

Задания 10 класса

Представлен один из возможных вариантов решения заданий

Задача №10-1

В 1. С разбавленной серной кислотой реагируют только металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, выделяя из нее водород, следовательно, газ **X** – водород.

С концентрированной серной кислотой реагируют все металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, а также некоторые, стоящие после водорода. При этом обычно выделяется не водород, а оксид серы (IV), который в $64/2 = 32$ раза тяжелее водорода, что соответствует условию.

Итак, **X** – H_2 , **Y** – SO_2

Вероятно, что металл, который не растворился в серной кислоте, но растворился в царской водке – это золото, при этом в растворе образуется тетрахлораурат водорода, который при выпаривании кристаллизуется в виде кристаллогидрата $H[AuCl_4] \cdot nH_2O$. Используя массовую долю хлора, получим уравнение:

$$(4 \times 35,5) / (1 + 197 + 4 \times 35,5 + 18n) = 0,3447, \text{ откуда } n = 4.$$

Итак, **Z** = $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$

Ион $[AuCl_4]^-$ имеет геометрию плоского квадрата.

Таким образом, в сплаве содержится золото массой 210 мг – при сильном прокаливании тетрахлораурата оно образуется в виде металла. Массовая доля золота = $210 / 439,19 = 0,4782$ (47,82%) соответствует полученной формуле $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$

Определим металл, который вступил в реакцию с разбавленной серной кислотой. По свойствам – это амфотерный металл, так как его гидроксид растворяется в избытке щелочи. Наиболее вероятно, это Al или Zn.

Молярную массу металла можно найти из данных по строению кристаллической решетки:

M (г/моль) = $\rho \times N_A \times a^3 / N$, где ρ – плотность в г/см³, N_A – число Авогадро, a – параметр решетки в см, N – число атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку. В случае гранцентрированной ячейки $N = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ (шарики в вершинах куба принадлежат восьми ячейкам, шарики в центрах граней принадлежат двум ячейкам).

Тогда $M = 2,7 \times 6,02 \cdot 10^{23} \times (4,05 \cdot 10^{-8})^3 / 4 = 27$ г/моль – это алюминий.

Также определить алюминий можно из соотношения объема водорода и массы твердого остатка после прокаливания (оксида) перебором валентностей. Для трехвалентного металла $n(\text{H}_2) = 3n(\text{M}_2\text{O}_3)$.

$n(\text{H}_2) = 0,336 / 22,4 = 0,015$ моль,

тогда $n(\text{M}_2\text{O}_3) = 0,005$ моль, $M(\text{M}_2\text{O}_3) = 0,510 / 0,005 = 102$ г/моль, что соответствует оксиду алюминия.

Третий металл в сплаве устанавливается по окраскам аморфного гидроксида и продукта его прокаливания (оксида) – это медь. Молярную массу меди также можно вывести, сопоставив объем диоксида серы и массу оксида. Для металла, имеющего степень окисления +2,

$n(\text{SO}_2) = n(\text{MO})$.

$n(\text{SO}_2) = 0,112 / 22,4 = 0,005$ моль,

тогда $n(\text{MO}) = 0,005$ моль, $M(\text{MO}) = 0,4 / 0,005 = 80$ г/моль, что соответствует CuO.

Таким образом, **сплав содержит золото, медь и алюминий.**

2. Уравнения реакций:

Реакция 1: $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2$

Реакция 2: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NaOH} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$

Реакция 3: $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} = \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ (принимается $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ и $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$)

Реакция 4: $2\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (термическое разложение)

Реакция 5: $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})} = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Реакция 6: $\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$

Реакция 7: $\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$ (термическое разложение)

Реакция 8: $\text{Au} + \text{HNO}_3 + 4\text{HCl} = \text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ (возможно образование NOCl)

Реакция 9: $2 \text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Au} + 3\text{Cl}_2 + 2\text{HCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ (термическое разложение)

3. Как было показано ранее,

$n(\text{Al}_2\text{O}_3) = n(\text{CuO}) = 0.005$ моль, тогда $n(\text{Al}) = 2n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.01$ моль

$m(\text{Al}) = M \times n = 27 \times 0.01 = 0,27$ г = 270 мг

$n(\text{Cu}) = n(\text{CuO}) = 0.005$ моль

$m(\text{Cu}) = M \times n = 64 \times 0.005 = 0,32$ г = 320 мг

$m(\text{Au}) = 210$ мг, тогда общая масса взятого изделия = 270 + 320 + 210 = **800 мг**

$\omega(\text{Al}) = m(\text{Al})/m(\text{сплава}) = 270 / 800 = \mathbf{0.3375 (33.75\%)}$

$\omega(\text{Cu}) = 3.2 / 8 = \mathbf{0,4 (40\%)}$

$\omega(\text{Au}) = 100 - 33.75 - 40 = \mathbf{0,2625 (26.25\%)}$

Разбалловка

Формулы X, Y, Z	3x0,5 б = 1,5 б.
Уравнения реакций 1 – 9	9x0,5 б. = 4,5 б.

Определение металлов и их массовые доли в сплаве масса изделия	3х1 б = 3 б. 1 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №10-2

1. При растворении металла в азотной кислоте должен образоваться нитрат. Для двухвалентного нитрата получим формулу $X(NO_3)_2$, молярная масса данного вещества с учетом массовой доли нитратных групп (38,15%)

$$M(X(NO_3)_2) = 2 \times 62 / 0,3815 = 325 \text{ г/моль, откуда } M(X) = 201 \text{ г/моль – это ртуть Hg}$$

Молярная масса Б равна $M(B) = 201n / 0,8701 = 231n$ (г/моль), где n – количество атомов ртути в веществе.

$$\text{При } n = 1 \text{ получим } M = 231 \text{ г/моль, что соответствует Hg(CH}_3)_2$$

Итак,

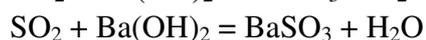
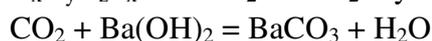
X – Hg

A – Hg(NO₃)₂

Б – Hg(CH₃)₂



2. Наиболее вероятно, что Y содержит четыре элемента – углерод, кислород, водород и серу, тогда обозначим его формулу как $C_xH_yO_zS_x$



Так как по условию смесь газов эквимольная, то $n(CO_2) = n(SO_2) = x$ моль, тогда $n(BaCO_3) = n(BaSO_3) = x$ моль.

$$M(BaCO_3) = 197 \text{ г/моль, } m(BaCO_3) = 197x \text{ (г)}$$

$$M(BaSO_3) = 217 \text{ г/моль, } m(BaSO_3) = 217x \text{ (г)}$$

$$\text{Составим уравнение: } 197x + 217x = 124,2$$

Решая уравнение, получим $x = 0,3$ моль, следовательно, в веществе Y $n(C) = n(S) = 0,3$ моль.

$$n(H_2O) = 7,2 / 18 = 0,4 \text{ моль, следовательно, в веществе Y } n(H) = 2n(H_2O) = 0,8 \text{ моль}$$

Сделаем проверку на наличие кислорода в соединении Y:

$$18,8 - 0,3 \times 12 - 0,3 \times 32 - 0,8 \times 1 = 4,8 \text{ г – приходится на кислород.}$$

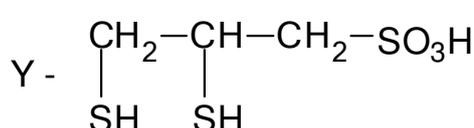
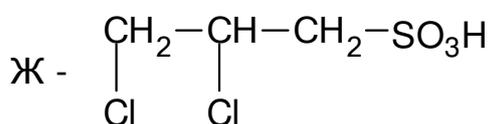
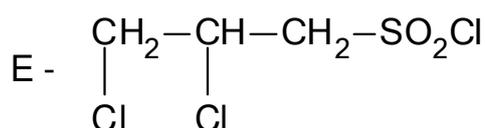
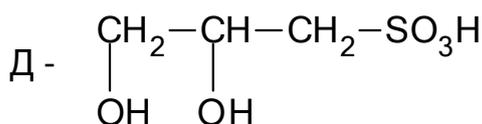
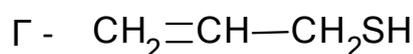
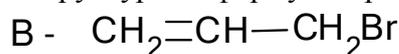
$$n(O) = 4,8 / 16 = 0,3 \text{ моль}$$

Найдем соотношение элементов в соединении Y:

$$x : y : z = 0,3 : 0,8 : 0,3 = 3 : 8 : 3.$$

Таким образом, простейшая формула Y – $C_3H_8S_3O_3$.

3. Структурные формулы органических веществ:





Разбалловка

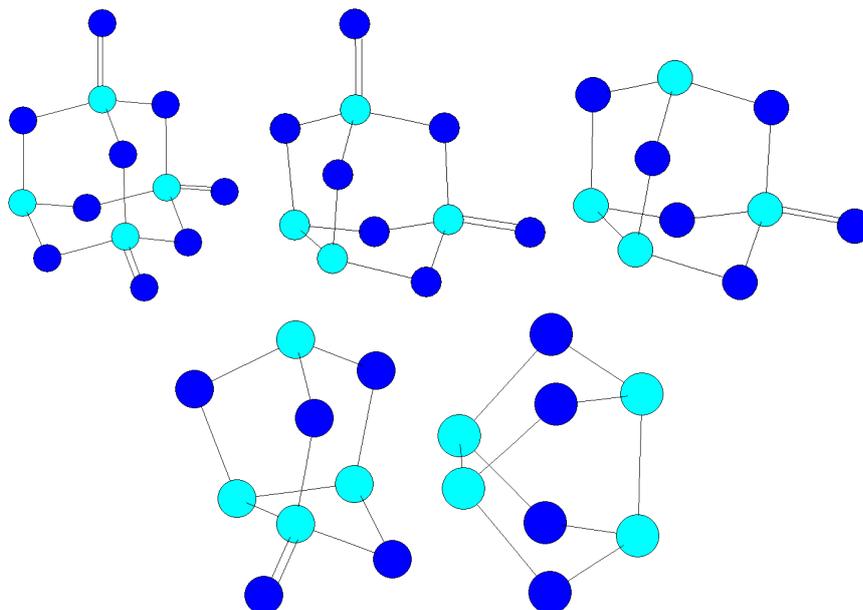
Формулы веществ X, А, Б	3x1 б. = 3 б.
Уравнение реакции X с азотной кислотой	0,5 б
Установление брутто-формулы Y	2 б.
Реакции с баритовой водой	2x0,5 б. = 1 б.
Структурные формулы веществ В – Ж, Y	6x0,5 б. = 3 б.
Уравнение реакции Y и А	0,5 б
ИТОГО	10 б.

Задача №10-3

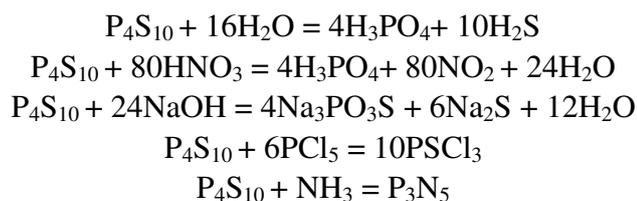
1. Исходя из рисунка – P₂S₇. 0,5 б.

$$\rho = \frac{1,66 \cdot M \cdot Z}{V}, \text{ отсюда } M = 286,5, X - \text{фосфор.}$$

- Определение X с расчетом 2 б.
 (Определение X без расчета – 0,5 б.)



Каждая формула по 1 баллу, итого 5 б.



Каждое уравнение по 0,5 б, итого – 2,5 балла

ИТОГО 10 б.

Задача №10-4

1. Исходя из описанных превращений, можно сделать вывод, что вещество **X** является оксидом. Предположим, что в веществе **X** ($\text{Э}_x\text{O}_y$) 9.343% приходится на кислород, тогда:

$$0.09343 = 16y / (xM(\text{Э}) + 16y)$$

$$M(\text{Э}) = 155.25y / x$$

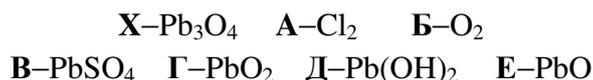
Перебором значений x и y можно установить, что при $x=3$ и $y=4$ $M(\text{Э}) = 207$ г/моль, что соответствует свинцу.

Тогда найденное вещество **X** – смешанный оксид свинца Pb_3O_4 ($2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ или Pb_2PbO_4), содержащий свинец в степенях окисления +2 и +4. За счет Pb (IV) это соединение является окислителем, поэтому в реакции с соляной кислотой он будет окислять ее до свободного хлора (газ **A**), а в растворе будет образовываться малорастворимый хлорид свинца (II), который при нагревании растворяется в избытке соляной кислоты с образованием хлоридного комплекса, поэтому Вася не обнаружил осадка в этой пробирке после окончания реакции. В среде серной кислоты Pb_3O_4 фактически окисляет воду, выделяя из нее кислород (газ **B**; $M(\text{Cl}_2) / M(\text{O}_2) = 71 / 32 = 2.22$, что соответствует условию); при этом в растворе образуется нерастворимый сульфат свинца (II) (белый осадок **B**). При его длительном кипячении в концентрированном растворе щелочи происходит растворение с образованием гидроксокомплекса, который разрушается при пропускании углекислого газа, выпадает осадок гидроксида свинца (II) (белый осадок **D**), который при прокаливании в инертной атмосфере превращается в оксид **E**– PbO .

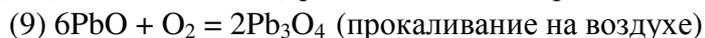
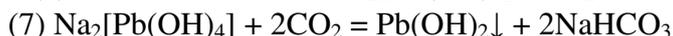
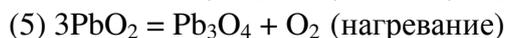
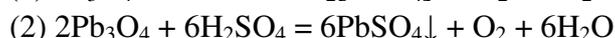
При растворении в азотной кислоте в раствор переходит только свинец (II) с образованием растворимого нитрата свинца (II), а черный осадок **Г** на дне пробирки – это оксид свинца (IV), при прокаливании он теряет часть кислорода и снова превращается в смешанный оксид **X**. Прокаливание оксида **Г** приводит образованию смешанного оксида **X** с потерей массы $32 / 717 = 4,46\%$.

При растворении в уксусной кислоте и Pb (II), и Pb (IV) переходят в раствор в виде растворимых ацетатов, поэтому Вася не наблюдал осадков и газов в этой реакции.

Таким образом,

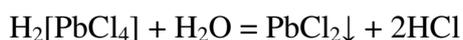


2. Уравнения реакций:



3. Смешанный оксид Pb_3O_4 –**свинцовый сурик**, он применяется в качестве красного пигмента, а также как окислитель.

4. При добавлении воды к хлоридному комплексу свинца (II) произошло его разрушение, что привело к выпадению белого осадка - малорастворимого при комнатной температуре хлорида свинца (II):



Но при нагревании растворимость хлорида свинца сильно увеличивается, поэтому Вася и наблюдал полное растворение осадка.

Разбалловка

Формулы вещества X, А – Е	7x0,5 б. = 3,5 б.
Уравнения реакций 1-9	9x0,5 б. = 4,5 б.
Название и области применения	0,5+0,5 = 1б.
Реакция разрушения комплекса	0,5 б
Объяснение про растворимость	0,5 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №10-5

1. Определим брутто-формулу вещества **Б**, кристаллизующуюся из раствора. Сумма приведенных в условии массовых долей не равна 100%, то есть вещество содержит еще как минимум один элемент. Скорее всего, это кислород, и тогда

$$\omega(\text{O}) = 100 - 16,91 - 17,65 - 6,62 = 58,82\%$$

Для формулы $\text{Na}_x\text{C}_y\text{H}_z\text{O}_k$

$$\begin{aligned} x:y:z:k &= 16,91/23 : 17,65/12 : 6,62/1 : 58,88/16 = \\ &= 0,7352 : 1,4708 : 6,62 : 3,68 = 1 : 2 : 9 : 5 \end{aligned}$$

Получим формулу: $\text{NaC}_2\text{H}_9\text{O}_5$

Исходя из данных (кристаллизация из раствора, потеря массы при небольшом прокаливании) можно предположить, что **Б** – это кристаллогидрат.

Тогда его возможная формула $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – тригидрат ацетата натрия.

Массовая доля воды в нем равна $\omega(\text{H}_2\text{O}) = 82 / 136 = 60,29\%$, что соответствует потере массы при прокаливании: $410 / 680 = 0,6029$ (60,29%).

Тогда исходное вещество **А** – это уксусная кислота, все остальные вещества легко устанавливаются по цепочке превращений.

Формулы газов **В** (C_2H_6) и **Г** (CH_4) можно подтвердить расчетом соотношения молярных масс:

$$M(\text{C}_2\text{H}_6) / M(\text{CH}_4) = 30 / 16 = 1,875$$

Итак, **А** – CH_3COOH , **Б** – $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, **В** – C_2H_6

Г – CH_4 , **Д** – CH_3Cl , **Е** – CH_3OH

2. Уравнения реакций:

- 1) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaHCO}_3 = \text{CH}_3\text{COONa} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COONa} + 3\text{H}_2\text{O}$ (при нагревании)
- 3) $2\text{CH}_3\text{COONa} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{CO}_2 + 2\text{NaOH}$ (электролиз раствора)
- 4) $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{NaOH} = \text{CH}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (сплавление)
- 5) $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ (при облучении или нагревании)
- 6) $2\text{CH}_3\text{Cl} + 2\text{Na} = \text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{NaCl}$ (реакция Вюрца)
- 7) $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{NaOH} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{NaCl}$ (водный раствор)
- 8) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}$ (t° , p , катализатор)

3. По уравнению реакции

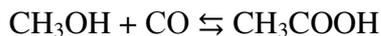


$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{CO}_2) = 0,336 / 22,4 = 0,015 \text{ моль}$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,015 \times 60 = 0,9 \text{ г}$$

$$\omega(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,9 / 10 = 0,09 \text{ (9\%)}$$

4. Проанализируем равновесную систему до и после протекания реакции, предположив, что исходные количества веществ равны 1 моль, а в реакцию вступило x моль



Исходные количества, моль	1	1	-
Прореагировало, моль	x	x	
Равновесный состав, моль	$1 - x$	$1 - x$	x

Подставим полученные равновесные количества в выражение константы равновесия и найдем x :

$K = n(\text{CH}_3\text{COOH}) / (n(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot n(\text{CO})) = x / (1 - x)^2 = 10$, откуда $x = 0,73$ (второй корень $x = 1,37$ не имеет смысла).

Тогда в равновесной смеси $n(\text{CH}_3\text{OH}) = n(\text{CO}) = 0,27$ моль, $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,73$ моль, общее количество веществ равно 1,27 моль

$$\chi(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,73 / 1,27 = \mathbf{0,5748 (57,48\%)}$$

$$\chi(\text{CH}_3\text{OH}) = \chi(\text{CO}) = 0,27 / 1,27 = \mathbf{0,2126 (21,26\%)}$$

Конверсия метанола составила 73%

5. Для расчета изменения энтальпии реакции можно воспользоваться уравнением изобары Вант-Гоффа, которое можно вывести, приравняв выражения $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ и $\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S$, то есть $\Delta H - T\Delta S = -RT \ln K$

Записывая данное выражение для двух температур ($T_1 = 473\text{K}$ и $T_2 = 703\text{K}$) и решая полученную систему уравнений, получим

$$\Delta H = \frac{\ln K_2 / K_1 \cdot RT_1 T_2}{T_2 - T_1} = \frac{\ln(10 / 318840) \times 8,31 \times 473 \times 703}{703 - 473} = -124580 \text{ Дж/моль}$$

Таким образом, $\Delta_r H = -124,58 \text{ кДж/моль}$

Разбалловка

Формулы вещества А – Е	6x0,5 б. = 3 б.
Уравнения реакций 1-8	8x0,5 б. = 4 б.
Массовая доля для вещества в растворе	0,5 б.
Равновесный состав	1 б.
Степень конверсии	0,5 б.
Расчет энтальпии	1 б.
ИТОГО	10 б.