

9 класс. Решение и разбалловка

Задача 1. «Безжизненный» элемент (25 баллов)

1. «Безжизненный» (гр. «азотос») элемент – это азот. Тогда A_1 – это N_2 . A_3 , A_6 , A_7 и A_8 , имеющие одинаковый качественный состав, это оксиды азота. Из азота и кислорода первоначально получается NO (A_3), который окисляется до NO_2 (A_6), которые при взаимодействии друг с другом на холоде образуют N_2O_3 (A_7). Тогда оставшийся оксид A_8 – N_2O .

N_2O_3 при взаимодействии с водой образует соответствующую ему азотистую кислоту, HNO_2 (вещество A_9). А NO_2 реагирует с водой в присутствии кислорода с образованием азотной кислоты, HNO_3 (A_{15}).

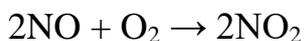
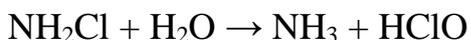
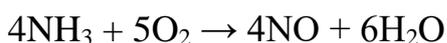
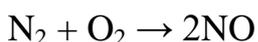
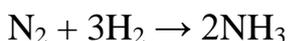
NO является молекулой-радикалом, поэтому с фтором реагирует с образованием NOF (A_{13}). Последний может окисляться далее до NOF_3 (A_{14}).

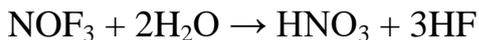
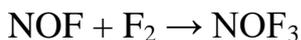
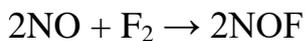
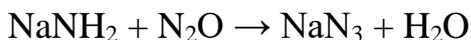
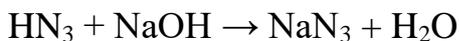
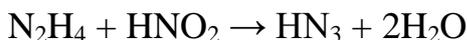
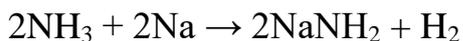
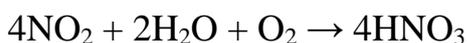
При реакции азота с водородом образуется аммиак, A_2 – NH_3 . Значит, A_4 и A_{11} – соединения азота с водородом. Гипохлорит натрия используется для получения из аммиака гидразина (процесс Рашига), A_2 – N_2H_4 . Поскольку A_{11} взаимодействует с $NaOH$ (вероятно, является кислотой) и состоит из водорода и азота, A_{11} – азотистоводородная кислота, HN_3 . Тогда A_{12} – азид натрия, NaN_3 .

Чистый аммиак способен проявлять очень слабые кислотные свойства и замещать водород при взаимодействии с щелочными металлами. Так образуется амид натрия, $NaNH_2$ (A_{10}).

Рассчитаем молярную массу A_5 , предполагая, что в молекуле только 1 атом хлора: $35.5 : 0.6887 = 51.5$ г/моль. За вычетом самого хлора остается 16 г/моль, что может в данном случае соответствовать только фрагменту NH_2 . Тогда A_5 – хлорамин, NH_2Cl .

Уравнения реакций:

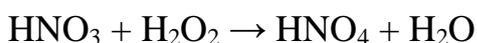
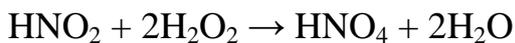




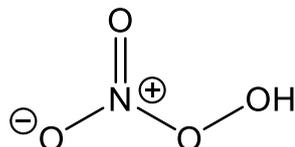
2. Рассчитаем молярную массу A_{16} , считая, что атом азота в молекуле только один: $14 : 0.1772 = 79$ г/моль. За вычетом 1 атома N остается 65 г/моль. Кроме атомов азота в A_{16} могут быть только атомы кислорода и водорода, поэтому 65 г/моль соответствуют 4 атомам кислорода и 1 атому водорода. $A_{16} - \text{HNO}_4$, надазотная кислота (или пероксоазотная).

3. Радикал реагирует с NO_2 с образованием HNO_4 по реакции соединения. Значит, этот радикал имеет формулу HO_2 (гидропероксид-радикал).

Уравнение реакций:



4. Структурная формула HNO_4 :



5. Превращения NO_2 в атмосфере приводят к *кислотным дождям*.

Система оценивания:

1. Уравнения реакций и формулы соединений по 0.5 балла – **16.5 баллов**.

2. Формула соединения 1.5 балла, подтверждение расчетом 1 балл – **2.5 балла**.

3. 3 реакции по 1 баллу – **3 балла**.

4. Структурная формула – **2 балла**.

5. Упоминание кислотных дождей – **1 балл**.

Задача 2. Ученическая задача (25 баллов)

1. Цвет пламени говорит о том, что во всех соединениях содержится натрий.

2. В растворе **A** среда щелочная, в растворе **C** – кислая.

3. Раствор **C** во многих реакциях ведет себя как кислота: реагирует с железом и мелом с выделением газов, газы также выделяются при взаимодействии **C** с **A** и **B**. Скорее всего, **C** – кислая соль. Поскольку с мелом **C** образует осадок, этой кислой солью может быть либо гидросульфат, либо дигидрофосфат.

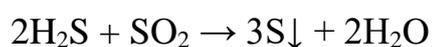
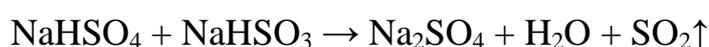
Из **A** и **B** при реакции с «кислотой» (**C**) выделяются бесцветные газы (это могут быть сульфиты, карбонаты, сульфиды, цианиды, и т.д.), которые при пропускании в один раствор образуют светлый осадок. Из перечисленных анионов, выделяющих газы с кислотами, подходят только сульфит и сульфид, так как сероводород и сернистый газ легко сопропорционируют с выделением серы: $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3\text{S}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$. Это удовлетворяет и условию учителя, согласно которому три вещества содержат 3 общих элемента: один из них натрий, а другой – сера. Тогда вещество **C** – гидросульфат натрия, NaHSO_4 .

Чтобы отличить растворы **A** и **B**, рассмотрим последние опыты. «Вода» красного цвета, обесцвечивающаяся с растворами восстановителей (сульфит и сульфид), но не обесцвечивающаяся в растворе гидросульфата натрия, должна обладать окислительными свойствами. Судя по этому и по цвету, а также по тому, что «вода» стоит под тягой – это бромная вода (раствор Br_2). Сульфит бромной водой окислится без образования осадка (раствор **B**), а сульфид – с выделением $\text{S}\downarrow$ (раствор **A**).

Однако все вещества содержат еще и третий общий элемент. Кислород не может содержаться в веществе из раствора **A**, который ведет себя во всех реакциях как сульфид натрия. Однако все три соли могут быть кислыми, и тогда третий общий элемент – это водород! Тогда **A** – NaHS , гидросульфид натрия, а **B** – NaHSO_3 , гидросульфит натрия.

Газ **X** выделяется из **A**, это сероводород, H_2S . **Y** выделяется из **B**, это – SO_2 . **Z** выделяется из мела, это углекислый газ, CO_2 .

4. Уравнения реакций:



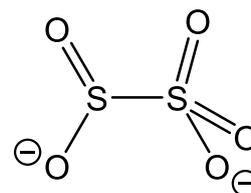
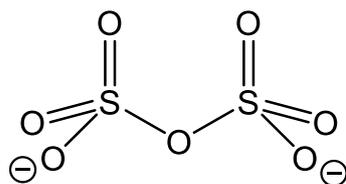


5. Щелочь может превратить гидросульфид в сульфид натрия. Поскольку \mathbf{A}_1 по качественному составу совпадает с NaHSO_3 , это может быть кристаллогидрат сульфида натрия, $\text{Na}_2\text{S} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Из уравнения $16n : (78 + 18n) = 0.5995$ находим $n = 9$, то есть \mathbf{A}_1 – это $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Поскольку при кристаллизации раствора NaHSO_3 качественный состав изменяется, возможно, происходит дегидратация, и \mathbf{B}_1 не содержит водород. Если степень окисления серы не изменилась, то формулу можно представить в виде $\text{Na}_{2x}\text{S}_y\text{O}_{x+2y}$ (исходя из степеней окисления элементов). Тогда из уравнения $16(x + 2y) : (62x + 64y) = 0.4208$, находим соотношение $y = 2x$, то есть формула соединения $\text{Na}_{2x}\text{S}_{2x}\text{O}_{5x}$, то есть \mathbf{B}_1 – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (пиросульфит натрия).

При прокаливании гидросульфата натрия также происходит дегидратация, образуется $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, пиросульфат натрия. Расчетом массовой доли можно убедиться в верности этого предположения, \mathbf{C}_1 – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

6. Структурные формулы $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ и $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$:



Система оценивания:

1. Указание на натрий – **1.5 балла**.
2. Верно определенная среда обоих растворов – **1.5 балла**.
3. Формулы А, В, С по 1.5 балла, формулы X, Y, Z по 1 баллу – **7.5 баллов**.
4. Уравнения 7 реакций по 1 баллу – **7 баллов**.
5. Формулы трех соединения по 1.5 балла – **4.5 балла**.
6. Структурные формулы двух анионов по 1.5 балла – **3 балла**.

Задача 3. Синтез смеси (25 баллов)

1. Начнем со второго опыта. $M(\mathbf{D}) = 29 \cdot 1.31 = 38$ г/моль. \mathbf{D} – это F_2 , что подтверждается наличием фтора в составе $\mathbf{Г}_1$, $\mathbf{Г}_2$ и $\mathbf{Г}_3$. Тогда \mathbf{E} – фторид кремния, SiF_4 ($\rho = M : V_m = 104 : 22.4 = 4.64$ г/л). Поскольку $\mathbf{Г}_1$, $\mathbf{Г}_2$ и $\mathbf{Г}_3$ образуются по реакции SiF_4 с каким-то бромидом, то кроме кремния и фтора в их состав входит

бром. Рассчитаем их формулы по массовым долям элементов, предполагая общий вид формулы $\text{Si}_x\text{F}_y\text{Br}_z$.

$$x_1 : y_1 : z_1 = \frac{w_1(\text{Si})}{28.1} : \frac{w_1(\text{F})}{19} : \frac{w_1(\text{Br})}{79.9} = \frac{9.79}{28.1} : \frac{6.62}{19} : \frac{83.59}{79.9} = 0.348 : 0.348 : 1.05 = 1 : 1 : 3$$

$$x_2 : y_2 : z_2 = \frac{w_2(\text{Si})}{28.1} : \frac{w_2(\text{F})}{19} : \frac{w_2(\text{Br})}{79.9} = \frac{12.43}{28.1} : \frac{16.82}{19} : \frac{70.75}{79.9} = 0.442 : 0.885 : 0.885 = 1 : 2 : 2$$

$$x_3 : y_3 : z_3 = \frac{w_3(\text{Si})}{28.1} : \frac{w_3(\text{F})}{19} : \frac{w_3(\text{Br})}{79.9} = \frac{17.02}{28.1} : \frac{34.55}{19} : \frac{48.43}{79.9} = 0.606 : 1.82 : 0.606 = 1 : 3 : 1$$

Итак, $\Gamma_1 - \text{SiFBr}_3$, $\Gamma_2 - \text{SiF}_2\text{Br}_2$, $\Gamma_3 - \text{SiF}_3\text{Br}$.

Если **Б** содержит 1 атом кремния, то его молярная масса равна $28.1 : 0.0808 = 347.8$ г/моль. За вычетом 1 атома кремния остается примерно 320 г/моль, что в контексте задачи однозначно соответствует 4 атомам брома, **Б** – SiBr_4 . Значит, **А** содержит бром, нерастворимо в воде и разлагается на свету. По этим качественным признакам, **А** – бромид серебра, AgBr .

В является по условию фторидом, а **Ж** – бромидом. Массовые доли брома в Γ_1 , Γ_2 и Γ_3 были использованы выше и равны 83.59%, 70.75% и 48.43%, соответственно, поэтому по формуле $m_{\text{Br}} = m_{\text{в-ва}} w_{\text{Br}}$ найдем массу брома в каждом соединении, затем общую массу брома в смеси и массовую долю брома в бромиде (аналогично – для фтора и фторида).

	Масса одного из реагентов	Масса Γ_1 , г	Масса Γ_2 , г	Масса Γ_3 , г	Масса оставшегося реагента
Способ 1	$m(\mathbf{B}) = 3.444$ г	3.298	3.569	0.808	$m(\mathbf{B}) = 1.078$ г
Способ 2	$m(\mathbf{Ж}) = 6.169$ г	2.552	3.253	2.293	$m(\mathbf{B}) = 1.078$ г

$$1) m_{\text{F, общ}} = w_{1\text{F}}m_1 + w_{2\text{F}}m_2 + w_{3\text{F}}m_3 = 1.098 \text{ г}$$

$$w_{\text{F}}(\text{в } \mathbf{B}) = 1.098 : 3.444 = 31.88\%$$

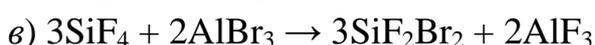
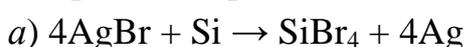
$$2) m_{\text{Br, общ}} = w_{1\text{Br}}m_1 + w_{2\text{Br}}m_2 + w_{3\text{Br}}m_3 = 5.545 \text{ г}$$

$$w_{\text{Br}}(\text{в } \mathbf{Ж}) = 5.545 : 6.169 = 89.89\%$$

Пусть фторид **В** имеет формулу XF_n . Тогда из соотношения $19n : (19n + x) = 0.3188$ получаем $x = 40.59n$. Единственный подходящий вариант получаем при $n = 3$: $x = 121.8$, что соответствует сурьме в степени окисления +3. **В** – SbF_3 .

Пусть бромид **Ж** имеет формулу YBr_m . Тогда из соотношения $80m : (80m + y) = 0.8989$ получаем $y = 9m$. Единственный подходящий вариант получаем при $m = 3$: $y = 27$, что соответствует алюминию в степени окисления +3. **Ж** – AlBr_3 .

2. Уравнения реакций:





Вариант реакции с образованием HF считается неверным (это не сильная кислота).

3. Молекулы SiF_4 и SiF_3Br имеют форму тетраэдра. Молекула SiF_4 неполярна из-за высокой симметрии, молекулы SiF_3Br полярны, так как связи Si-F обладают значительно большим дипольным моментом, чем Si-Br.

4. Общее количество **Б**, взятое для синтеза, равно сумме количеств $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ и оставшегося непрореагировавшего **Б**.

$$n_0(\text{Б}) = \frac{3.298}{286.8} + \frac{3.569}{225.9} + \frac{0.808}{165.0} + \frac{1.078}{347.7} = 0.0353 \text{ моль}$$

$$m_0(\text{Б}) = M(\text{Б})n_0(\text{Б}) = 0.0353 \cdot 347.7 = 12.27 \text{ г}$$

Система оценивания:

1. Соединения **А, Б, Г₁, Г₂, Г₃, Д, Е, З** по 1 баллу, **В** и **Ж** по 3 балла (без расчетов – по 1 баллу) – всего **14 баллов**.

2. 4 реакции по 1 баллу – **4 балла**.

3. Форма 2 молекул и полярность 2 молекул по 1 баллу – **4 балла**.

4. Расчет массы **Б** – **3 балла**.

Задача 4. Термохимия ионов в растворах (25 баллов)

1. Уравнение реакции: $\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2$.

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Ba}^{2+}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-) - 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -412.4 \text{ кДж/моль.}$$

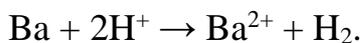
2. Вещества, дающие те же ионы в растворе при растворении, что и барий, это оксид, гидроксид и гидрид бария. Сумма $\Delta_f H^\circ(\text{Ba}^{2+}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-)$ составляет -984 кДж/моль. Легко заметить, что разность этой величины и энтальпии образования **С** составляет -43 кДж/моль, значит, процесс растворения **С** имеет вид: $\text{C} \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$, значит, **С** – это $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Разность $\Delta_f H^\circ(\text{Ba}^{2+}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-) - \Delta_f H^\circ(\text{А}) - \Delta_r H^\circ(\text{А})$ составляет -571.9 кДж/моль, что соответствует двум молекулам воды в левой части уравнения реакции ($-285.8 \cdot 2 = -571.6$ кДж/моль). То есть **А** реагирует с 2 молекулами воды при растворении. **А** – это гидрид бария, BaH_2 , реагирующий с водой согласно уравнению: $\text{BaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- + 2\text{H}_2$.

Разность $\Delta_f H^\circ(\text{Ba}^{2+}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-) - \Delta_f H^\circ(\text{Б}) - \Delta_r H^\circ(\text{Б})$ составляет -286 кДж/моль, что соответствует 1 молекуле воды в левой части уравнения

реакции. То есть **Б** реагирует с 1 молекулой воды при растворении. **Б** – это оксид бария, ВаО, реагирующий согласно уравнению: $\text{BaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$.

3. -524.0 кДж/моль – это энтальпия образования Ba^{2+} . Поскольку энтальпии образования ионов H^+ и простых веществ равны 0, то подходит такая реакция:



Принимаются также молекулярные уравнения с участием НСl, НВr, Нl.

4. Уравнение взаимодействия **М** с ионами серебра в общем виде выглядит следующим образом: $\text{M} + n\text{Ag}^+ \rightarrow \text{M}^{n+} + n\text{Ag}$. Энтальпия этой реакции равна $\Delta_r H^\circ = 81 - 105.6n$. Количество **М** в 3.00 г равно $3/M$, где M – молярная масса **М**.

$$-\frac{3}{M}(81 - 105.6n) = 3.39$$

$$M = 93.45n - 71.68$$

Лучше всего подходит $M = 208.7$ при $n = 3$, тогда **М** – это Вi.

5. Реакция замещения висмута в общем виде: $3\text{Q} + m\text{Bi}^{3+} \rightarrow 3\text{Q}^{m+} + m\text{Bi}$. Количество вступившего в реакцию висмута равно $3/209 = 0.0144$ моль, а металла **Q**, значит, $0.0144 \cdot 3/m$ моль. Поскольку весь висмут выделился на пластинке, то привес пластинки за счет образования висмута составил 3.00 г. Значит, масса растворившегося металла **Q** равна $3 - (12.61 - 10) = 0.39$ г, то есть молярная масса **Q** равна $0.39 : (0.0144 \cdot 3/m) = 9m$. При $m = 3$ получаем алюминий, **Q** – Al.

Энтальпия реакции $\text{Al} + \text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Bi}$ равна $-8.77 : 0.0144 = -609$ кДж/моль = $\Delta_r H^\circ(\text{Al}^{3+}) - 81$, значит, $\Delta_r H^\circ(\text{Al}^{3+}) = -528$ кДж/моль.

Система оценивания:

1. Реакция 1 балл, расчет энтальпии 2 балла – **3 балла**.
2. Вещества А, В, С с расчётом по 3 балла – **9 баллов**.
3. Уравнение реакции – **2 балла**.
4. Расчет и установление металла **М** – **4 балла**.
5. Металл **Q** 4 балла, расчет энтальпии образования ионов 3 балла – **7 баллов**.