

Время выполнения заданий – 240 минут
Максимальное количество баллов – 100.

**Напоминание: вычисления в расчетных задачах необходимо вести с точностью
 приведенных в условии значений**

1. Навеску редкого минерала X подвергли обжигу в избытке кислорода. При этом образовалось 1,12 л (н.у.) газа А с плотностью по водороду 32, а также 9,75 г смеси двух твердых продуктов В и С. При обработке смеси В и С разбавленным раствором гидроксида натрия вещество В растворилось с образованием соли трехосновной кислоты, содержащей 30,77% кислорода по массе. Нерастворившийся остаток массой 4,0 г растворили в разбавленной серной кислоте, при этом образовался голубой раствор. Определите количественный состав (формулу) минерала X и массу навески, взятой для обжига.

Решение и критерии оценки: Газ с плотностью по водороду 32, т.е. с молекулярной массой 64, полученный при обжиге, — это оксид серы(IV). Следовательно минерал относится к классу сульфидов.

При обжиге получено 0,05 моль SO_2 .

Вещество С – предположительно, оксид меди (так как получен при обжиге и растворяется в кислоте, образуя голубой раствор)

Тогда его количество $4,0 \text{ г} / 80 = 0,05$ моль

Масса вещества В составляет $9,75 - 4,0 = 5,75$ г.

Это кислотный оксид, образующий трехосновную кислоту, тогда степень окисления элемента в оксиде (и в кислоте) +3, +5 или +7.

+3 маловероятно, так как при обжиге в кислороде получают высшие степени окисления элементов.

+5: формула натриевой соли трехосновной кислоты: Na_3EO_4

Обозначим массу неизвестного элемента как x.

Тогда:

$$64 / (69 + x + 64) = 0,3077, x = 74,9, \text{ что соответствует мышьяку.}$$

+7: формула соли была бы Na_3EO_5 , такого быть не может.

Таким образом, минерал содержит 0,05 моль мышьяка.

Так как по расчету соотношение As : Cu : S составляет 1 : 1 : 1, то формула минерала $CuAsS$.

Его исходная навеска 8,55 г.

Критерии оценки:

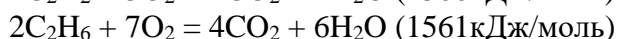
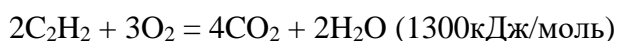
1) SO_2	1 балл
2) медь	1 балл
4) мышьяк (рассуждение, расчет)	3 балла
5) количественное отношение, формула минерала	2 балла
6) масса минерала	1 балл
Всего	8 баллов

Содержание критерия		Оценка
Приведено полное решение с необходимыми объяснениями		8
Ошибки, не влияющие на правильность логики и хода решения, но дающие неверный ответ	определены элементы	5

Неверное в целом решение, но присутствуют оцениваемые элементы	определена медь и сера	2
Решение не соответствует ни одному из критериев, перечисленных выше		0
Максимальный балл		8

2. Почему для получения высокотемпературного пламени, необходимого для сварки и резки металлов, применяется ацетилен, а не этан, хотя теплоты сгорания этих двух газов, вычисленные при нормальных условиях, равны соответственно 1300 и 1561 кДж/моль? Дайте мотивированный ответ с уравнениями химических реакций.

Решение и критерии оценки:



Суть в том, что, помимо чистого тепловыделения при реакции, необходимо учитывать затраты тепла на испарение образующейся воды (в этане – больше, и это компенсирует большее тепловыделение в самой реакции).

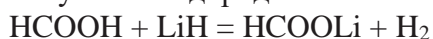
Содержание критерия	Оценка
Приведено полное решение с необходимыми объяснениями	7
Уравнения реакций с неверным (но логически и химически непротиворечивым) решением	2-5
Уравнения реакций без решения	2
Решение не соответствует ни одному из критериев, перечисленных выше	0
Максимальный балл	7

3. Две жидкости, первая – водный раствор вещества А, вторая – расплав вещества Б, выделяют на аноде водород при их электролизе. Если чистые вещества А (жидкость) и Б (твердое вещество) осторожно смешать, снова выделится водород. Если второй продукт этой реакции нагреть со щелочью, водород выделится и в этом случае. Что могут представлять собой вещества А и Б? Напишите уравнения упомянутых реакций.

Решение и критерии оценки:

Электролиз расплава гидридов может быть одним из вариантов Б. Предположим, что вещество Б – гидрид щелочного (щелочноземельного) металла. Электролиз же водного раствора, в котором водород выделяется на аноде, уже несколько менее тривиальный процесс. Такая частица известна, просто нужно совместить реакцию электролитического декарбоксилирования с таким кислотным остатком, который после декарбоксилирования, присоединяя атом водорода, выделяет молекулярный водород. Это формиат-ион HCOO^- . При отдаче им электрона на аноде происходит электрохимическая реакция Кольбе: HCOO^- -радикал выделяет CO_2 , а 2 атома водорода образуют молекулу.

Дальше проще – если смешать гидрид (допустим, лития) с муравьиной кислотой, снова получится водород:



При нагревании соли карбоновой кислоты со щелочью также происходит декарбоксилирование, на этот раз химическое:



Содержание критерия	Оценка
Приведено полное решение с необходимыми объяснениями	11
Нашли гидрид, присутствуют рассуждения о природе А, но нет его структуры и уравнений реакций	3-6
Уравнения реакции электролиза гидрида В	2
Решение не соответствует ни одному из критериев, перечисленных выше	0
Максимальный балл	11

4. На упаковке некоторого скоропортящегося продукта указан срок хранения при различных температурах:

2°C	28 суток
6°C	21 сутки
10°C	18 суток
14°C	12 суток

Какая величина кажется ошибочной с точки зрения кинетики химических реакций? Предложите правильный вариант.

Решения:

С использованием правила Вант-Гоффа.

Если переформулировать правило Вант-Гоффа, при повышении температуры на одинаковое количество градусов скорость реакции должна увеличиваться в одинаковое количество раз. Температурные интервалы между всеми строчками одинаковы. Найдём соотношения скоростей:

t, °C	Δt	τ, сут.	v ₂ /v ₁
2		28	
	4		1,33
6		21	
	4		1,17
10		18	
	4		1,50
14		12	

Видно, что между 2 и 3 строчкой интервал меньше, чем все остальные, а между 3 и 4 – больше. Такое может получиться, если указанный срок *хранения при температуре 10°C завышен*. И действительно, если уменьшить время хранения в те же 1,33 раза, при температуре 10°C получится срок хранения 15,8 суток, который во столько же раз отличается от срока хранения при 14°C.

С использованием уравнения Аррениуса.

Первая часть задания разбирается аналогично предыдущему. Для расчёта срока хранения при 10 градусах потребуется определить энергию активации процесса:

$$\frac{v_2}{v_1} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

Следует обратить внимание, что температура в данном уравнении выражается в кельвинах. Границы исследуемого интервала – 2–14°C, или 275–287 К.

$$E_a = R \cdot \frac{\ln \frac{v_2}{v_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = 8,314 \cdot \frac{\ln \frac{28}{12}}{\frac{1}{275} - \frac{1}{287}} = 46,3 \text{ кДж},$$

и рассчитаем соотношение скоростей для 10°C (интервал 2–10°C):

$$\frac{v_2}{v_1} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = e^{\frac{46300}{8,314} \left(\frac{1}{275} - \frac{1}{283} \right)} = 1,77.$$

Тогда срок хранения при температуре 10°C составит:

$$\tau = 28/1,77 = \mathbf{15,8 \text{ суток}}.$$

Проверка: И действительно, если уменьшить время хранения в те же 1,33 раза, при температуре 10°C получится срок хранения 15,8 суток, который во столько же раз отличается от срока хранения при 14°C.

Содержание критерия	Оценка
Приведено полное решение с расчетами любым способом, необходимыми объяснениями и проверкой правильности решения	8
Неверное (но логически непротиворечивое) решение	2-5
Простой ответ	1-2
Решение не соответствует ни одному из критериев, перечисленных выше	0
Максимальный балл	8

5. Частицы, имеющие одинаковое относительное расположение ядер и содержащие одинаковое количество электронов, но различающиеся природой ядер, называются изоэлектронными.

Для того, чтобы построить частицу, изоэлектронную исходной, следует:

- Заменить какое-нибудь ядро исходной частицы на другое ядро из того же периода.
- Изменить общий заряд частицы на столько же единиц, на сколько заряд нового ядра отличается от заряда старого (если заряд ядра увеличивается, то общий заряд частицы нужно уменьшить, если заряд ядра уменьшается, то – наоборот).

Известно, что для молекулы А самого распространённого газа на планете Земля известно несколько изоэлектронных частиц. Газ А₁ образуется при неполном сгорании древесины. Токсичность частицы А₂ лежит в основе действия выделяемых многими растениями бактерицидных веществ – фитонцидов. Частица А₃ содержится в кристаллическом соединении кальция (получаемом при спекании жжёной извести с коксом), бурно гидролизующемся при попадании в воду. Наконец, частица А₄ содержится в больших количествах в «царской водке», чем и объясняется её цвет и состав газообразных продуктов, образующихся в реакциях с ней.

- 1) Установите состав всех упомянутых изоэлектронных частиц и изобразите их электронное строение («структуры Льюиса»).
- 2) Напишите уравнения упомянутых реакций.
- 3) Предложите 3 формулы частиц, изоэлектронных молекуле углекислого газа.

Решение и критерии оценки:

Известно, что азот – основное составляющее воздуха. Поэтому, вне всякого сомнения, А – это N₂. В соответствии с правилами, приведёнными в условии, получается, при замене атома азота на кислород мы должны сообщить частице положительный заряд, а при замене на углерод – отрицательный.