

Девятый класс

Решение 9-1 (А. А. Дроздов, М. Н. Андреев)

1. Вещество X_3 – хлорид, так как образуется под действием соляной кислоты. Возможно кристаллогидрат, возможно меди – $\text{CuCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Белый осадок, образующийся при действии нитрата серебра на X_3 и X_5 определенно хлорид серебра.

$$n(\text{AgCl}) = 1,386/143,5 = 0,00966 \text{ моль}$$

$$M(X_3) = 1/0,00966/2 = 207, n = 4, \quad X_3 - \text{тетрагидрат хлорида меди(II)}$$

В X_5 присутствуют хлорид анионы и кристаллизационная вода.

$$n(\text{AgCl}) = 0,594/143,5 = 0,00414 \text{ моль}$$

$$m(\text{Cl}) = 0,00414 \cdot 35,5 = 0,147 \text{ г}$$

$$\omega(\text{Cl}) = 0,147/1 = 0,147$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 0,112 \text{ г}$$

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = 0,112/1 = 0,112$$

Пусть X_5 основная соль- $\text{CuCl}_2 \cdot x\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, тогда

$$\omega(\text{Cl}) = n\text{Ar}(\text{Cl})/M(X_5) \text{ и } \omega(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O})M(\text{H}_2\text{O})/M(X_5), \text{ где } M(X_5) - \text{молярная масса } X_5.$$

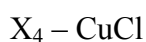
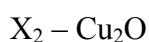
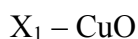
Приравняем значения $M(X_5)$ в этих двух выражениях. Тогда:

$$35,5 \cdot 2/0,147 = 18y/0,112; \text{ Отсюда } y=3$$

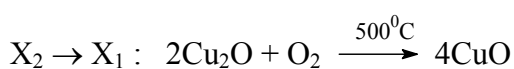
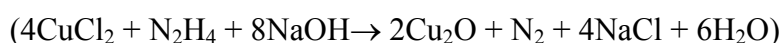
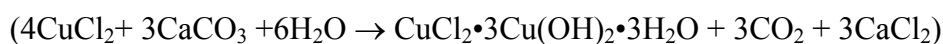
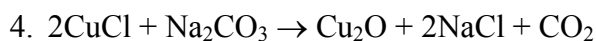
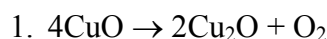
$$135 + 98x + 18 \cdot 3 = 35,5 \cdot 2/0,147$$

$$x=3$$

$M(X_5) = 135 + 98 \cdot 3 + 18 \cdot 3 = 483 \text{ г/моль}$. X_5 - $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ оксихлорид меди, также получающийся при гидролизе хлорида меди в слабощелочной среде. Черный X_1 из которого под действием соляной кислоты выделяется хлорид меди (II) – это окись меди CuO . При термическом разложении оксида меди образуется закись меди Cu_2O красного цвета (X_2), который также можно получить нагреванием хлорида меди (I) (X_4) с карбонатом натрия. Восстановить хлорид меди(II) до хлорида меди (I) можно сернистым газом (Y) или сульфитом.



Y – SO₂

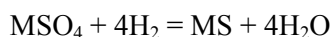


Система оценивания:

- | | |
|--|-------------------------|
| 1. Определение состава X ₃ и X ₅ | 3·2 = 6 баллов |
| 2. Определение X ₁ , X ₂ , X ₄ , Y | 1,5·4 = 6 баллов |
| 3. Уравнения пяти реакций | 1·5 = 5 баллов |
| 4. Превращения X ₃ → X ₂ и X ₂ → X ₁ | 2·1,5 = 3 балла |
| | ИТОГО 20 баллов. |

Решение 9-2 (А. А. Дроздов, М. Н. Андреев)

1) Раствор 1 при пропускании смеси газов дает осадок диоксида марганца (катализатор разложения бертолетовой соли). Отсюда следует, что исходный раствор – это соль марганца(II), а газовая смесь содержит окислитель. Осадок, полученный при сливании растворов 1 и 2, не содержит марганца, так как из фильтрата при выпаривании выделяются розовые кристаллы – гидратированная соль марганца. Нерастворимые в кислотах осадки, масса которых уменьшается при прокаливании в токе водорода – это сульфаты щелочноземельных металлов и галогениды серебра. Предполагая, что это сульфат щелочноземельного металла, получаем



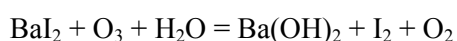
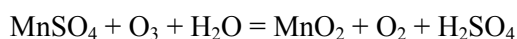
Обозначив атомную массу металла x, получаем $(96 + x)/(32 + x) = 1,38$

x = 137, что соответствует барию.

Итак, раствор 1 представляет собой сульфат марганца(II). Раствор 2 – это соль бария, которая растворима в воде и раствор которой при пропускании окислителя становится желто-коричневым. Это иодид бария.

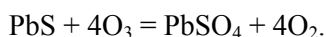
2) Розовые кристаллы при хранении в эксикаторе теряют кристаллизационную воду. Окраска солей марганца обусловлена именно гидратированными ионами.

3) Из плотности газа при н.у. следует, что его молярная масса равна $1,5 \cdot 22,4 = 33,6$ г/моль. Такого индивидуального вещества нет, поэтому газ X – это смесь двух или более газов. Объем смеси при пропускании через растворы 1 и 2 не меняется. Это означает, что окислитель превращается в газ, причем количество газов в смеси при этом не меняется. Знание свойств газов-окислителей позволяет предположить, что газ-окислитель – это озон. Именно он окисляет иодид-ион до иода, а при этом образует кислород. Таким образом, можно предположить, что газ X – смесь озона и кислорода.



4) В результате реакции выделяется кислород. Причем из n моль озона получается n кислорода. Отсюда – объем смеси газовой смеси не меняется, а плотность газа X при его пропускании через растворы 1 и 2 уменьшается. Если весь озон прореагирует, то плотность газа понизится до значения плотности кислорода, т.е. до $32/22,4 = 1,43$ г/л

5) Черный сульфид свинца при пропускании над ним газа X становится белым:

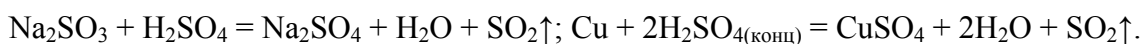


Система оценивания:

5. Определение растворов 1 и 2	4·2 = 8 баллов
6. Причина обесцвечивания кристаллов	2 балла
7. Определение газа X	2 балла
Два уравнения реакций	2·2 = 4 балла
8. Определение минимальной плотности газа X	2 балла
9. Реакция PbS с O ₃	1 балл
Изменение цвета	1 балл
Итого	20 баллов.

Решение 9-3 (А. В. Задесенец, В. А. Емельянов)

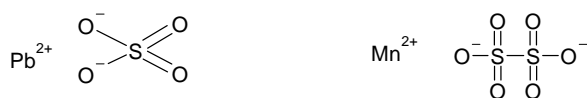
1. В лаборатории сернистый газ получают взаимодействием сульфитов натрия или калия с сильными кислотами или действием концентрированной серной кислоты на малоактивные металлы при нагревании:



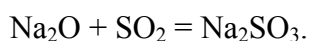
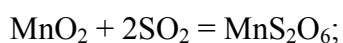
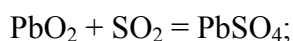
2. Если мы обозначим за x г массу поглотившегося в реакции газа, то масса соли **Б** составит $8,7+x$ г, а масса полученного раствора $8,7+86+x$ г. Составим уравнение: $(8,7+x)/(8,7+86+x) = 0,2$, решив которое, получаем $x = 12,8$ г. Масса полученной соли **Б** составила $8,7+12,8 = 21,5$ г.

3. Образование солей и изменение массы оксидов происходит за счет взаимодействия с SO_2 , поскольку азот так просто в реакции не вступает. Поскольку каждая из солей **А** и **Б** является единственным продуктом реакции соответствующего оксида со смесью, то увеличение массы в каждом случае происходит за счет присоединения SO_2 . В реакции с PbO_2 поглотилось $30,3-23,9 = 6,4$ г, с MnO_2 – $12,8$ г, а с Na_2O – $26,2$ г SO_2 . Всего смесь содержала $6,4+12,8+26,2 = 45,4$ г или $45,4/64 = 0,71$ моль SO_2 . Газ, не поглощенный избытком Na_2O , - азот. Количество азота в смеси $96,1/22,4 = 4,29$ моля или $4,29 \cdot 28 = 120,1$ г. Мольная доля сернистого газа в смеси составляет $0,71/(0,71+4,29) = 0,142$ или $14,2\%$, массовая доля $45,4/(45,4+120,1) = 0,274$ или $27,4\%$.

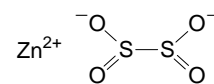
4. В реакции с $23,9$ г или $23,9/239 = 0,1$ моль PbO_2 поглотилось $6,4$ г или $6,4/64 = 0,1$ моль SO_2 . Таким образом, состав соли **А** PbSO_4 – это сульфат свинца(II). Взвесь $8,7$ г или $8,7/87 = 0,1$ моль MnO_2 присоединила $12,8$ г или $12,8/64 = 0,2$ моль SO_2 . Состав соли **Б** MnS_2O_6 – это дитионат марганца(II). Графические формулы:



5. Уравнения реакций:



6. Очень близкие содержания цинка, серы и кислорода – это примерно поровну по массе каждого из трех элементов. Поскольку атом цинка весит $65,4$ а.е.м., это как раз примерно два атома серы или 4 атома кислорода. К тому же выводу можно прийти, просто взяв по $33,3\%$ на каждый элемент. Итак, состав соли **В** ZnS_2O_4 , она несколько похожа на соль **Б**, но кислорода в ней на 2 поменьше. Называется она дитионит цинка, а каждый атом серы в ее структуре образует по четыре связи.



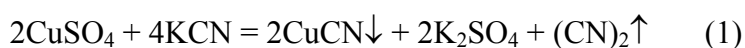
Система оценивания:

- | | |
|-----------------------------------|--------------------------|
| 1. Способы получения по 1 б | $1б. \times 2 = 2$ балла |
| 2. Масса газа 2 б | 2 балла |
| 3. Мольная и массовая доли по 2 б | $2б. \times 2 = 4$ балла |

4. Составы по 1 б, названия по 1 б, структ. формулы по 1 б.....	1б.×6=6 баллов
5. Уравнения реакций по 1 б	1б.×3 = 3балла
6. Состав 1 б, название 1 б, структ. формула 1 б.....	1б.×3 = 3 балла
Итого	20 баллов

Решение 9-4 (А. И. Жиров)

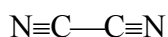
1. Исходя из реагентов, не так много газообразных веществ может быть получено. Всем условиям (плохая растворимость в воде, неизменность объема в реакции с кислородом, гидролиз, возможность загрязнения целевого продукта углекислым газом и др.) удовлетворяет газ **А -дициан – (CN)₂**.



Реакция горения:



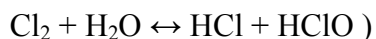
Строение молекулы дициана – линейное:



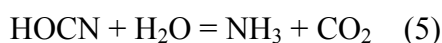
2. Процессы, приводящие к образованию примеси углекислого газа:



(Дициан – псевдогалоген, для сравнения приведем реакцию с воды с хлором

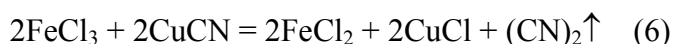


С последующим гидролизом HOCN



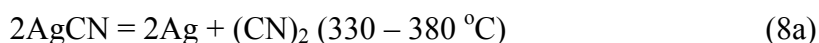
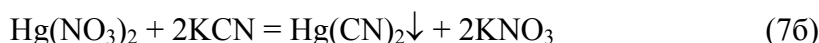
3. Количество осадка цианида меди (I), получающегося в реакции 1, можно оценить в условных единицах моль на весовую часть раствора (в.ч.): $2 \times 0,3 : 160 = 0,00375$ (моль/в.ч.);

количество хлорида железа (III): $1,9 \times 0,3 : 162,5 = 0,0035$ (моль/в.ч.), таким образом соотношение реагентов $\approx 1 : 1$. Тогда уравнение реакции будет



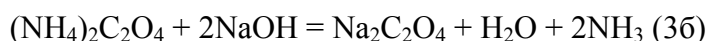
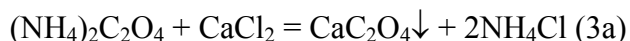
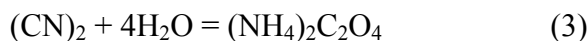
Хлорид меди (I) плохо растворим в воде. Гидролиз дициана, образующегося в реакции 6 затруднен, т.к. среда раствора нейтральная.

4. Термически нестойкие цианиды (серебра, ртути):



Предпочтительнее использование цианида серебра, так как цианид ртути в заметной степени сублимирует без разложения.

5. Превалирующий процесс гидролиза дициана – расщепление кратной связи углерод-азот с образованием оксалата аммония (дициан – нитрил щавелевой кислоты):

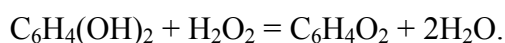


Система оценивания:

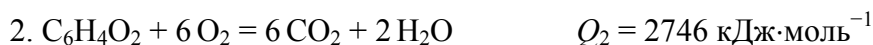
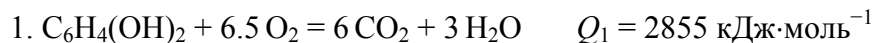
1. Установление газа А	2 балла
Уравнение реакции 1 и 2 по 2 балла	4 балла
Строение газа А	1 балл
2. Уравнения реакций 4 и 5 по 2 балла	4 балла
3. Уравнение реакции 6 с обоснованием расчетом	3 балла
4. Уравнение реакций 7 и 8 по 1.5 балла	3 балла
5. Уравнения реакций 3, 3а и 3б по 1 баллу	3 балла
Итого	20 баллов

Решение 9-5 (С. И. Каргов)

1. Уравнение реакции:



2. Для расчёта теплового эффекта реакции запишем уравнения реакций, тепловые эффекты которых известны:



Уравнение искомой реакции является комбинацией этих четырёх уравнений, а именно:

(1) – (2) + (3) – (4). Соответственно, тепловой эффект искомой реакции равен

$$Q = Q_1 - Q_2 + Q_3 - Q_4 = 207 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

3. Выделяющаяся при окислении 1 моль гидрохинона теплота расходуется на нагревание m граммов раствора с теплоёмкостью C от температуры T_1 до температуры T_2 :

$$Q = m \cdot C \cdot (T_2 - T_1),$$

или

$$207000 = m \cdot 4.18 \cdot (100 - 25),$$

откуда $m = 660$ г. Тогда массовая доля гидрохинона в растворе равна:

$$\omega = \frac{110}{660} = 0.167, \text{ или } 16.7 \%.$$

4. Кроме реакции окисления гидрохинона до хинона, дополнительным источником теплоты служит экзотермическая реакция разложения пероксида водорода:



Тепловой эффект этой реакции равен

$$Q = Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) - Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 285.8 - 187.8 = 98 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

6. Реакция разложения пероксида водорода протекает с образованием газообразного кислорода. Кроме того, разогрев реакционной смеси вызывает резкое возрастание давления кислорода и водяного пара над раствором. Резкий рост давления в реакционной камере приводит к выбросу смеси.

Система оценивания:

1. За уравнение реакции

2 балла

2. За расчёт теплового эффекта реакции

6 баллов

За неполное решение – неполный балл.

3. За расчёт массовой доли – **6 баллов**

За неполное решение – неполный балл. Если проводится правильный расчет с неправильным тепловым эффектом из предыдущего пункта – полный балл.

4. За уравнение реакции – 2 балла, за расчёт теплового эффекта – 2 балла, всего **4 балла**

5. За указание двух причин

2 балла

Итого

20 баллов