ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

Задача 9-1. (А. А. Шабалов) Задача 9-1. (А. А. Шабалов)

1. Логично предположить, что соль A представляет собой малорастворимый сульфат какого-то элемента, это следует из того, что соединение того же элемента (вещество Н) используют в качестве реагента на сульфат ионы.

Нерастворимыми в воде являются сульфаты щелочноземельных элементов, малорастворим так же сульфат серебра. Сопоставляя условия задачи можно сделать вывод о том, что А представляет собой сульфат бария. Об этом свидетельствует его использование в медицине (сульфат бария широко применяется в качестве вещества способного задерживать рентгеновские лучи при рентгенологическом исследовании желудочно-кишечного тракта). Использование А в качестве реагента на сульфат ион, наводит нас на мысль, что белый нерастворимый осадок – сульфат бария. Итак, А – BaSO4.

При нагревании сульфата бария в токе водорода происходит восстановление последнего до сульфида. Таким образом вещество В – это сульфид бария BaS.

2. При стоянии на воздухе водного раствора сульфида бария, происходит помутнение, вследствие поглощения углекислого газа из воздуха. Так же в процессе стояния происходит гидролиз сульфида с образованием сероводорода, кислой соли – гидросульфида бария – и гидроксида бария. То есть С – H₂S, D – Ba(HS)₂, а Е – Ba(OH)₂. Помутнение раствора связано с выпадением малорастворимого карбоната бария. Значит, F – BaCO₃. При термолизе последнего происходит его разложение до оксида бария и углекислого газа. Тогда газ G – это оксид углерода (IV), а К – это оксид бария (способен к реакции гидратации с образованием гидроксида, что подтверждает правильность нашего рассуждения). Далее, при взаимодействии с кислотой карбонат бария переходит в хлорид с выделением углекислого газа. То есть соединение Н представляет собой хлорид бария BaCl₂.

Итак:

A – BaSO₄; B – BaS; C-
$$H_2S$$
; D – Ba(HS)₂; E – Ba(OH)₂; F – BaCO₃; G – CO₂; K – BaO; H – BaCl₂

2. Приводим уравнения реакций:

$$BaSO_4 + 4H_2 = BaS + 4H_2O (1)$$

$$3BaS + 4H_2O = Ba(HS)_2 + 2Ba(OH)_2 + H_2S (2)$$

$$Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3 + H_2O (3)$$

$$Ba(HS)_2 + CO_2 + H_2O = BaCO_3 + 2H_2S \uparrow (4)$$

$$BaCO_3 = BaO + CO_2 \uparrow (5)$$

$$BaO + H_2O = Ba(OH)_2 (6)$$

$$BaCO_3 + 2HCI = BaCI_2 + CO_2 + H_2O (7)$$

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2NaCl$$
 (8).

Это пример качественной реакции на сульфат ион.

- 3. Сульфат бария добавляют в материал детского конструктора на случай, если ребёнок вдруг случайно проглотит деталь конструктора. В этом случае врачи смогут определить место нахождения инородного предмета в организме с помощью рентгенографического исследования. Напомним, что сульфат бария способен задерживать рентгеновское излучение. В бумагу для банкнот эту соль добавляют для увеличения плотности, бумага хуже сгибается, не рвется.
- 4. Сульфат бария относится к довольно инертным соединениям. Он не взаимодействует даже с концентрированной азотной кислотой, не растворяется в щелочах. Однако при нагревании его с концентрированной серной кислотой, последний удаётся «перевести в раствор», благодаря образованию кислой соли гидросульфата бария.

Уравнение реакции:

$$BaSO_4 + H_2SO_4 = Ba(HSO_4)_2$$
.

Сульфат бария можно перевести в раствор и другим способом. Например, при помощи реакции комплексообразования с макроциклическими лигандами – краун-эфирами. Суть метода в том, что молекула краун-эфира содержит полость определённого размера, способную удержать ион сопоставимого по диаметру с диаметром полости. Ион как бы «попадает в ловушку», закомплексованный ион способен перейти в водный раствор. Соединение растворяется.

Система оценивания.

- **1.** За идентификацию веществ по 1 баллу за каждое соединение: всего $1 \cdot 9 = 9$ баллов.
- **2.** Уравнения реакций. По 1 баллу за каждое всего за пункт $1 \cdot 8 = 8$ баллов
- **3.** Ответ на каждый вопрос: $1 \cdot 2 = 2$ балла.
- 4. Ответ на вопрос с уравнением реакции 1 балл. Без уравнения 0,5 балла, вне зависимости от характера ответа. Если в ответе балл объяснен механизм действия краунэфира, то так же 1 балл.

Итого 20 баллов

Задача 9-2. (К. А. Куриленко, А. А. Шабалов)

1. Исходя из массовой доли азота в газе **A**: 14n / 0.22764 = 61.5n, где n - количество атомов азота.

Если n=1 $M(\mathbf{A})=61,5$ г/моль CNC1 Если n=2 $M(\mathbf{A})=123$ г/моль — Если n=3 $M(\mathbf{A})=184,5$ г/моль — Получаем газ \mathbf{A} — CNCl (хлорциан). Тогда можно предположить, что соль \mathbf{X} содержит калий, углерод и азот. Соединением такого состава, использующимся в золотодобывающей промышленности, может быть только цианид калия — KCN.

Возможно предположить, что соль **B** – NaCl (минерал **M** широко распространён в природе). Нетрудно рассчитать и состав соли **C**: 14n / 0,11336 = 123,5n, где n – количество атомов азота в смеси

Если n=1 M(смеси)=123,5 г/моль M(C)=M(смеси)-M(NaCl)=65 г/моль Такой молярной массе отвечает NaOCN (цианат натрия).

Газы **G** и **F**, полученные термолизом NaOCN, могут содержать только O, C, N (O_2 , CO, N_2 , CO₂, (CN)₂, NO, NO₂), но среди них только N_2 и CO легче воздуха и не поддерживают горение, поэтому **G** – N_2 , **F** – CO. Тогда соль **E** – NaCN (подобна KCN), а **D** – Na₂CO₃.

Итак,
$$X - KCN$$
, $A - CNCl$, $B - NaCl$, $C - NaOCN$, $D - Na2CO3$, $E - NaCN$, $G - N2$, $F - CO$.

2. При хлорировании КСN на свету образуется хлорциан:

$$KCN + Cl_2 \rightarrow KCl + CNCl$$
 (реакция 1),

при поглощении которого едким натром образуется смесь двух солей:

$$CNCl + 2NaOH \rightarrow NaOCN + NaCl + H_2O$$
 (реакция 2).

При термолизе КОС образуется смесь газов:

$$4$$
NaOCN \rightarrow 2NaCN + Na₂CO₃ + CO + N₂ (реакция 3).

3. В золотодобывающей промышленности цианид калия при непрерывном пропускании воздуха растворяет всё содержащееся в рудах золото:

$$4Au + 8KCN + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4K[Au(CN)_2] + 4KOH.$$

4. В раствор золото можно перевести с помощью царской водки, селеновой кислоты или соляной кислоты в присутствии окислителя:

$$Au + HNO_3 + 4HCl \rightarrow H[AuCl_4] + NO + 2H_2O,$$

$$2Au + 6H_2SeO_4 \rightarrow Au_2(SeO_4)_3 + 3SeO_2 + 6H_2O,$$

$$2Au + 2HCl + 3Cl_2 \rightarrow 2H[AuCl_4].$$

- 5. Для золота наиболее характерны следующие степени окисления:
 - 0 Au
 - +1 K[AuCl₂], K[Au(SCN)₂], K[Au(CN)₂]
 - +3 K[AuCl₄], K[Au(CN)₄], K[AuBr₄]
- **6.** Минерал **М** галит.

Система оценивания

- **1.** 8 веществ + расчёты = 1 балл \cdot 8 + 0,5 балла \cdot 2 = 9 баллов
- **2.** 3 реакции = $3 \cdot 1$ балл = 3 балла
- **3.** 1 реакция = 2 балла

- **4.** 2 реакции = 2 балла \cdot 2 = 4 балла
- **5.** 3 степени окисления + 3 примера = 0,25 балла \cdot 3 + 0,25 балла \cdot 3 = 1,5 балла
- **6.** *Название минерала* = 0,5 *балла*

Итого 20 баллов

Задача 9-3. (Е. Е. Нехорошев)

Низкая удельная электропроводность раствора, оставшегося после отделения осадка, указывает на то, что при взаимодействии **A** и **B** не выделяются сильные электролиты. Следовательно, помимо осадка либо не образуется ничего, либо выделяется только вода. Частичная растворимость полученного осадка в разбавленных кислотах без газовыделения говорит о присутствии в его составе по крайней мере двух компонентов: растворимого в кислотах гидроксида (карбонаты, например, образуют углекислый газ при обработке кислотами, фосфаты не растворяются в разбавленной уксусной кислоте) и ещё какого-то вещества. Судя по всему, взаимодействие **A** и **B** является типичной реакцией обмена. Таким образом, тёмно-серый остаток после прокаливания по сравнению с исходной совокупностью **A** и **B** отличается по составу только отсутствием химически связанной воды. Рассчитаем количество вещества воды, полученной в ходе химических реакций:

$$n(H_2O) = \frac{(10,0+3,0-8,7)}{18} = 0,24$$
 моль

Предположим, что реакции идут по следующей схеме:

$$A + B = C + D + nH2O$$
 (реакция в растворе);

$$\mathbf{C} = \mathbf{E} + x\mathbf{H}_2\mathbf{O}$$
 реакции идут при прокаливании. $\mathbf{D} = \mathbf{F} + y\mathbf{H}_2\mathbf{O}$

Согласно уравнениям реакции: $v(H_2O) = v(A) \cdot (x + y + n)$

$$M(A) = \frac{10(x+y+n)}{v(H_2O)}; \ M(B) = \frac{3,0(x+y+n)}{v(H_2O)}, \text{ t.k. } v(A) = v(B).$$

 $v(H_2O) = 0.24 \,$ (моль). Перебирая любые целочисленные значения суммы (x+y+n), будем вычислять молярные массы **A** и **B**. Причём, судя по ярко-голубой окраске бордоской жидкости, в её состав входит медь.

(x+y+n)	1	2	3	4	5	6
$M(\mathbf{A})$	42	84	125	168	208	250
Формула	не может содержать Си	???	CuHCO ₃ (?)	???	???	CuSO ₄ ·5H ₂ O
$M(\mathbf{B})$	12,5	25	37,5	50	62,5	75
Формула	не может быть гидроксидом	LiOH (не совсем подходит)	нет такого гидроксида	???	Be(OH)Cl (?)	Ca(OH) ₂

Таким образом, мы установили, что ${\bf A}$ – медный купорос, ${\bf B}$ – гидроксид кальция.

<u>Примечание</u>: учащиеся могут заранее знать состав бордоской жидкости, в таком случае от них требуется лишь подтвердить соответствие этих веществ условиям.

Уравнения протекающих реакций:

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O + Ca(OH)_2 = CaSO_4 \cdot 2H_2O \downarrow + Cu(OH)_2 \downarrow + 3H_2O$$

$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$$

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O = CaSO_4 + 2H_2O$$

В растворе с избытком медного купороса присутствуют ионы Cu^{2+} , которые реагируют с железной поверхностью, образуя красноватый налет металлической меди:

$$Cu^{2+} + Fe = Fe^{2+} + Cu$$

Регенерацию исходных веществ из бордоской жидкости можно провести следующим образом. К суспензии добавляют разбавленный раствор серной кислоты, смесь фильтруют и фильтрат упаривают.

$$Cu(OH)_2 + H_2SO_4 + 3H_2O = CuSO_4 \cdot 5H_2O$$

Оставшийся осадок гипса можно прокипятить с насыщенным раствором карбоната натрия, полученный карбонат кальция прокалить и добавить воды:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O + Na_2CO_3 = CaCO_3 \downarrow + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

 $CaCO_3 = CaO + CO_2$
 $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$

Другой способ – восстановить гипс при повышенной температуре углём, полученный сульфид подвергнуть гидролизу:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O = CaSO_4 + 2H_2O$$

$$CaSO_4 + 4C = CaS + 4CO$$

$$CaS + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2S$$

Система оценивания.

- **1.** Установление веществ A и B no 2 балла (всего 4 балла).
- 2. Уравнения перечисленных в условии реакций по 2 балла (всего 6 баллов).
- **3.** Объяснение роли железного предмета -2 балла, уравнение реакции ионов меди с железом -2 балла. Всего 4 балла.
- **4.** Схема регенерации веществ из бордосской жидкости 6 баллов (если число стадий больше шести 4 балла).

Задача 9-4. (А. И. Жиров)

- 1. Продукты горения кислотные оксиды (наиболее вероятно оксиды неметаллов), один из которых находится не в высшей степени окисления (поглощается раствором пероксида водорода). Молярная масса одного из оксидов (непоглощаемого пероксидом) $29 \cdot 1,5 = 43,5$ г/моль близка к значению для оксида углерода (IV) 44. Можно оценить молярную массу второго оксида: $\frac{44+2x}{3} = 58$, откуда x = 65 г/моль. Это значение достаточно близко к значению молярной массы оксида серы (IV) 64 г/моль. Таким образом, исходной жидкостью мог быть CS_2 сероуглерод или дисульфид углерода (IV).
- 2. Реакция получения сероуглерода:

$$C + 2S = CS2$$

Реакция горения:

$$CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2$$

Реакции поглощения продуктов сгорания:

$$2NaOH + CO2 = Na2CO3 + H2O$$
$$2NaOH + SO2 = Na2SO3 + H2O$$
$$SO2 + H2O2 = H2SO4$$

3. В четырнадцатой группе периодической таблицы Д. И. Менделеева (длиннопериодный вариант) аналогами углерода могут быть кремний и германий Состав соответствующих соединений – SiS_2 , GeS_2 . Это будут твёрдые вещества: кремний (или германий) образуют четыре связи с атомами серы (по две σ -связи на каждый атом). Структура таких соединений содержит бесконечные цепи чередующихся атомов кремния (или германия) и серы.

Аналогом серы в 16 группе будет селен. Состав соединения CSe_2 – диселенид углерода. Строение молекулярное. Соединение – высококипящая жидкость ($T_{\text{кип}} = 125 \, ^{\circ}\text{C}$).

Система оценивания.

- **1.** Определение двух компонентов жидкости $-2 \cdot 2 = 4$ балла Название соединения -2 балла
- **2.** Пять реакций $-5 \cdot 2 = 10$ баллов
- **3.** Состав двух аналогичных соединений $-2\cdot 1=2$ балла Указание агрегатных состояний этих соединений (без объяснений) $-2\cdot 1=2$ балла

Итого 20 баллов

1. Расчёт тепловых эффектов реакций сгорания по закону Гесса приводит к следующим термохимическим уравнениям:

$$H_2+1/2~O_2=H_2O_{(ж)}+285,8~$$
кДж/моль
$$CH_4+2O_2=CO_2+2H_2O_{(ж)}+890,3~$$
кДж/моль
$$C+O_2=CO_2+393,5~$$
кДж/моль

2.

а) Возьмём по одному литру каждого из веществ и рассчитаем количества вещества:

$$v(\mathrm{H}_2) = v(\mathrm{CH}_4) = \frac{pV}{RT} = \frac{1013 \cdot 1}{8,314 \cdot 298} = 0,409 \text{ моль}$$

$$v(\mathrm{C}) = \frac{\rho V}{M} = \frac{2,27 \cdot 1000}{12} = 189 \text{ моль}$$

$$Q_{\mathrm{crop}}(\mathrm{H}_2) = 0,409 \cdot 285,8 = 117 \text{ кДж}$$

$$Q_{\mathrm{crop}}(\mathrm{CH}_4) = 0,409 \cdot 890,3 = 364 \text{ кДж}$$

$$Q_{\mathrm{crop}}(\mathrm{C}) = 189 \cdot 393,5 = 74370 \text{ кДж}.$$

Наибольшая теплотворная способность на единицу объёма – у угля.

б) Возьмём по одному килограмму каждого из веществ:

$$v(H_2) = \frac{m}{M} = \frac{1000}{2} = 500 \text{ моль}$$

$$v(CH_4) = \frac{m}{M} = \frac{1000}{16} = 62,5 \text{ моль}$$

$$v(C) = \frac{m}{M} = \frac{1000}{12} = 83,3 \text{ моль}$$

$$Q_{\text{сгор}}(H_2) = 500 \cdot 285,8 = 142900 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{сгор}}(CH_4) = 62,5 \cdot 890,3 = 55600 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{сгор}}(C) = 83,3 \cdot 393,5 = 32800 \text{ кДж}.$$

Наибольшая теплотворная способность на единицу массы – у водорода.

в) Из результатов пунктов а) и б) следует, что теплота сгорания в расчёте на 1 у. е. для каждого из видов топлива равна:

$$Q_{\text{crop}}(\text{H}_2) = 117 \ / \ 0,025 = 4680 \ кДж/у.$$
 е.
$$Q_{\text{crop}}(\text{CH}_4) = 364 \ / \ 0,005 = 72800 \ кДж/у.$$
 е.
$$Q_{\text{crop}}(\text{C}) = 32800 \ / \ 3 = 10900 \ кДж/у.$$
 е. Самое дешёвое топливо — природный газ.

Система оценивания.

1. 3 уравнения =
$$3 \cdot 0.5$$
 балла = 1.5 балла
3 тепловых эффекта = $3 \cdot 1.5$ балла = 4.5 балла

- ${f 2.}\;a)\;3\;$ балла за расчёт количеств веществ $+\;2\;$ балла за тепловые эффекты $=\;5\;$ баллов
- б) 3 балла за расчёт количеств веществ +2 балла за тепловые эффекты =5 баллов
 - в) 3 балла за расчёт и 1 балл за правильный ответ = 4 балла

Итого 20 баллов