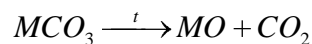


ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

Задача 9-1 (автор А. И. Жиров)

1. При растворении родохрозита в кислоте выделяется газ, масса которого составляет $100 + 25 - 115,4 = 9,6$ (г) или $9,6 : 25 = 38,4$ % от взятой навески, что практически совпадает с потерей массы при прокаливании в инертной атмосфере (в азоте). Следовательно, и при взаимодействии с соляной кислотой и при термическом разложении образуется один и тот же газообразный продукт. Наиболее вероятно, что родохрозит это карбонат или основной карбонат. Карбонаты образованные трехзарядными катионами в природе гидролизуются, а однозарядными – растворимы. Для основного карбоната (или кристаллогидрата) при прокаливании и при действии кислоты потеря массы будет различна. Таким образом, **родохрозит** – это безводный **карбонат, образованный ионом двухзарядного металла**, – MCO_3 . Тогда остаток термического разложения в азоте – оксид двухвалентного металла MO



$$\nu(CO_2) = \frac{m(CO_2)}{M(CO_2)} = \frac{9,6}{44} = 0,218 \text{ моль}$$

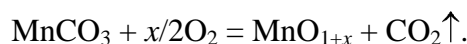
$$\nu(CO_2) = \nu(MCO_3) = 0,218 \text{ моль}$$

$$M(MCO_3) = \frac{m}{\nu} = \frac{25}{0,218} = 114,7 \text{ г/ моль}$$

$$M(M) = M(MCO_3) - M(CO_3^{2-}) = 114,7 - 60 = 54,7 \text{ г/ моль}$$

Такая молярная масса соответствует марганцу. В таком случае **родохрозит** – $MnCO_3$, а продукт термического разложения в азоте – MnO .

Разложение на воздухе приводит к образованию другого по составу оксида. Определим состав оксида, образующегося при термическом разложении родохрозита на воздухе.



Молярная масса MnO_{1+x} будет равна $54,94 + 16 + 16x = 70,94 + 16x$. Потеря массы при разложении на воздухе будет равна: $44 - 16x$. Тогда:

$$(44 - 16x) \quad - \quad 0,3365$$

$$(70,94 + 16x) \quad - \quad 0,6635$$

Откуда $x = 0,33$. Состав оксида – Mn_3O_4 (природный минерал такого состава носит название гаусманнит, в честь Ф. Г. Гаусмана).

Другое решение:

По уравнению реакции

$$\nu(MnCO_3) = \nu(MnO_{1+x}) = \nu(CO_2) = \frac{25}{114,7} = 0,218 \text{ моль}$$

Исходная масса родохрозита $m = 25$ г

Потеря массы за счет CO_2 : $m(\text{CO}_2) = 9,6z$,

Но за счет окисления добавилось $m(\text{O}) = \nu \cdot 16x$

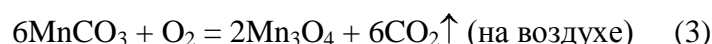
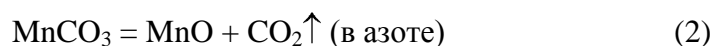
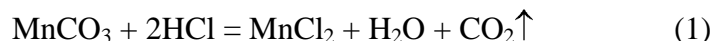
Тогда общая потеря массы при прокаливании на воздухе составит $\Delta m = 9,6 - 0,218 \cdot 16x$

$$0,3365 = \frac{9,6 - 3,48x}{25}$$

$$1,19 = 3,48x$$

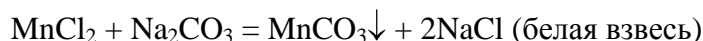
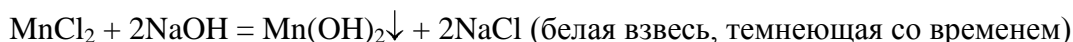
$$x = 0,34$$

2. Уравнения реакций:



3. Реагенты, дающие осадки с ионами Mn^{2+} (во многом сходными с поведением ионов Mg^{2+}) : OH^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (можно осаждают и хлорид ионы, которые присутствуют в растворе, ионами серебра или свинца).

Например:



Твёрдые соединения двухвалентного марганца в основном имеют или бледно-розовую или белую окраску.

4. Из приведённых результатов (см. п. 3) следует, что осаждают карбонат марганца в водном растворе лучше не карбонатом натрия (или калия), а гидрокарбонатом натрия или аммония. Карбонат-ион в растворе значительно гидролизован, поэтому в осадке могут присутствовать аморфные основная соль или гидроксид марганца (II). Уравнение реакции получения синтетического аналога родохрозита:



Система оценивания

- | | |
|--|---------|
| 1. Определение потери массы в % при прокаливании в азоте | 1 балл |
| Установление аниона | 2 балла |
| Установление катиона марганца | 3 балла |
| Установление состава продукта прокалывания на воздухе | 4 балла |

2. Уравнения реакций по 1 баллу	3x1	3 балла
3. Уравнения реакций по 1 баллу	5x1	5 баллов
Указание на бледно-розовую или белую окраску		1 балл
4. Способ получения синтетического родохрозита		1 балл
Итого		20 баллов

Задача 9-2 (автор А. И. Жиров)

1. В холодном растворе массовая доля растворенного нахколита пропорциональна навеске $8/(100 + 8) = 0,074$ или 7,4 %. Следовательно, нахколит не является гидратом. При растворении в горячей воде происходит уменьшение массовой доли раствора до 4,77%, а значит, и массы растворенного вещества. Уменьшение массы может быть вызвано образованием осадка или газовой выделением. Осадки с раствором хлорида кальция дают карбонаты, гидрокарбонаты, сульфиты, гидросульфиты или соли серебра и свинца. В последнем случае, потеря массы была бы гораздо больше. Следовательно, в растворе содержится или гидрокарбонат или гидросульфит какого-то металла, а выделяющийся газ или CO_2 или SO_2 . При разложении гидрокарбонатов и гидросульфитов получают соответствующие карбонаты и сульфиты, которые, по условию задачи должны быть *растворимы*. Этому требованию отвечают соли щелочных металлов.

Представим формулу гидрокарбоната как MHCO_3 .

Тогда при растворении в горячей воде идет реакция



Пусть масса выделившегося газа составила x г, тогда масса раствора $m = 108 - x$ г. Масса растворенного вещества $m(\text{M}_2\text{CO}_3) = m_{\text{(навески)}} - m(\text{CO}_2) - m(\text{H}_2\text{O})$ г.

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18x}{44} = 0.409x$$

$$\omega = \frac{8 - x - 0.409x}{108 - x} = 0.0477$$

$$x = 2.09 \text{ г}$$

Тогда молярная масса гидрокарбоната составит

$$M(\text{MHCO}_3) = \frac{m(\text{NaHCO}_3)}{2\nu(\text{CO}_2)} = \frac{8}{2 \cdot (2.09/44)} = 84.2 \text{ г/моль.}$$

Тогда атомная масса металла равна $M(\text{M}) = 84,2 - 61 = 23,2$ г/моль, что вполне может соответствовать натриевой соли.

Проверим аналогичным образом гидросульфит:

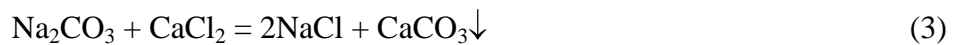
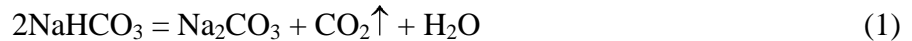


Проведя аналогичные расчеты получим, что $M(\text{MHSO}_3) = 110.3$ г/моль.

$M(\text{M}) = 110.3 - 81 = 29.3$ г/моль – такого металла нет

Таким образом, **нахколит** – гидрокарбонат натрия, **NaHCO₃**. На наличие натрия в составе минерала также указывают и названия сопутствующих минералов: **термонатрит**, **трона**.

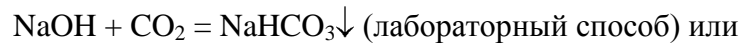
2. Уравнения реакций:



Проверить правильность полученного в п.1 вывода о составе **нахколита** можно рассчитав массу образовавшегося в реакциях 2 и 3 осадка.

$$m(\text{CaCO}_3) = M(\text{CaCO}_3) \cdot \nu(\text{CaCO}_3) = M(\text{CaCO}_3) \cdot 0.5\nu(\text{NaHCO}_3) = \frac{8 \cdot 100 \cdot 0.5}{84.2} = 4.75 \text{ г}$$

3. Реакции получения нахколита:



Из всех веществ в этой реакции (как исходных, так и продуктов) гидрокарбонат натрия в холодной воде обладает минимальной растворимостью.

4. **Трона – смешанный (кислый и средний) карбонат натрия: Na₃H(CO₃)₂·2H₂O**

Термонатрит – моногидрат карбоната натрия (высокотемпературная модификация соды) Na₂CO₃·H₂O. Тенардит – безводный сульфат натрия (Na₂SO₄).

Конечно, **знать** состав этих минералов дано не всем, но логически размышляя, становится ясно, что если они сопутствуют нахкоlitу, то должны иметь в чем-то сходный состав. **Термонатрит** – говорит сам за себя: содержит **натрий** и получается при нагревании (термо): т. е. продукт термического разложения с минимальным количеством воды. Значит, скорее всего карбонат натрия. (Количество кристаллизационной воды не оценивается). Какие еще соединения могут получиться при нагревании гидрокарбоната? Продукт неполного разложения – смешанная соль (средний и кислый карбонат) – **трона**. (количество кристаллизационной воды и соотношение солей не оценивается). Труднее всего угадать состав тенардита.

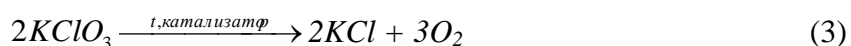
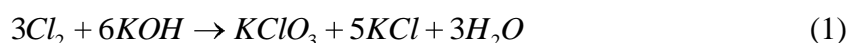
5. Нахколит назван по латинским буквам в формульном составе NaHCO_3 и «лит» – литос (камень).

Система оценивания:

1. Качественный состав нахколита	5 баллов
Количественный состав	4 балла
2. Три уравнения реакции по 2 балла	3·2 = 6 баллов
3. Два уравнения по 1 баллу	2·1 = 2 балла
4. За указание, что во всех этих минералах будет содержаться натрий	1 балл
Формулы, без указания количества кристаллизационной воды (3)	1 балл
5. Расшифровка названия	1 балл
Итого 20 баллов	

Задача 9-3 (автор С. А. Серяков)

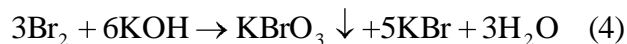
1. По условию речь идет об элементах главных подгрупп, неметаллах. С щелочами могут реагировать простые вещества, образованные элементами VA, VIA и VIIA подгрупп. По описанию свойств продуктов приведенная схема соответствует химическим превращениям галогенов. При взаимодействии простого вещества Э со щелочью образуется малорастворимая кислородсодержащая соль А. Соль А разлагается двумя путями: с катализатором и без. При каталитическом разложении А (реакция 3) образуется только один твердый не содержащий кислорода продукт В. Поскольку А кислородсодержащая соль, то второй продукт при каталитическом разложении вероятнее всего кислород. Значит, разложение без катализатора (реакция 2) идет по механизму диспропорционирования. В полной мере этой схеме отвечает только Э = Cl_2 . Связано это с тем, что фтор не образует устойчивых кислородсодержащих кислот. Броматы не диспропорционируют, а разлагаются с выделением кислорода. При диспропорционировании иодата получают три продукта (см. п. 2б условия)



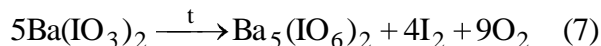
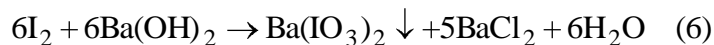
Соль А – малорастворимый в воде хлорат калия KClO_3 , соль С – перхлорат калия KClO_4 , соль В – хлорид калия KCl .

2. Соли С1 и С2 – пербромат и периодат. Э1 – бром (Br₂), Э2 – иод (I₂), Э3 – фтор (F₂).

а. Получение пербромата



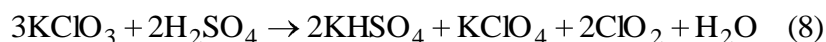
б) Получение ортопериодата



Можно за правильный ответ засчитывать образование метапериодата.

С1 – пербромат калия KBrO₄, С2 – ортопериодат бария Ba₅(IO₆)₂.

3. Хлор (Э) представляет собой желто-зеленый газ, следовательно, продуктами второй реакции могут быть Cl₂O или ClO₂. Последний имеет неспаренный электрон, т. е. проявляет парамагнитные свойства, поэтому вещество D – ClO₂. Взаимодействие соли А с серной кислотой иллюстрирует диспропорционирование по схеме.



4. Для осуществления реакции 1 подойдут гидроксиды щелочных металлов подгруппы калия, хлораты которых малорастворимы в воде: KOH, RbOH, CsOH.

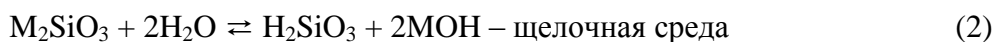
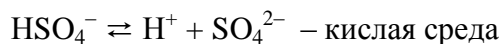
Система оценивания:

1. Вещества Э, А, В, С по 1 баллу	4x1	4 балла
Уравнения реакций 1–3 по 1 баллу	3x1	3 балла
Обоснование		1 балл
2. Вещества Э1, Э2 и Э3, соли С1 и С2 по 1 баллу	5x1 =	5 баллов
Метапериодат принимать за правильное решение		
Уравнения реакций 4–7 по 0.5 балла	4x0.5 =	2 балла
3. Вещество D		1 балл
Обоснование		1 балл
Уравнение реакции 8		1 балл
4. Два примера по 1 баллу	2x1=	2 балла

Итого 20 баллов

Задача 9-4 (автор А. А. Дроздов)

Среди солей, образованных элементами малых периодов, нерастворимые в кислотах осадки с ионами стронция дают только сульфат и силикат. На основании окрашивания лакмуса делаем вывод, что А – гидросульфат щелочного металла $MHSO_4$, а Б – его силикат M_2SiO_3 :



М – литий, натрий или калий.

Элементом Х может быть либо кислород, либо металл М.

Расчеты и для силиката и для гидросульфата показывают, что Х не может быть кислородом:

Для $MHSO_4$: $0.1917 = 4 \cdot 16 / (M + 97)$, отсюда $A_r(M) = 237$ – не подходит.

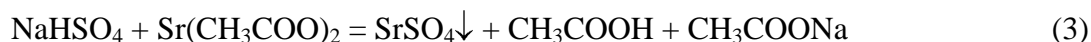
Для M_2SiO_3 : $0.3777 = 3 \cdot 16 / (2M + 76)$, отсюда $A_r(M) = 25.5$ – не подходит.

Значит, общий элемент – щелочной металл:

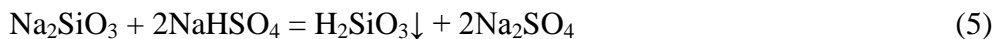
Для $MHSO_4$: $0.1917 = M / (M + 97)$, отсюда $A_r(M) = 23$ – Na.

Для M_2SiO_3 : $0.3777 = 2M / (2M + 76)$, отсюда $A_r(M) = 23$ – Na.

Белые осадки, нерастворимые в кислотах – силикат и сульфат стронция:



При взаимодействии А и Б происходит реакция выпадение осадка Z:

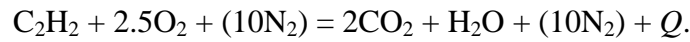
**Система оценивания:**

- | | |
|---|-----------------|
| 1. Вывод о том, что А и Б – $MHSO_4$ и M_2SiO_3 | 4 балла |
| 2. Уравнения реакций 1 и 2 | 2 балла |
| 3. Формулы веществ L, L' и Z | 6 баллов |
| 4. Вывод о том, что Х – М – или Li или Na или K | 1 балл |
| 5. Расчеты для вывода, что М – натрий | 4 балла |
| 6. Уравнения реакций 3–5 | 3 балла |

ИТОГО 20 баллов

Задача 9-5 (автор С. И. Каргов)

1. Уравнение реакции сгорания ацетилен с учётом того, что на 1 моль кислорода в воздухе приходится 4 моля азота:



$$Q = 2 \cdot 393.5 + 241.8 + 227.4 = 1256.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Полученная теплота расходуется на нагревание 2 моль CO_2 , 1 моль H_2O и 10 моль N_2 , общая теплоёмкость которых равна

$$C_p = 2C_p(\text{CO}_2) + C_p(\text{H}_2\text{O}) + 10C_p(\text{N}_2) = 2 \cdot 56 + 47 + 10 \cdot 34 = 499 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Тогда

$$Q = C_p \cdot \Delta T,$$

или

$$1256200 = 499 \cdot \Delta T,$$

откуда $\Delta T = 2517 \text{ K}$.

Температура пламени равна

$$T = 298 + 2517 = 2817 \text{ K}.$$

2. Уравнение реакции сгорания метана с учётом того, что на 1 моль кислорода в воздухе приходится 4 моля азота:



$$Q = 393.5 + 2 \cdot 241.8 - 74.6 = 802.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Полученная теплота расходуется на нагревание 1 моль CO_2 , 2 моль H_2O и 8 моль N_2 , общая теплоёмкость которых равна

$$C_p = C_p(\text{CO}_2) + 2C_p(\text{H}_2\text{O}) + 8C_p(\text{N}_2) = 56 + 2 \cdot 47 + 8 \cdot 34 = 422 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Тогда

$$Q = C_p \cdot \Delta T,$$

или

$$802500 = 422 \cdot \Delta T,$$

откуда $\Delta T = 1902 \text{ K}$.

Тогда температура пламени равна

$$T = 298 + 1902 = 2200 \text{ K}.$$

3. а) Скорость реакции пропорциональна концентрациям реагентов. Поскольку концентрация кислорода в чистом кислороде выше, чем в воздухе, то скорость реакции горения при замене воздуха на кислород увеличится.

б) Если для сжигания газов вместо воздуха использовать чистый кислород, то выделяющаяся в реакции теплота будет расходоваться только на нагревание CO_2 и H_2O (без N_2). Поэтому общая теплоёмкость нагреваемых газов будет ниже, а температура пламени соответственно увеличится.

4. Реальная температура пламени будет меньше расчётной из-за потерь тепла и из-за протекания побочных реакций.

Система оценивания:

1. Уравнение реакции с коэффициентами (с N_2 или без) – 1 балл, расчёт теплового эффекта реакции – 2 балла, расчёт общей теплоёмкости газов – 2 балла, расчёт температуры пламени – 2 балла, всего – **7 баллов**.

2. Уравнение реакции с коэффициентами (с N_2 или без) – 1 балл, расчёт теплового эффекта реакции – 2 балла, расчёт общей теплоёмкости газов – 2 балла, расчёт температуры пламени – 2 балла, всего – **7 баллов**.

3. По 2 балла за каждый правильный ответ с обоснованием, по 0.5 балла – за правильный ответ без обоснования. Всего – **4 балла**.

4. По 1 баллу за каждый правильный ответ с обоснованием, 0.5 балла – за правильный ответ без обоснования. Всего – **2 балла**.

Всего – 20 баллов.