

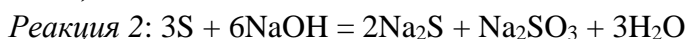
2.2.1. Задания 9 класса

Задача №9-1

1. Порошок А – хромат калия K_2CrO_4 . Наличие в составе ионов калия подтверждает окраска пламени в фиолетовый цвет; наличие хромат-ионов – их переход в дихромат-ионы в кислой среде, за счет чего раствор становится оранжевым.

Порошок Б – сера S (или S_8). Она не смачивается водой, но диспропорционирует в щелочах с образованием сульфида и сульфита, которые при обработке кислотой выделяют неприятно пахнущие сероводород (газ Y) и сернистый газ (газ X), соответственно.

2. Уравнения реакций:



3. Газы X и Y можно легко установить по их физическим свойствам: газ X – оксид серы (IV) SO_2 , а газ Y – сероводород H_2S .

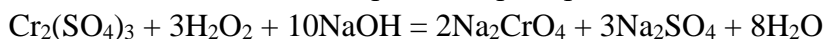
Средняя молярная масса газовой смеси: $M_{cp} = 22 \times 2 = 44$

Тогда $44 = 64x + 34(1-x)$, где x – мольная доля сернистого газа в смеси

Решая уравнение, получаем $x = 0.3333$.

Таким образом, $\chi(SO_2) = 33.33\%$, $\chi(H_2S) = 66.67\%$, что соответствует стехиометрии реакции 2.

4. Чтобы перевести соль хрома (III) в хромат, на нее необходимо подействовать каким-либо окислителем в щелочной среде, например:



5. Количества взаимодействующих веществ:

$$n(S) = 9.6/32 = 0.3 \text{ моль} \quad n(NaOH) = 50 \times 1.43 \times 0.4/40 = 0.715 \text{ моль}$$

Гидроксид натрия взят в недостатке, согласно уравнению реакции 2, в реакцию с серой вступит:

$$n(NaOH)_{\text{вступ}} = 2n(S) = 0.6 \text{ моль, тогда } n(NaOH)_{\text{ост}} = 0.715 - 0.6 = 0.115 \text{ моль}$$

В результате реакции образуются:

$$n(Na_2S) = 2n(S)/3 = 0.2 \text{ моль} \quad n(Na_2SO_3) = n(S)/3 = 0.1 \text{ моль}$$

Таким образом, после окончания реакции:

$$m(\text{p-ра}) = m(S) + m(\text{p-ра NaOH}) = 9.6 + 50 \times 1.43 = 81.1 \text{ г}$$

$$m(NaOH) = 0.115 \times 40 = 4.6 \text{ г}; \quad \omega(NaOH) = 4.6/81.1 = 0.0567 (5.67\%)$$

$$m(Na_2S) = 0.2 \times 78 = 15.6 \text{ г}; \quad \omega(Na_2S) = 15.6/81.1 = 0.1924 (19.24\%)$$

$$m(Na_2SO_3) = 0.1 \times 126 = 12.6 \text{ г}; \quad \omega(Na_2SO_3) = 12.6/81.1 = 0.1554 (15.54\%)$$

$$\omega(H_2O) = 59.55\%$$

Разбалловка

Элемент ответа	Баллы
Вещества А и Б (с аргументами)	1×2 = 2 б.
Уравнения реакций	0.5×7 = 3.5 б.
Газы X и Y	0.5×2 = 1 б.
Мольные доли газов в смеси	0.5×2 = 1 б.
Уравнение реакции:	0.5 б.
Массовые доли веществ в растворе	0.5×4 = 2 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №9-2

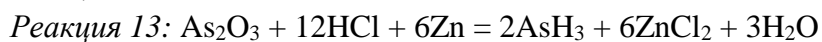
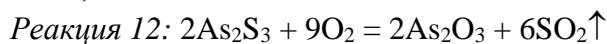
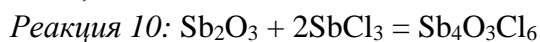
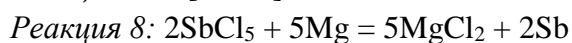
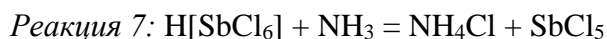
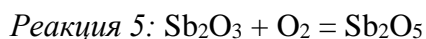
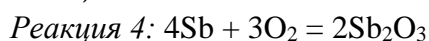
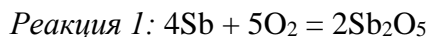
1. По описанию происхождения названий X и Y можно догадаться, что X – это сурьма Sb, а Y – мышьяк As. Свои предположения можно подтвердить расчетом состава сульфидного минерала Z – X_nS_m :

$$\omega(Z) = M(S) \times m / \omega(S) = 32m / 0.2824 = 113.314m$$

Далее перебором можно определить, что при $m = 3$ $M(Z) = 340$ г/моль, и если $n = 2$, то $M(X) = 122$ г/моль, что соответствует сурьме. Тогда минерал Z – Sb_2S_3 (сурьмяный блеск).

Одно из названий сурьмы – **антимониум** означает «против монахов», что, по всей видимости, и объясняет существование легенды. Несмотря на то, что в русском языке используют название «сурьма», соли сурьмы часто называют антимонатами.

2. Уравнения реакций, приведенных на схеме:



Таким образом, вещества, зашифрованные на схеме:

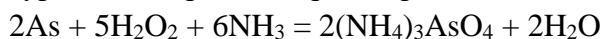


$Sb_2O_3 \times 2SbCl_3$ (состав можно подтвердить по приведенным массовым долям сурьмы и кислорода), **H** – As_2O_3 , **I** – AsH_3 , **J** – As_2S_3 . Арсин AsH_3 и стибин SbH_3 – газы, имеющие неприятный чесночный запах.

3. Способ обнаружения мышьяка был предложен Джеймсом Маршем, поэтому его принято называть **пробой Марша**. Суть пробы сводится к восстановлению оксида мышьяка (III)

(«белого мышьяка») сильным восстановителем – водородом в момент выделения – до арсина. Выделяющийся газообразный арсин затем пропускают через раскаленную стеклянную трубку, где происходит его разложение, и на месте нагрева наблюдается образование зеркала металлического мышьяка.

Однако при проведении пробы Марша сурьма дает такой же результат – сурьмяное зеркало в трубке, внешне ничем не отличающееся от мышьякового зеркала. Но, в отличие от мышьяка, сурьмяное зеркало не растворяется в аммиачном растворе перекиси водорода:



Данная реакция позволяет криминалистам различить сурьму и мышьяк при проведении токсикологического анализа.

Примечание: В качестве верного ответа принимается также любая реакция растворения мышьяка в щелочи в присутствии окислителя.

Разбалловка

Элемент ответа	Баллы
Вещества X и Y	0.25×2 = 0.5 б.
Вещество Z (с расчетом)	0.5 б.
Объяснение названия	0.4 б.
Уравнения реакций	0.4×14 = 5.6 б.
Вещества A–J	0.2×10 = 2 б.
Название пробы	0.5 б.
Уравнение реакции для отличия мышьяка от сурьмы	0.5 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №9-3

1. При прокаливании выпавшего осадка (предположительно нитрата или его кристаллогидрата) образуется оксид, поскольку далее при восстановлении углеродом образуется металл, растворяющийся в соляной кислоте (Если бы образовывался металл, что характерно для тяжелых малоактивных элементов типа ртути или серебра, то он бы потом не растворился в соляной кислоте).

Тогда, вероятно, из 3,418 г оксида был получен металл, действие на который избытка соляной кислоты привело к выделению $p \times V/RT = 142 \times 0,725/8.314/295 = 0,042$ моль водорода.

Скорее всего превращения протекали по схеме:



Значит должно выполняться соотношение $\frac{3,418}{2 \cdot M(\text{M}) + n \cdot 16,0} = \frac{0,042}{n}$, откуда молярная масса металла составляет $32,7 \times n$ г/моль.

При степени окисления, равной 2, молярная масса металла – 65,4 г/моль, что соответствует Zn.

2. Из раствора при охлаждении могли выпасть нитрат, кристаллогидрат нитрата, основной нитрат.



При прокаливании образовалось $3.418/81.4 = 0,042$ моль ZnO.

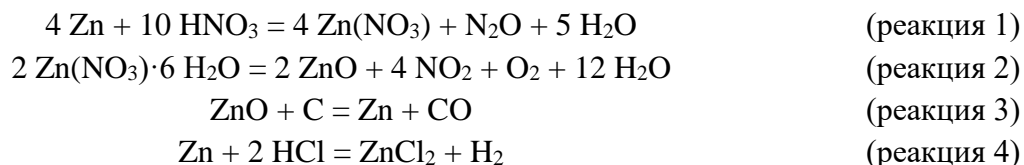
Следовательно, в осадке находилось также 0,042 моль соединения цинка, молярная масса которого равна $12,5/0,042 = 298$ г/моль, что соответствует гексагидрату нитрата цинка (II) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

3. В азотной кислоте растворили $5,4/65,4 = 0,0826$ моль Zn. При этом образовалось $0,462/22,4 = 0,0207$ моль газа.

Газ представляет собой продукт восстановления азотной кислоты, и при образовании 0,0207 моль газа от цинка переносится $2 \times 0,0826 = 0,165$ моль электронов, или 8 моль на 1 моль продукта.

Такое соотношение реализуется при восстановлении HNO_3 до N_2O или NH_3 , но последний не выделяется из кислых растворов в виде газа, т.к. образует нитрат аммония.

Значит протекали следующие реакции:



4. Дело в том, что цинк относится к легкоплавким металлам, и его температура кипения при нормальном давлении равна 907°C . Следовательно при прокаливании при 1000°C цинк кипит, его пары возгоняются на воздухе и сгорают красивым фиолетовым пламенем.

Разбалловка

Установление металла Без расчета – 0,25 б.	1,5 б.
Установление состава осадка Без расчета – 0,25 б.	1,5 б.
Написание уравнений реакции 1–4	$4 \times 1,5 = 6$ б.
Объяснение цвета	1 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №9-4

1. Для иттрия (+3) и бария (+2) нехарактерно разнообразие степеней окисления. По условию, степень окисления меди равно +2. Отрицательное значение степени окисления (-2) проявляет только кислород.

Для керамики состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ условие электронейтральности выглядит следующим образом:

$$1 \cdot (+3) + 2 \cdot (+2) + 3 \cdot (+2) + x \cdot (-2) = 0, \text{ откуда } x = 6,5.$$

В таком случае формула керамики – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$.

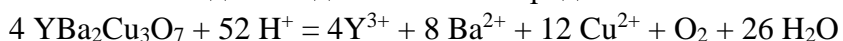
2. Рассуждая аналогично, примем степень окисления меди равной y , получим соотношение:

$$1 \cdot (+3) + 2 \cdot (+2) + y \cdot (+2) + 7 \cdot (-2) = 0, \text{ откуда } y = \frac{7}{3}.$$

Если не рассматривать вариант дробных степеней окисления (достаточно формальное понятие), то из двух атомов меди два имеют степень окисления +2, один +3.

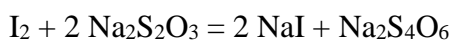
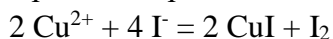
3. Из приведенных вариантов лучше всего использовать азотную кислоту. Серная кислота дает нерастворимый сульфат бария, что затрудняет процесс, фосфорная будет слишком медленно растворять образец, приводя к образованию малорастворимых фосфатов бария и иттрия; а соляная кислота может быть окислена керамикой, содержащей Cu^{3+} ($x > 6,5$), с образованием хлора, который впоследствии может исказить результаты анализа.

4. При растворении керамики указанного состава протекает реакция, сопровождающаяся окислением воды с выделением кислорода:



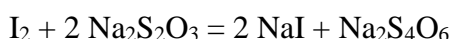
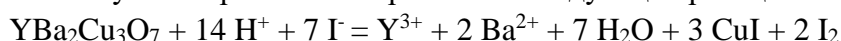
5. Необходимо полностью удалить выделившийся кислород (может также образовываться пероксид водорода, его также следует разложить и удалить количественно), чтобы избежать расходования иодид-иона на побочные процессы и далее не исказить результаты определения.
6. Проводимый анализ нацелен на определение количества меди в образце с помощью титрования выделяющегося иода тиосульфатом.

Протекают реакции:



7. При растворении керамики в присутствии иодид-ионов выделения кислорода не происходит. Окислительные эквиваленты меди сразу конвертируются в молекулярный иод (как можно видеть, образуется большее его количество).

Поэтому во втором опыте протекают следующие реакции:



Если же иодид-ионы будут в недостатке, то ионы Cu^{3+} будут окислять воду, а состав образца будет установлен неверно.

8. На титрование аликвоты в первом опыте затрачено $12,3 \cdot 0,03095 = 0,3807$ ммоль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Из стехиометрии следует, что количество меди в образце равно количеству затраченного тиосульфата. Тогда во всей навеске содержалось $0,3807 \cdot 500,0/25,0 = 7,614$ ммоль меди (как в виде Cu^{2+} , так и Cu^{3+}).

Во втором опыте затрачено $19,28 \cdot 0,03095 = 0,5967$ ммоль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, или в пересчете на навеску первого опыта $0,5967 \cdot 1,686/0,1054 = 9,545$ ммоль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Из стехиометрии реакций, происходящих при растворении, следует, что из 7,614 ммоль меди в состоянии Cu^{3+} находится $(9,545 - 7,614) = 1,931$ ммоль, а в состоянии Cu^{2+} $(7,614 - 1,931) = 5,683$ ммоль.

В пересчете на 3 ммоль Cu это составит $3 \cdot 1,931/7,614 = 0,761$ ммоль и $3 \cdot 5,683/7,614 = 2,239$ ммоль соответственно.

Тогда значение $x = (1 \cdot (+3) + 2 \cdot (+2) + 0,761 \cdot (+3) + 2,239 \cdot (+2))/2 = 6,88$, а исследованная керамика имеет состав $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,88}$.

Можно предложить и альтернативный вариант – по данным лишь первого опыта.

Зная общее количество меди и навеску керамики, установим молярную массу последней:

$$M(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7) = 3 \cdot 1,686 / (7,614 \cdot 10^{-3}) = 664,3 \text{ г/моль.}$$

$$\text{Откуда } x = \frac{664,3 - (1 \cdot 88,9 + 2 \cdot 137,33 + 3 \cdot 63,55)}{16,00} = 6,88.$$

Разбалловка

Установление формулы, где атомы меди имеют степень окисления +2	0,5 б.
Установление степени окисления меди в керамике состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	1 б.
Обоснование выбора кислоты	0,5 б.
Написание уравнений растворения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ в кислоте	1,5 б.
Объяснение необходимости кипячения	0,5 б.
Написание уравнений реакций по пп.6, 7	$3 \times 1 = 3$ б.
Уравнение реакции иода с тиосульфатом учитывается один раз	
Расчет состава анализируемой керамики любым способом	3 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №9-5

1) По количеству кислорода и массовым долям элементов в оксидах определим формулы оксидов и атомные массы элементов:

а) 1 моль **A** присоединяет кислород количеством $n(\text{O}_2) = 16,8/22,4 = \mathbf{0,75}$ моль.

Целочисленное отношение количеств в моль 1(**A**):0,75(**O**₂) или 4(**A**):3(**O**₂). С учетом двухатомности молекул кислорода получим формулу **A₄O₆** или **A₂O₃**.

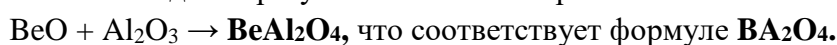
Тогда $A(\mathbf{A}) = \frac{\omega(\mathbf{A}) \cdot 3 \cdot A(\mathbf{O})}{2 \cdot \omega(\mathbf{O})} = \frac{52,94 \cdot 3 \cdot 16}{2 \cdot (100 - 52,94)} = 27$ а. е. м. => элемент **A** – это **Al**.

б) 1 моль **B** присоединяет: $n(\text{O}_2) = 11,2/22,4 = \mathbf{0,5}$ моль.

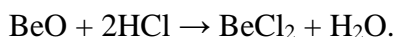
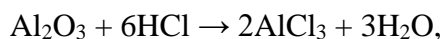
Целочисленное отношение количеств в моль 1(**B**):0,5(**O**₂) или 2(**B**):1(**O**₂). С учетом двухатомности молекул кислорода получим формулу **B₂O₂** или **BO**.

Тогда $A(\mathbf{B}) = \frac{\omega(\mathbf{B}) \cdot A(\mathbf{O})}{\omega(\mathbf{O})} = \frac{36 \cdot 16}{100 - 36} = 9$ а. е. м. => элемент **B** – это **Be**.

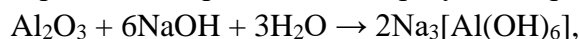
2) При сплавлении оксидов образуется алюминат бериллия



3) При кипячении оксидов в концентрированной хлороводородной кислоте образуются хлориды и вода



В насыщенном растворе гидроксида натрия оксиды образуют гидроксокомплексы



Проявляемая в реакциях кислотно-основная двойственность характеризует оксиды и сами элементы как **амфотерные**. Для расчета массовых долей алюминия и бериллия в сплаве составим и решим систему уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l} m(\text{Al}) + m(\text{Be}) = 50 \\ \frac{837,5}{27} m(\text{Al}) + \frac{607}{9} m(\text{Be}) = 2097,315 \end{array} \right\}$$

$$m(\text{Be}) = 50 - m(\text{Al})$$

$$31,0185 \cdot m(\text{Al}) + 67,4444 \cdot (50 - m(\text{Al})) = 2097,315$$

$$3372,2222 - 2097,315 = m(\text{Al}) \cdot (67,4444 - 31,0185)$$

$$m(\text{Al}) = \frac{1274,9072}{67,4444 - 31,0185} = 35 \text{ г},$$

$$m(\text{Be}) = 50 - 35 = 15 \text{ г}.$$

Тогда, массовые доли алюминия и бериллия в сплаве составят

$$\omega(\text{Al}) = \frac{35}{50} \cdot 100 = \mathbf{70 \%},$$

$$\omega(\text{Be}) = \frac{15}{50} \cdot 100 = \mathbf{30 \%}.$$

Разбалловка

Расчет количества кислорода, которое присоединяет элемент A	0,3 б.
Установление формулы оксида A	0,7 б.
Установление факта, что A – Al	1 б.
Расчет количества кислорода, которое присоединяет элемент B	0,3 б.
Установление формулы оксида B	0,7 б.
Установление факта, что B – Be	1 б.

Установление формулы вещества VA₂O₄	0,5 б.
Написание уравнений растворения оксидов в кислоте и щелочи	4×0,5 = 2 б.
Описание амфотерного характера оксидов и элементов	0,5 б.
Составление системы уравнений для расчета массовых долей в сплаве	1 б.
Установление масс элементов в сплаве	1 б.
Установление массовых долей элементов в сплаве	1 б.
ИТОГО	10 б.