с NaOH, а во-вторых, комплекс алюминия с аммиаком не образуется.

(2) С водным раствором аммиака Cu(OH)₂ взаимодействует с образованием растворимого тёмно-синего аммиачного комплекса меди:



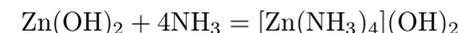
В растворе гидроксида натрия гидроксид меди не растворяется, так как проявляет прежде всего основные свойства и взаимодействует только с кислотами, а не с основаниями.

Реакция Cu(OH)₂ со щелочью всё же может идти, но только с концентрированными растворами щелочей, при нагревании и в небольшой степени. При этом образуются купраты Na₂[Cu(OH)₄].

(3) В случае гидроксида цинка возможны обе упомянутые реакции. Во-первых, это амфотерный гидроксид:



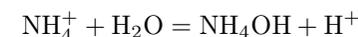
Во-вторых, ион цинка образует растворимый комплекс с аммиаком



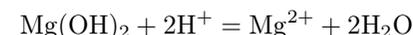
(4) Mg(OH)₂ не растворяется ни в водном растворе аммиака, ни в растворе гидроксида натрия, но растворяется в растворе хлорида аммония.

Гидроксид магния не проявляет амфотерных свойств, а также не образует аммиачного комплекса.

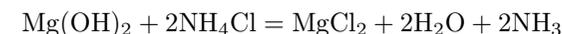
Растворе хлорида аммония имеет кислую среду вследствие гидролиза



Гидроксид магния растворяется в кислотах



В молекулярной форме



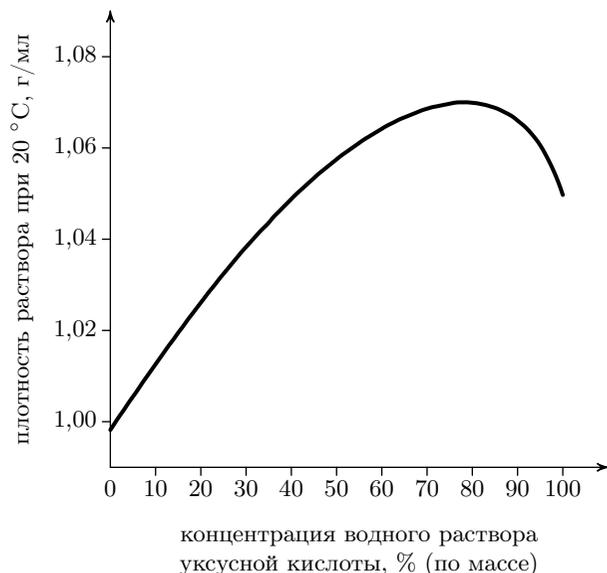
7. По недосмотру жюри и историческим причинам в условии задачи были приведены неверные числовые значения справочных данных. Для решения данной качественной задачи точные значения не числовые важны. Они, например могли быть такими: при температуре 20 °C водный раствор уксусной кислоты имеет плотность 1,065 г/мл при концентрациях 61,4% и 91,2%, плотность чистой уксусной кислоты при этой температуре 1,0497 г/мл. Соответственно, следует различить растворы кислоты с концентрациями 61,4% и 91,2%.

Зависимость плотности раствора от концентрации часто может быть очень сложной. В случае уксусной кислоты при повышении концентрации раствора плотность растёт и достигает максимума в области 77%, при этом

молекулы воды и кислоты образуют при помощи водородных связей сложные пространственные структуры². При дальнейшем увеличении концентрации кислоты и уменьшении содержания воды в растворе образуются всё менее и менее компактные структуры, что приводит к снижению плотности кислоты.

Пользуясь данными в условии значениями плотности для двух концентраций раствора и для чистой кислоты, а также вспоминая, что плотность чистой воды равна 1 г/мл (точнее, 0,9982 г/мл при 20 °С), можно построить приближённую зависимость плотности от концентрации как раз такого типа.

Мы же вместо приближённого графика для справки приведём точный.



Используя график, можно предложить метод, как различить растворы уксусной кислоты разной концентрации, имеющие одинаковую плотность: если прилить к этим растворам небольшое количество воды, то в одном случае плотность будет расти, а в другом — уменьшаться. Например, в каждый раствор можно добавить воды в количестве 0,1 массы раствора. Тогда мы получим концентрации, соответственно, 61,4%/1,1 ≈ 55,81% и 91,2%/1,1 ≈ 82,90%. При этом разница плотностей растворов уже будет заметной, но мы ещё не «перескочим» через максимум, разбавляя раствор с большей концентрацией.

В принципе, задачу можно решить и более строго («математически»), не доверяя интуитивным предположениям о достаточно простой форме графика с одним максимумом. (А вдруг эта зависимость существенно более сложная?) Например, можно постепенно разбавлять оба раствора водой

²Обратите внимание, что при равном количестве молекул воды и кислоты в растворе концентрация раствора равна как раз $M(\text{CH}_3\text{COOH})/(M(\text{CH}_3\text{COOH}) + M(\text{H}_2\text{O})) = 60/(60 + 18) \approx 0,769 \approx 77\%$.

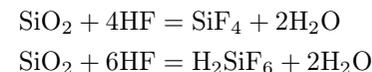
и определить зависимость плотности от концентрации, предполагая при расчёте концентраций разбавленных растворов оба возможных варианта соответствия растворов и их начальных концентраций. При выборе верного варианта (из двух возможных) эти зависимости при концентрациях менее 61,4%, очевидно, должны совпасть.

8. В обычных условиях кремний не растворяется ни в соляной или серной, ни в азотной кислоте.

Будучи сильным окислителем, азотная кислота окисляет кремний до образования диоксида.



Диоксид кремния является инертным соединением и нерастворим в воде и в кислотах. Более того, в самом начале окисления кремний покрывается оксидной плёнкой и процесс останавливается. Здесь и помогает плавиковая кислота, которая взаимодействует с SiO_2 , образуя летучий фторид кремния либо (в данном случае, избытке плавиковой кислоты) комплексную соль:



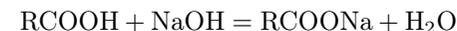
Плавиковую кислоту в данном случае нельзя заменить на соляную, так как для соляной кислоты такая реакция невозможна.

Из других способов перевода кремния в раствор самым распространённым является его взаимодействие с концентрированным раствором щёлочи при нагревании с образованием растворимого силиката и с выделением водорода, который в этой реакции восстанавливается:



9. Так как органическая (карбоновая) кислота содержит в своей молекуле карбоксильную группу, обозначим кислоту как RCOOH , предполагая таким образом, что она одноосновная.

Запишем уравнение реакции нейтрализации:



Молекулярная масса кислоты $M_k = r + 12 + 16 + 16 + 1 = r + 45$, где r — молекулярная масса остатка R.

Молекулярная масса соли $M_c = r + 12 + 16 + 16 + 23 = r + 67$.

Таким образом $(r + 45)$ г кислоты образуют $(r + 67)$ г соли.

По условию 18 г кислоты дают 26,8 г соли.

Составим пропорцию:

$$\frac{r + 45}{r + 67} = \frac{18}{26,8}, \quad \text{откуда} \quad r = 0.$$

У нас получилось, что кислота вообще не содержит органического радикала и представляет собой отдельную карбоксильную группу. На первый взгляд, это невозможно. Однако теперь стоит вспомнить, что обозначив кислоту как RCOOH, мы предположили, что она одноосновная. А это не обязательно так.

Одноосновной кислоты, удовлетворяющей условию задачи, не существует. Тем не менее существует двухосновная кислота, которая действительно содержит только карбоксильные группы, и при её нейтрализации атом водорода в обеих группах замещается на атом натрия.

Это щавелевая кислота (COOH)₂ (или H₂C₂O₄).

10. При полном сгорании органических веществ, не содержащих элементов кроме С, Н, О, образуются вода и углекислый газ. Оксид фосфора является осушителем, то есть поглощает воду, гидроксид калия связывает углекислый газ. Таким образом, массы трубок увеличились на массы соответствующих продуктов сгорания. Отсюда можно найти количества H₂O и CO₂, их образовалось по 0,06 моль. Значит, в исходном веществе было 0,06 моль атомов углерода и 0,12 моль атомов водорода.

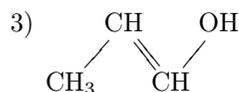
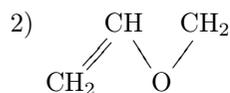
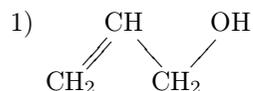
Пусть формула исходного соединения C_nH_{2n}O_m. Рассмотрим разные значения *n*.

Если *n* = 1, то молярная масса вещества 1,16/0,06 = 19,3 г/моль, чего не может быть.

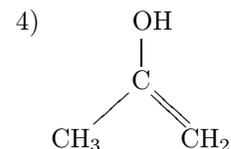
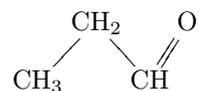
Если *n* = 2, то масса соединения 1,16/(0,06/2) = 38,6 г/моль, чего также быть не может.

Если *n* = 3, то масса соединения 1,16/(0,06/3) = 58 г/моль, тогда *m* = 1, т. е. формула соединения C₃H₆O (при больших значениях *n* либо получается нецелая относительная молекулярная масса вещества, либо она превосходит 90).

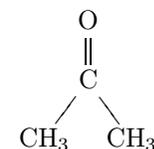
Это соединение может иметь следующие структуры:



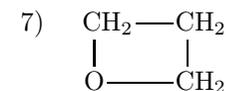
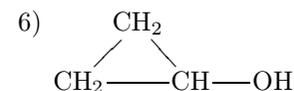
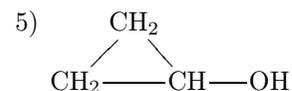
В реальности это соединение не существует так как очень быстро превращается в соответствующий альдегид:



В этом случае так же записать эту структурную формулу можно лишь формально, в реальности существует только соответствующий кетон:



Кроме того, этой брутто-формуле соответствуют следующие циклические соединения:



Критерии оценок

Задача 1.

Указание на пероксид — **2 балла** (если просто указано, что Na₂O₂ не оксид — **1 балл**).

Типы оксидов — максимум **3 балла**.

Реакции: 4 правильных реакции — **3 балла**.

Всего 2 + 3 + 3 = **8 баллов** для ≤ 8 класса.

Для 9 класса: 1 + 2 + 2 = **5 баллов** (1 балл за пероксид, до 2 баллов за типы оксидов, до 2 баллов за реакции).

Для 10–11 классов 0 + 1 + 1 = **2 балла**.

Задача 2.

Берцелиус: U₆O₈ или U₃O₄.

Армстронг: U₄O₈ или UO₂ или U₃O₆.

≤ 8 класс: 2 + 2 = **4 балла** (за любой правильный вариант).

9–11 класс: **2 балла** всего.

Задача 3.

Расчёт, определение магния — **2 балла**, титана — **1 балл**.

Цепочка реакций металл–оксид–соль–гидроксид–оксид — **4 балла** (с магнием).

Аналогичные реакции с титаном либо пояснение, почему он не подходит — **2 балла**.

Всего $2 + 1 + 4 + 2 = 9$ баллов (из них за магний $2 + 4 = 6$).

Реакции с магнием, но без расчёта — **4 балла** (≤ 9 класс).

Реакции правильные, но с другим металлом — **3 балла** (≤ 9 класс).

10–11 класс: $1 + 1 + 2 + 1 = 5$ баллов.

(Реакции с другим металлом: **1 балл**.)

Задача 4.

Реакции — **1 балл**.

Расчёт или качественное пояснение без расчёта — **5 баллов**.

Всего **6 баллов**.

11 класс — всего **4 балла**, отдельно реакции не оцениваются.

Задача 5.

(1) Ответ: 140 мл CO и 110 мл кислорода. Расчёт и ответ **4 балла**.

(2) Диоксид углерода и NaOH присутствуют в молярном соотношении строго 1 : 1 — обоих по 0,00625 моль. Поэтому получится кислая соль NaHCO₃. (**3 балла**.)

Всего $4 + 3 = 7$ баллов.

11 класс $3 + 2 = 5$ баллов.

Задача 6.

По каждому пункту **4 балла** при наличии реакции растворения и пояснения по отсутствию растворения.

Всего до **16 баллов**.

Для 11 класса — по **3 балла**, всего до **12 баллов**.

Задача 7.

График должен проходить через максимум, в нуле должна быть плотность воды (≈ 1 г/мл), а в 100% — плотность чистой кислоты. Приблизительное расположение и высота максимума плотности определяются построением плавной линии по четырём указанным точкам (**2 балла**).

Способ различить два раствора **3 балла**.

Всего 5 баллов. (11 класс — то же самое).

Задача 8.

(1) Окисление и растворение SiO₂. При наличии уравнений реакций и пояснения роли каждой из кислот **6 баллов**.

(2) **3 балла** за способ.

Задача 9.

Расчёт, приводящий к щавелевой кислоте — **8 баллов**.

Если в ответе муравьиная кислота и сделано предположение, почему цифры на единицу не сходятся (хотя бы что это погрешность вычислений) — **4 балла**.

Просто муравьиная кислота без пояснений — **2 балла**.

Задача 10.

(1) Расчёт, приводящий к C₃H₆O — **6 баллов**.

(2) Все изомеры **6 баллов**.