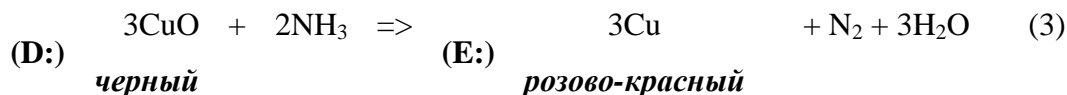
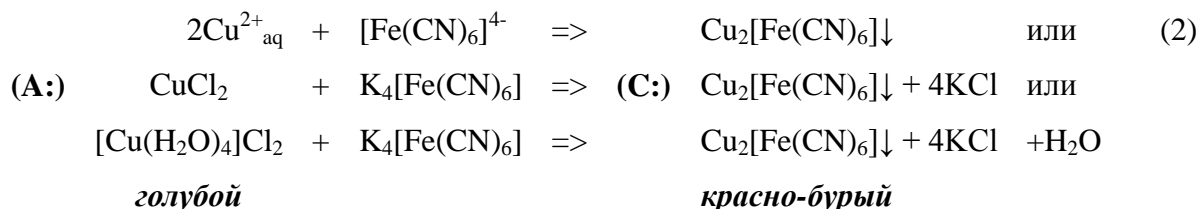
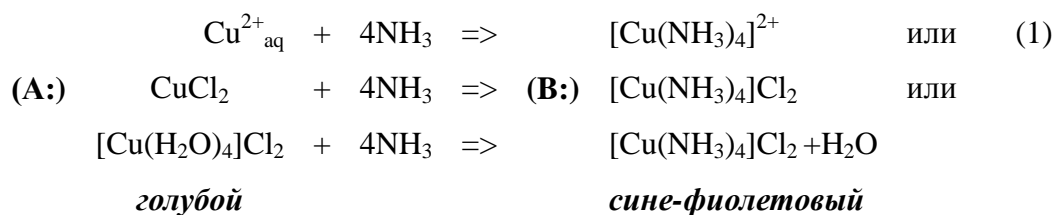


Одиннадцатый класс

Задача 11-1 (автор В. Д. Долженко)

Так как (1) при добавлении к голубому раствору соли **A** аммиака образуется сине-фиолетовый раствор, (2) восстановление бинарного **D** аммиаком дает розово-красное вещество, а (3) при добавлении к голубому раствору желтой кровяной соли выпадает красно-бурый осадок, логично предположить, что элементом **X** является медь, что позволяет написать следующие реакции:

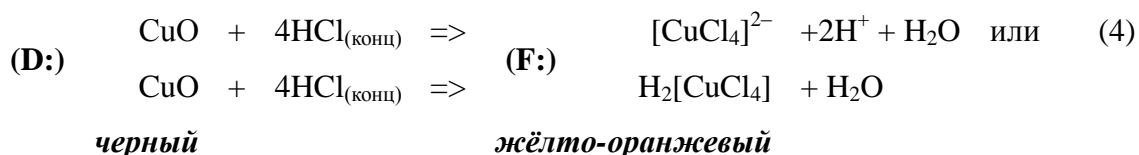


Бинарное вещество **D** – это оксид меди (II), имеющий черную окраску.

Поскольку раствор CuCl_2 образовался при разбавлении солянокислого раствора, вещество **F** является хлоридным комплексом, так как кроме меди другие металлы в раствор не вводились, а для меди (II) характерно координационное число равное четырем, то состав **F** может быть выражен формулой: $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$, к аналогичному выводу можно придти, используя массовую долю меди в цезиевой соли:

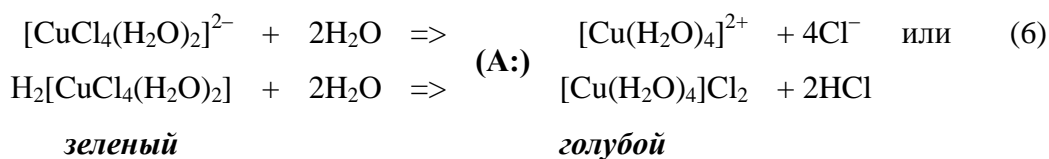
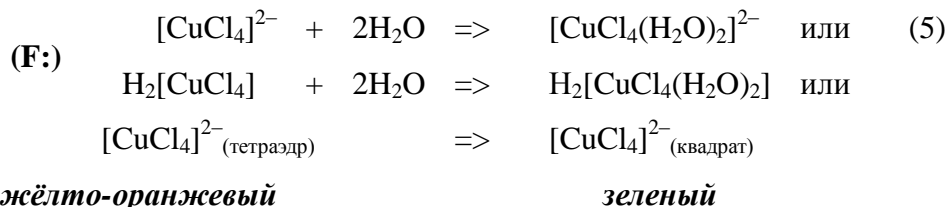
$$\omega(\text{Cu}) = 0.1349 \Rightarrow M(\text{цезиевой соли вещества F}) = 63.546 / 0.1349 = 471.106 \text{ (г/моль)}$$

Состав соли Cs_2CuCl_4 .



Желто-оранжевая окраска объясняется присутствием тетраэдрического иона $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ при разбавлении образуется октаэдрический ион $[\text{CuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, придающий раствору зеленую окраску. Хлорид-ионы располагаются в вершинах квадрата вокруг иона меди в

экваториальной плоскости, а молекулы воды находятся в аксиальных положениях. При еще большем разбавлении раствор становится голубым, т. к. вода вытесняет хлорид-ионы из ближнего координационного окружения меди образуется аквагидратированный ион: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, или $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, или $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$ (все предложенные варианты могут считаться верными):



Система оценивания

Верно определенный элемент X – 1 балл	1
Каждое верно определенное вещество (A–F) по 0,5 балла	3
Расчет состава вещества B – 1 балл	1
Каждое уравнение реакции по 2 балла	12
если коэффициенты расставлены неверно, то 1 балл за уравнение	
Верное указание цвета вещества A – 1 балл	1
Объяснение изменения окраски – 2 балла	2
ИТОГО:	20

Задача 11-2 (авторы И. А. Седов, О. К. Лебедева)

Минералами, основным компонентом которых является бинарное соединение, могут быть галогениды, сульфиды или оксиды. Поскольку металл образует несколько бинарных соединений, то это не галогенид. В качестве минералов встречаются только галогениды щелочных и щелочноземельных металлов, а у них только одно валентное состояние. Согласно условию задачи, вещество А получают из соли Е, содержащей аммоний, в результате ее термического разложения с последующим восстановлением продукта разложения водородом. Так обычно получают оксиды. Значит, в состав минерала входят оксиды металла.

Из таблицы 1 следует, что с 8 г кислорода будет соединяться A_r / B где B – валентность металла, а A_r – его молярная масса:

B	Формула оксида	Масса металла, г, соединяющегося с 8 г кислорода
1	Me_2O	$2 A_r / 2 = A_r / 1$
2	MeO	$A_r / 2$
3	Me_2O_3	$A_r / 3$
4	MeO_2	$A_r / 4$
5	Me_2O_5	$A_r / 5$
	И так далее	A_r / B

Для А: 88,15 г Me ——— 11,85 г кислорода

A_r / B ——— 8 г кислорода

Отсюда $A_r = 88,15 \cdot 8 B / 11,85 = 59,5 B$

Для В: 84,80 г Me ——— 15,20 г кислорода

A_r / B ——— 8 г кислорода

Отсюда $A_r = 84,80 \cdot 8 B / 15,20 = 44,63 B$

Для С: 83,22 г Me ——— 16,78 г кислорода

A_r / B ——— 8 г кислорода

Отсюда $A_r = 39,68 B$

Возможные A_r в соединениях А, В и С:

B	А		В		С	
	A_r	Me	A_r	Me	A_r	Me
1	59,5	Ni	44,63	Sc	39,68	Ar, Ca
2	119	Sn	89,26	Y	79,36	Se, Br
3	178,5	Hf	133,89	Cs	119,04	Sn
4	238	U	178,52	Hf	158,72	Tb
5	297,5	–	223,15	Fr	198,4	Au
6	357	–	267,78	–	238,08	U
7	416,5	–	312,41	–	277,76	

По условию задачи в каждом из трех оксидов содержится один и тот же элемент. Из таблицы следует, что это могут быть Sn, Hf и U. Олово можно отбросить сразу, так как оно не бывает трехвалентным. Hf может проявлять валентности 2, 3 и 4. Правда из оксидов известно

только соединение HfO_2 . Этот оксид обязательно должен был проявиться в колонке соединения С. Но его там нет.

Из ряда возможных решений следует выбрать уран, т. к. в п. п.1, 2 и 3 говорится, что газ Х был открыт раньше, чем выделен, получается из металла Y, и они используются в энергетике.

Два оксида мы обнаружили: UO_2 – соединение А и UO_3 – соединение С.

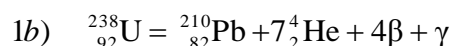
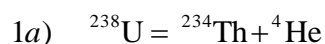
Теперь определим соединение В. Обозначим его как U_xO_y .

$$x : y = \frac{82,80}{238} : \frac{15,20}{16} = 0,356 : 0,95 = 1 : 6,67 = 3 : 8.$$

Итак, имеем UO_2 , U_3O_8 и UO_3

Тогда **А – UO_2 , В - U_3O_8 , С – UO_3 , металл Y – U.**

2. При радиоактивном распаде урана в результате α - и β - распада образуется в небольших количествах гелий. Уравнение 1a соответствует первой стадии радиоактивного распада урана. Уравнение 1b соответствует конечному продукту распада ряда ^{238}U . В качестве правильного ответа может быть засчитано любое уравнение.



В 1895 г Рамзай, Клеве и Ленге отделили гелий из образца минерала, названного клевеитом, от других газов и подтвердили его природу по наличию спектральных линий, ранее обнаруженных на солнце.

Таким образом, металл Y – уран, газ X – гелий.

3. Ядерные (атомные) реакторы.

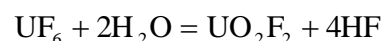
4. Исходя из процентного содержания урана в соединении D определим его молярную массу.

$$M(D) = \frac{238}{0.6762} = 352 \text{ г/моль}$$

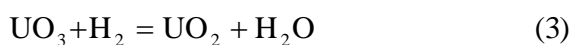
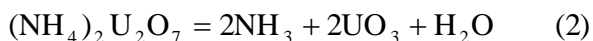
Поскольку соединение бинарное, то его состав можно выразить как $\text{U}\text{Э}_n$. Тогда $M(\text{Э}) = (352 - 238) / n = 114 / n$. При $n = 6$, получаем Э это фтор. Тогда

D – UF_6

При гидролизе гексафторида урана образуется фторид уранила, который при действии водного раствора аммиака дает осадок E (NH_4) $_2$ U $_2$ O $_7$ (диуранат аммония), содержащий 76.28 % урана

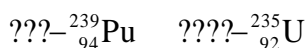
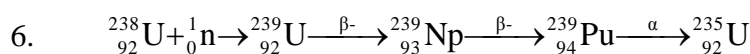


При нагревании на воздухе диурат аммония разлагается с образованием оксида UO_3 , который восстанавливают водородом до UO_2



5. Поскольку вещество J имеет тот же элементный состав, что и D, то это фторид урана.

$$M(\text{UF}_m) = 238 / 0.7580 = 314 \text{ г/моль. Тогда } m = (324 - 238) / 19 = 4.$$



Система оценивания.

1. Установление состава оксидов А-С и металла Y по 2 балла	$4 \cdot 2 = 8$ баллов
2. Установление газа X	2 балла
Уравнение реакции 1 (в любом виде)	1 балл
3. название установки (любое)	1 балл
4. Формулы веществ D, F по 1 баллу	$2 \cdot 1 = 2$ балла
Уравнения 2 и 3 по 1 баллу	$2 \cdot 1 = 2$ балла
5. Формула J	1 балл
Уравнение 4	1 балл
6. Четыре металла по 0.5 балла	$4 \cdot 0.5 = 2$ балла
Итого	20 баллов

Задача 11-3 (См. задачу 10-4)

Задача 11-4 (автор И. В. Трушков):

1. Поскольку при горении веществ образуются только углекислый газ и вода, их брутто формулы: $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$. Расчеты показывают, что при сжигании смеси образовалось $1.344/22.4 = 0.06$ моль CO_2 и $1.08/18 = 0.06$ моль воды. Следовательно, из 2.12 г смеси 0.72 г ($0.06 \cdot 12$) приходилось на углерод и 0.12 г ($0.06 \cdot 2$) на водород. Количество моль атомов кислорода в веществах А-С равно: $(2.12 - 0.72 - 0.12)/16 = 0.08$ моль.

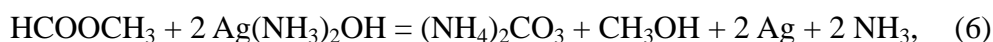
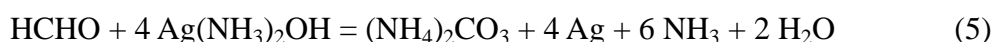
При обработке 2.12 г смеси А-С аммиачным раствором оксида серебра образуется 11.88/108 = 0.11 моль серебра. Это «реакция серебряного зеркала»:



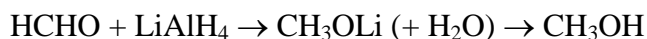
Поскольку окисление одного моля RCHO приводит к образованию 2 молей серебра, это означает, что из 0.06 молей углерода в исходной смеси $0.11/2 = 0.055$ (92%) моль входит в состав групп –CHO. Можно предположить, что одно из соединений – формальдегид, HC(O)H (содержащий «2 группы –CHO»), а два других также содержат группу –CHO. Продуктом восстановления формальдегида является метанол, CH₃OH. По условию это единственный органический продукт, следовательно, образовалось 0.06 моль метанола. Это составляет 1.92 г. что соответствует условию.

Далее, уменьшение массы при восстановлении смеси при действии LiAlH₄ возможно только в том случае, если один из компонентов – муравьиная кислота HCOOH, превращающаяся при этом в спирт CH₃OH. Метанол может образоваться также при восстановлении сложного эфира HCOOCH₃ (при этом образуются две молекулы CH₃OH). Итак, исходные соединения (А, В, С) – муравьиная кислота HCOOH, формальдегид CH₂O и метилформиат HCOOCH₃.

2. Напишем уравнения реакций окисления:



а также схемы реакций восстановления (согласно условию они не оцениваются):



3. Теперь мы можем рассчитать количественный состав смеси. Пусть в смеси было x моль HCO₂H, y моль CH₂O и z моль HCO₂CH₃. Тогда из реакции сжигания расчеты по С или Н дают $x + y + 2z = 0.06$; расчет по кислороду: $2x + y + 2z = 0.08$; из реакции с аммиачным раствором оксида серебра $2x + 4y + 2z = 0.11$. Отсюда сразу получаем $x = 0.02$ моль. Дальнейший расчет дает $y = 0.01$ моль, $z = 0.015$ моль.

Можно проверить наши расчеты по массе образовавшегося метилового спирта (D) при

восстановлении LiAlH_4 смеси веществ А–С:

Масса $D = 32(x + y + 2z) = 32(0.02 + 0.01 + 2 \cdot 0.015) = 19.2$ г, что совпадает с условием задачи.

Система оценивания:

4 структурные формулы по 2 балла	8 баллов.
6 уравнений реакций окисления по 1 баллу.	6 баллов.
Расчет содержания в смеси каждого компонента по 1.5 балла.	4.5 балла.
Проверка количественного содержания смеси	1.5 балла.
Итого 20 баллов.	

Задача 11-5 (автор В. В. Ерёмин)

1. Исходное количество вещества X:

$$\nu(\text{X}) = \frac{PV}{RT} = \frac{117.1 \cdot 10.0}{8.314 \cdot 503} = 0.28 \text{ моль.}$$

Молярная масса X:

$$M(\text{X}) = m / \nu = 16.80 / 0.28 = 60 \text{ г/моль.}$$

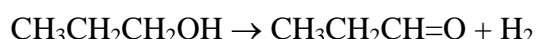
После реакции в газовой фазе при 0°C осталось вещества:

$$\nu = \frac{PV}{RT} = \frac{47.7 \cdot 10.0}{8.314 \cdot 273} = 0.21 \text{ моль.}$$

Масса вещества: $16.80 - 16.38 = 0.42$ г.

Молярная масса вещества: $M = 0.42 / 0.21 = 2$ г/моль, это – H_2 .

Вещество с молярной массой 60 г/моль, которое разлагается с образованием H_2 , это – пропанол-1 или пропанол-2. Продукт дегидрирования обесцвечивает бромную воду, следовательно это – альдегид, а не кетон, поэтому исходное вещество – пропанол-1:



2. В реакцию вступило 0.21 моль спирта, и образовалось 0.21 моль пропаналя. Состав жидкости: 0.07 моль (25 %) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и 0.21 моль (75 %) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{O}$.

3. Найдем зависимость количества реагента (пропанола-1) от времени. Пусть к моменту времени t осталось x моль пропанола-1, тогда в реакцию вступило $(0.28 - x)$ моль и образовалось по $(0.28 - x)$ моль пропаналя и водорода. Общее количество вещества составит:
 $\nu_{\text{общ}} = x + 2 \cdot (0.28 - x) = 0.56 - x$ моль.

Используя уравнение Клапейрона–Менделеева, пересчитаем зависимость давления от времени в зависимость количества вещества от времени:

t , МИН	0	10	20
$V_{\text{общ}}$, МОЛЬ	0.280	0.384	0.449
$V_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}}$, МОЛЬ	0.280	0.176	0.111

За равные промежутки времени распадается разное количество пропанола-1, поэтому 0-й порядок не подходит. Попробуем первый порядок:

t , МИН	10	20
$V_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}}$, МОЛЬ	0.176	0.111
$k = \frac{1}{t} (\ln(0.28) - \ln v)$, мин^{-1}	0.0464	0.0463

Константа k практически не изменяется со временем, значит данная реакция имеет первый порядок. Через 30 мин остается 0.07 моль пропанола-1 (см. п.2), или $\frac{1}{4}$ от исходного количества, следовательно 30 мин – это два периода полураспада. Период полураспада равен 15 мин.

Другой способ расчета: $t_{1/2} = \ln(2) / k = \ln(2) / 0.0463 = 15.0$ мин.

4.

t , МИН	0	10	20
образовалось:			
$V_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}}$, МОЛЬ	0	0.104	0.169
Q , кДж	0	-4.14	-6.76
Q_m , кДж/моль	-	-39.8	-40.0

Теплота реакции: -39.9 кДж/моль:



Ответы.

1. X – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.
2. 25 % $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 75 % $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{O}$
3. 1-й порядок. $t_{1/2} = 15$ мин.
4. -39.9 кДж/моль.

Система оценивания

1. Расчет исходного количества вещества – 1 балл
- Расчет конечного количества вещества – 1 балл
- Определение молярной массы реагента – 1 балл
- Определение водорода – 1 балл
- Уравнение реакции – 1 балл

Итого – 5 баллов

2. Качественное определение состава жидкой фазы – 2 балла

Расчет состава смеси по молям – 1 балл

Расчет процентного состава – 1 балл

Итого – 4 балла

3. Пересчет общего давления в количество исходного вещества в любой момент времени – 2 балла.

Доказательство 1-го порядка – 3 балла

(если доказано, что порядок – ненулевой, то – 1 балл)

Определение периода полураспада – 2 балла

Итого – 7 баллов

4. Определение количества продукта в любой момент времени – 2 балла

Расчет теплового эффекта в кДж/моль – 2 балла (достаточно одного момента времени)

Итого – 4 балла

Итого за задачу

20 баллов