

Девятый класс

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

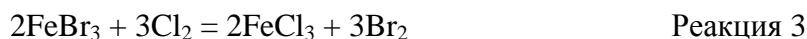
1) Первый раствор, дающий красное окрашивание при добавлении роданида калия, представляет собой соль железа (III). Красно-коричневое окрашивание, возникающее при пропускании через этот раствор газа Б свидетельствует об образовании брома. Таким образом, можно предположить, что р-р 1 – это бромид железа (III). Газ Б, вытесняющий бром из бромида железа – это хлор:

Р-р 2 – это раствор иода, о чем свидетельствует образование синего окрашивание с крахмальным клейстером (белый порошок, который можно купить в магазине – это крахмал).

При пропускании хлора через раствор иода происходит окисление иода до иодноватой кислоты, вследствие чего раствор обесцвечивается:

Газ А, обесцвечивающий оба исходных раствора – это сероводород. Он окисляется до серы, которая и вызывает помутнение:

Итак: р-р 1 – FeBr_3 , р-р 2 – I_2 , газ А – H_2S , газ В – Cl_2



В избытке хлора сера претерпевает дальнейшее окисление, и помутнение исчезает:



2) При взаимодействии иода с хлором в присутствии избытка соляной кислоты образуется иодохлористоводородная кислота, раствор окрашивается в ярко-желтый цвет:



Система оценивания:

1)	Определение р-ра 1 и р-ра 2 по 2 балла	4 балла
	Определение газов А и В по 2 балла	4 балла
	Уравнения реакций 1–4 по 2 балла	8 баллов
	Уравнения реакций 5а и 5б по 1 баллу	2 балла
2)	Уравнение реакции 6	1,5 балла
	Окраска раствора	0,5 балла
	Итого	20 баллов

Решение 9-2 (А. И. Жиров)

1) Т. к. при действии хлора на водный раствор иодида калия образуется единственный продукт, то происходит окислительно-восстановительное взаимодействие, где хлор является окислителем (переходя в Cl^{-1}), а иодид-ион окисляется, причем степень окисления иода имеет положительное, целочисленное нечетное значение: +1, +3, ... В общем виде уравнение синтеза можно записать:



При нагревании этого соединения может образовываться KI, т. е. реакция идет обратимо. Тогда по условию задачи исходя из потери массы при нагревании

$$M(\text{KICl}_{2n}) - M(\text{KI}) = 0,7578 M(\text{KICl}_{2n})$$

$$166 + 71n - 166 = 0,7578(166 + 71n)$$

Откуда $n = 5,5$. Такое соединение не существует.

При нагревании твердым белым остатком может быть KCl.

Тогда

$$166 + 71n - 74,5 = 0,7578(166 + 71n)$$

$$n = 2$$



Состав соединения **I** можно проверить и по данным титрования. При добавлении KI к исследуемому раствору в результате сопропорционирования образуется иод, который растворяется в избытке иодида с образованием полиидид-ионов:

$(2n - 1)\text{KI} + \text{KICl}_{2n} = 2n\text{KCl} + n\text{I}_2$ в избытке иодида $\text{KI} + \text{I}_2 = \text{KI}_3$. По количеству прореагировавшего тиосульфата можно определить концентрацию (и молярную массу) вещества **I**:



$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = V \cdot C = 0,013 \cdot 0,1 = 0,0013 \text{ моль,}$$

$$\text{по уравнению реакции титрования } n(\text{I}_2) = 0,5 n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,00065 \text{ моль,}$$

$$\text{В 100 мл титруемого раствора содержится } n(\text{KICl}_{2n}) = 10 \cdot 0,5 \cdot 0,00065 = 0,00325 \text{ моль}$$

$$M(\text{KICl}_{2n}) = 1,000 / 0,00325 = 307,7 \text{ г/моль, что соответствует соединению KICl}_4.$$

Это значение согласуется с результатами термического анализа.

Тогда:

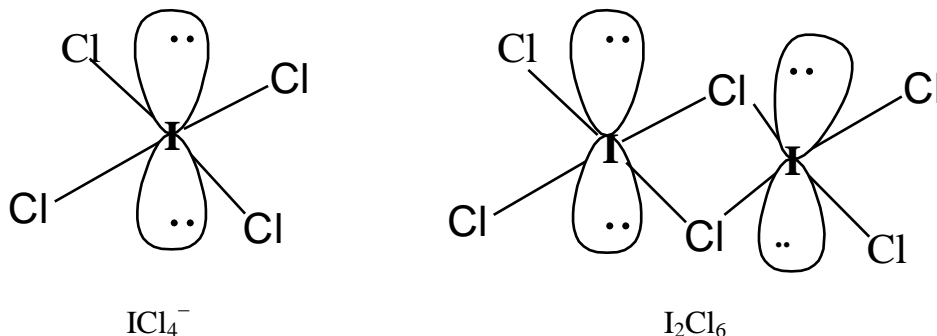
I – KICl₄

II – KCl

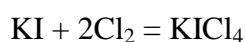
III – ICl₃ или I₂Cl₆

IV – ICl

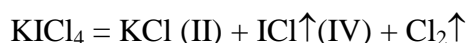
2) Соединение KICl_4 состоит из ионов K^+ и ICl_4^- . Ион ICl_4^- имеет плоское (квадрат) строение и две неподеленные электронные пары расположены перпендикулярно плоскости. Тип гибридизации sp^3d^2 .



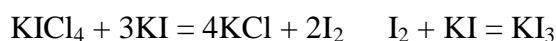
3) Реакция синтеза **I**:



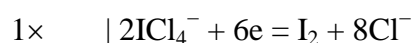
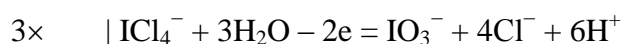
Реакции получения **II, III, IV**:



Реакции анализа:

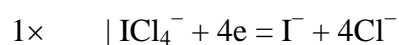
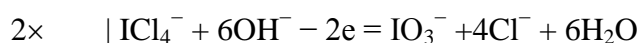


4) В водном растворе идет гидролиз тетрахлориодат-ионов. Так как иод (III) в форме оксосоединений неустойчив в водных растворах, он диспропорционирует на иодат (V)-ион и простое вещество I_2 . Иод растворяется в растворе KCl с образованием иона I_2Cl^- коричневого цвета.

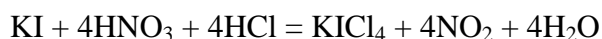


При подщелачивании раствора тетрахлориодата калия усиливается гидролиз тетрахлориодат-ионов и процесс диспропорционирования.

В щелочном растворе ($\text{pH} \geq 10,5$) сосуществуют продукты диспропорционирования иода: иодид- и иодат-ионы:



5) Примерами получения тетрахлориодата калия может быть окисление иодида калия азотной кислотой в солянокислой среде (окисление «царской водкой»):



Или восстановление иодата калия хлорид-ионами в кислой среде:



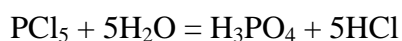
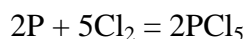
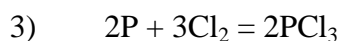
Система оценивания:

1)	Определение состава веществ I–IV по 2 балла	8 баллов
2)	Два рисунка и обоснование	3 балла
3)	Уравнение синтеза и анализа I (3 уравнения) по 1 баллу	3 балла
	Уравнения образования II–IV (2 уравнения) по 1 баллу	2 балла
4)	Два уравнения реакции при подщелачивании по 1 баллу	2 балла
5)	Два примера получения с уравнениями реакции по 1 баллу	2 балла
	Итого	20 баллов

Решение 9-3 (А. А. Дроздов)

1) Из условия задачи ясно, что речь идет о хлоридах фосфора. Солетвор – старое название хлора (на это указывает также факт образования при гидролизе «второсолетворенности» соляной кислоты. Именно фосфор образует два хлорида, один из них PCl_3 , с меньшим содержанием хлора («первосолетворенность фосфора»), а другой PCl_5 («второсолетворенность фосфора»). Первый из них – жидкость, состоящая из пирамидальных молекул PCl_3 , второй – твердое вещество, состоящее из ионов $\text{PCl}_4^+ \text{PCl}_6^-$.

2) «Осолетворенности фосфора отличаются своим особенным кислотным свойством, они двух степеней, т. е. фосфор соединяется с солетвором в двух различных содержаниях. Первосолетворенность фосфора получается, пропуская сухой солетвор в небольшую реторту, содержащую сухой фосфор. Но как скоро заметят, что образующаяся жидкость начинает делаться мутной, то немедленно прекращают пропускать в реторту солетвор. Мутность происходит не от другого чего, как от образующейся уже второсолетворенности фосфора. Второсолетворенность фосфора готовится также, как осолетворенность фосфора первой степени. Также пропускается в реторту, в которой находится фосфор, сухой солетвор, но дотолу, пока весь фосфор обратится в вещество белое, порошокатое. Сия осолетворенность тверда, бела как снег, весьма летуча. Обрабатываемая водой также разлагается, и от сего происходит кислота фосфорная и соляная».



4) Первосолетворенность состоит из пирамидальных молекул PCl_3 , второсолетворенность состоит из ионов и имеет строение $[\text{PCl}_4^+][\text{PCl}_6^-]$ или $[\text{PCl}_4^+][\text{Cl}^-]$ или $[\text{PCl}_4^+]_2[\text{PCl}_6^-]\text{Cl}^-$ (это разные кристаллические модификации, школьнику достаточно привести одну из формул).

5) Неизвестное вещество содержит фосфор, хлор и азот. Перебором находим простейшую формулу NPCl_2 . Она соответствует формуле $(\text{NPCl}_2)_n$. Это вещество может представлять собой циклический тример, тетрамер или полимер.



Система оценивания:

1) Определение X	3 балла
2) Заполнение двух пропусков в тексте по 2 балла	4 балла
3) По 1 баллу за каждое из трех уравнений	3 балла
4) По 2 балла за каждую из двух структур	4 балла
5) По 2 балла за правильную формулу вещества, его строение и за уравнение реакции	6 баллов
Итого	20 баллов

Решение 9-4 (А. И. Жиров)

1) Из относительной плотности газа (пара) можно определить его молярную массу, разделив которую на атомную массу элемента, можно определить состав.

Названия элементов	Знаки	Состав в газовой фазе Э _x	
		Мол. масса	x
Водород (при 0° и н. д. Реньо)	H	2,01	1,99
Хлор	Cl	71,63	2,02
Бром (при 100°, Митчерлих)	Br	160,7	2,01
Иод (при 185°, Дюма)	I	252,6	1,99
Кислород (0° и н. д., Реньо)	O	32,06	2,00
Сера (от 860° до 1040°, Д.и Т.)	S	64,67	2,02
Селен (при 1420°, Д. и Т.)	Se	164,7	2,09
Теллур (при 1390° до 1439°, Д.и Т.)	Te	261	2,05
Азот (при 0° и н. д., Реньо)	N	28,17	2,01
Фосфор (от 500° до 1040°, Д.и Т.)	P	126,15	4,07
Мышьяк (при 860°, Д.и Т.)	As	295,8	3,95

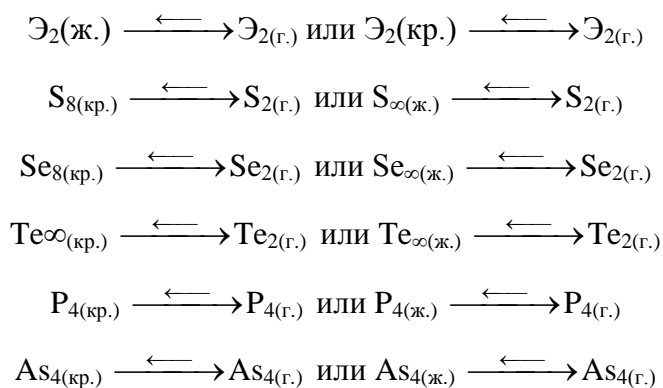
Кадмий (при 1040°, Д.и Т.)	Cd	114,26	1,01
Ртуть	Hg	200,16	0,998

От водорода до азота (включительно) приведенные простые вещества находятся в газовой фазе в форме двухатомных молекул, фосфор и мышьяк при указанных условиях находятся в газовой фазе в форме четырехатомных молекул (тетраэдр), а кадмий и ртуть в газовой фазе одноатомны.

2) Во времена Гей-Люссака состав молекулы водорода не был определен однозначно: многие считали водород ещё одноатомным. Приведём данные именно исходя из этого предположения. Значения, приведенные в колонке «Паи» соответствуют атомным массам элементов середины XIX века (за единицу взята масса атома водорода). Приведенные значения довольно близки к современным значениям атомных масс.

3) Колонка «Частные от веса пая» содержит отношения относительной плотности к весу пая, т. е. к относительной атомной массе. Значение, близкое к 1,00, соответствует двухатомным молекулам, т. е. молекулам с тем же числом атомов, что и молекула водорода. Число 2 соответствует молекулам, содержащим в 2 раза меньше атомов, чем в молекуле водорода (т. е. одноатомным молекулам). Таким образом, одноатомным и четырехатомным молекулам отвечают значения близкие к 2 и 0,5, соответственно.

4) Водород, хлор, бром, иод, кислород и азот будут оставаться двухатомными молекулами в твердой, жидкой и газовой фазе. Для них характерны фазовые равновесия:



5) Погрешность большинства измерений составляет 1 – 2%. (Достаточно точные результаты.)

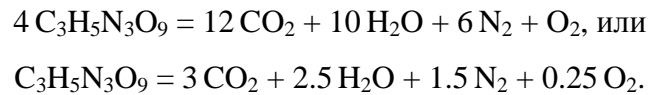
Система оценивания:

- | | | |
|----|--------------------------------|------------|
| 1) | Состав 13 молекул по 0,5 балла | 6,5 баллов |
| 2) | Вопрос | 3 балла |
| 3) | Вопрос | 3 балла |
| 4) | 11 уравнений по 0,5 балла | 5,5 баллов |

5) Вопрос	2 балла
Итого	20 баллов

Решение 9-5 (С. И. Каргов)

1) Уравнение реакции, протекающей при взрыве нитроглицерина:



2) Теплота реакции равна разности энергий образования и разрыва химических связей. В процессе реакции на 1 моль нитроглицерина разрывается 2 моль связей С–С, 5 моль связей С–Н, 3 моль связей С–О, на атомы разлагается 3 моль групп ONO_2 и образуется 6 моль связей С=О, 5 моль связей Н–О, 1.5 моль связей $\text{N}\equiv\text{N}$ и 0.25 моль связей $\text{O}=\text{O}$.

Тогда теплота реакции равна:

$$Q = 6 \cdot 804 + 5 \cdot 463 + 1.5 \cdot 946 + 0.25 \cdot 497 - 2 \cdot 348 - 5 \cdot 412 - 3 \cdot 360 - 3 \cdot 1144 =$$

$$1414 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Количество нитроглицерина равно $50 / 227 = 0.22$ моль.

Тогда количество теплоты, выделившейся при взрыве, равно $1414 \cdot 0.22 = 311$ кДж.

3) Выделяющаяся при взрыве 1 моль нитроглицерина теплота идёт на нагревание 7.25 моль продуктов от 298 К до температуры T . Общая теплоёмкость продуктов равна

$$C = 7.25 \cdot 69 = 500 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Тогда

$$Q = C \cdot (T - 298),$$

или

$$1414000 = 500 \cdot (T - 298),$$

откуда $T = 3126$ К.

4) Так как количество нитроглицерина равно 0.22 моль, количество газообразных продуктов равно $n = 0.22 \cdot 7.25 = 1.595$ моль. Давление газов в сосуде

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{1.595 \cdot 8.314 \cdot 3126}{0.033} = 12.6 \cdot 10^5 \text{ кПа} = 12.6 \text{ кбар} = 12.4 \cdot 10^3 \text{ атм}$$

Система оценивания:

1) Уравнение реакции с коэффициентами	2 балла
2) Расчёт количества теплоты	8 баллов
3) Расчёт общей теплоёмкости	2 балла

	Расчёт температуры	4 балла
4)	Расчёт количества газообразных продуктов	2 балла
	Расчёт давления	2 балла
	Итого	20 баллов