

Десятый класс

Задача 10-1. (автор О.В.Архангельская)

Mg может гореть в простых веществах, например в кислороде, азоте, хлоре, а также в некоторых оксидах. Три газообразных оксида одного и того же элемента, поддерживающих горение, – это оксиды азота. NO₂, NO и N₂O. Задача имеет два решения:

РЕШЕНИЕ 1

- 1) NO₂ ($\omega_N = 14/46=0.3$) NO ($\omega_N = 14/30=0.47$) и N₂O ($\omega_N = 28/44=0.63$) – процентное содержание в оксидах азота увеличивается.
- 2) X – N₂, X₁ – NO₂, X₂ – NO, X₃ – N₂O.

Пусть x – количество моль азота:

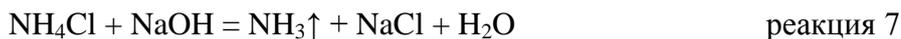


*Вместо реакций 2-4 возможно написание сумм 2-х реакций:

| | | |
|--|--|--|
| $4\text{Mg} + 2\text{NO}_2 = 4\text{MgO} + \text{N}_2$ | $2\text{Mg} + 2\text{NO} = 2\text{MgO} + \text{N}_2$ | $\text{Mg} + \text{N}_2\text{O} = \text{MgO} + \text{N}_2$ |
| $3\text{Mg} + \text{N}_2 = \text{Mg}_3\text{N}_2$ | $3\text{Mg} + \text{N}_2 = \text{Mg}_3\text{N}_2$ | $3\text{Mg} + \text{N}_2 = \text{Mg}_3\text{N}_2$ |



При действии щелочи выделяется NH₃ с резким характерным запахом:



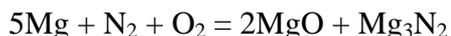
Газ А – аммиак

$$v(\text{NH}_3) = v(\text{NH}_4\text{Cl}) = PV/RT = (101 \cdot 7.36)/(8.314 \cdot 298) = 0.30 \text{ моль}$$

Отсюда $v(\text{Mg}_3\text{N}_2) = 0.15$ моль (реакция 6)

$$0.15 = x + x + 1.5x + 4x \text{ (реакции 1-4),} \quad \text{отсюда } x = 0.15/7.5 = 0.02 \text{ моль}$$

- 3) Газ В – кислород:



реакция 8

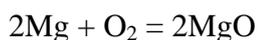
$$4) m(\text{Mg}) = 24(3x + 7x + 7.5x + 16x) = 24 \cdot 33.5x = 24 \cdot 33.5 \cdot 0.02 = 16.08 \text{ грамма.}$$

РЕШЕНИЕ 2

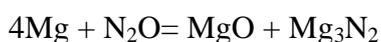
1) N_2O ($\omega_{\text{O}} = 16/44 = \mathbf{0.36}$), NO ($\omega_{\text{O}} = 16/30 = \mathbf{0.53}$) и NO_2 ($\omega_{\text{O}} = 32/46 = \mathbf{0.70}$) – процентное содержание кислорода в оксидах азота увеличивается.

2) $\text{X} - \text{O}_2$, $\text{X}_1 - \text{N}_2\text{O}$, $\text{X}_2 - \text{NO}$, $\text{X}_3 - \text{NO}_2$.

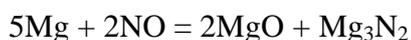
Пусть x – количество моль кислорода:



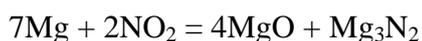
реакция 1



реакция 2*



реакция 3*

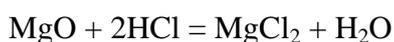


реакция 4*

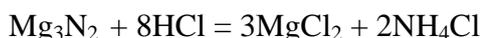


*Вместо реакций 2-4 возможно написание сумм 2-х реакций:

| | | |
|--|--|--|
| $4\text{Mg} + 2\text{NO}_2 = 4\text{MgO} + \text{N}_2$ | $\text{Mg} + \text{N}_2\text{O} = \text{MgO} + \text{N}_2$ | $2\text{Mg} + 2\text{NO} = 2\text{MgO} + \text{N}_2$ |
| $3\text{Mg} + \text{N}_2 = \text{Mg}_3\text{N}_2$ | $3\text{Mg} + \text{N}_2 = \text{Mg}_3\text{N}_2$ | $3\text{Mg} + \text{N}_2 = \text{Mg}_3\text{N}_2$ |



реакция 5



реакция 6

При действии щелочи выделяется NH_3 с резким характерным запахом:



реакция 7

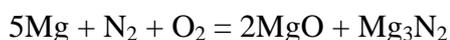
Газ А – аммиак

$$v(\text{NH}_3) = v(\text{NH}_4\text{Cl}) = PV/RT = (101 \cdot 7.36)/(8.314 \cdot 298) = 0.30 \text{ моль}$$

Отсюда $v(\text{Mg}_3\text{N}_2) = 0.15$ моль (реакция 6)

$$0.15 = 2x + 1.5x + 2x = 5.5x \text{ (реакции 2-4),} \quad \text{отсюда } x = 0.15/5.5 = 0.0273 \text{ моль}$$

3) Газ В – азот:



реакция 8

$$4) m(\text{Mg}) = 24(2x + 8x + 7.5x + 14x) = 24 \cdot 31.5x = 24 \cdot 31.5 \cdot 0.0273 = 20.6 \text{ грамма.}$$

Система оценивания.

В случае, если приведены два решения, оценивается одно из двух решений, в котором набрано большее число баллов.

| | |
|--|-------|
| 1. Определение газов А, Х, Х ₁ , Х ₂ и Х ₃ (по 2 б) | 10 б |
| 2. Определение газа В | 0,5 б |
| 3. Расчет массы магния | 1,5 б |
| 4. Уравнение восьми реакции (по 1 б) | 8 б |
| Итого | 20 б |

Задача 10-2. (автор М.Н. Андреев)

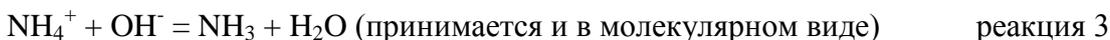
1) Черный цвет имеют, как правило, сульфиды и оксиды переходных металлов. Но поскольку В образуется из Д при прокаливании, то черный осадок Д – сульфид металла, содержащегося в А, а В – оксид этого же металла. Для получения сульфида из А через него необходимо пропустить сероводород (газ – Б). Другие газы (углекислый газ, сернистый газ) дают как правило белые или цветные осадки. Таким образом из раствора А осаждаются сульфиды одно- или двухвалентных металлов общей формулой $M^{+m}S_{m/2}$ (где m-валентность металла). При прокаливании сульфида Д на воздухе образуется оксид металла $M^{+m}O_{m/2}$ и газ Е. Убыль массы: $M(M^{+m}S_{m/2})/M(M^{+m}O_{m/2}) = (M+16m)/(M+8m) = 1,2$.

$M = 32m$, при $m = 2$ $M = 64$, то есть А – соль меди.

Нерастворимый в кислотах осадок белого цвета – это сульфат бария. Значит, соль А содержит сульфат-ион. Горячая щёлочь может выделять только аммиак (Г-NH₃). Итак, соль А содержит Cu, NH₃ и SO₄²⁻. Кроме того, соль должна содержать кристаллизационную воду, которая поглощается сухой щелочью в эксикаторе. Значит А: [Cu(NH₃)₄]SO₄·nH₂O. 7.3 % – это потеря воды: $18n/0.073=246.6n$, что при n=1 соответствует молярной массе моногидрата сульфата тетраамминмеди. Итак, А – [Cu(NH₃)₄]SO₄·H₂O, Б – H₂S, В – CuO, Г – NH₃, Д – CuS, Е – SO₂.



Ж– (NH₄)₂S – сульфид аммония, **З**– (NH₄)₂SO₄ – сульфат аммония.



Система оценивания.

| | |
|---|------|
| 1. Вывод о том, что речь идет о соединениях меди | 2 б |
| 2. Вывод о присутствии в соли аммиака | 1 б |
| 3. Вывод о присутствии в соли сульфат-иона | 1 б |
| 4. Вывод о присутствии в соли кристаллизационной воды | 1 б |
| 5. Определение веществ Б, В, Г, Д и Е (по 1 б) | 5 б |
| 6. Определение вещества А | 1 б |
| 7. Уравнение реакции 1 | 4 б |
| 8. Название веществ Ж и З (по 1 б) | 2 б |
| 9. Уравнения реакций 2, 3 и 4 (по 1 б) | 3 б |
| Итого | 20 б |

Задача 10-3. (авторы Плюснин П.Е., Емельянов В.А.)

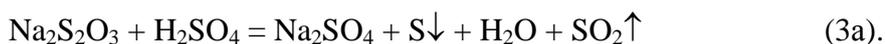
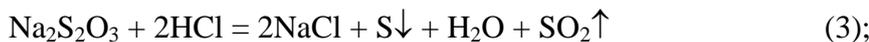
- 1) Возьмем 100 г вещества **X**. В них содержится 29,1 г или $29,1/23 = 1,27$ моль Na, 40,5 г или $40,5/32 = 1,27$ моль S, 30,4 г или $30,4/16 = 1,90$ моль атомов O. Таким образом, мольное соотношение элементов в веществе **X**: Na : S : O = 1,27 : 1,27 : 1,90 = 1 : 1 : 1,5 или 2 : 2 : 3, т.е. его молекулярная формула $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Сейчас это вещество называется тиосульфат или триоксотисульфат натрия, а раньше его называли гипосульфит натрия или серноватистокислый натрий.
- 2) Тиосульфат натрия обычно получают кипячением порошка серы в водном растворе сульфита натрия:
- $$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \quad (1).$$
- Альтернативные способы получения:
- окисление полисульфидов натрия на воздухе:
- $$2\text{Na}_2\text{S}_x + 3\text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2(x-2)\text{S} \quad (1а);$$
- взаимодействие сероводорода с сернистым газом в щелочном растворе или с сульфитом натрия:
- $$2\text{H}_2\text{S} + 4\text{SO}_2 + 6\text{NaOH} = 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} \quad (1б) \text{ или}$$
- $$2\text{NaHS} + 4\text{NaHSO}_3 = 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \quad (1в).$$
- 3) Формула **У** $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Массовое содержание кислорода в нем $100 \cdot 16 \cdot (3+n) / (158+18n) = 51,6$. Решая это уравнение, получаем: $1600n + 4800 = 8152,8 + 928,8n$, откуда $n = 3352,8/671,2 = 5,0$. Таким образом, формула **У** $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, её название – пентагидрат тиосульфата натрия.

4) Молярная масса декагидрата карбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ составляет 286 г/моль, из которых 106 г/моль приходится на безводную соду и 180 г/моль – на воду. Следовательно, в 270 г кристаллической соды содержится $270 \cdot 106 / 286 = 100$ г соды безводной и $270 \cdot 180 / 286 = 170$ г воды. Глицерина по массе требуется столько же, сколько безводной соды, т.е. 100 г, вещества У – в 3 раза больше, т.е. 300 г. Воды требуется в 7 раз больше, чем безводной соды, т.е. 700 г, но 170 г воды уже содержится в кристаллической соде, поэтому ее нужно $700 - 170 = 530$ г.

5) Избыток хлора:



В случае избытка тиосульфата (а так обычно и бывает, поскольку хлор поступает через маску, содержащую весь тиосульфат), кислоты, образующиеся в результате предыдущей реакции, реагируют с тиосульфатом. Реакция сопровождается выделением газообразного оксида серы(IV), который менее ядовит, чем хлор, но также поражает дыхательную систему человека:



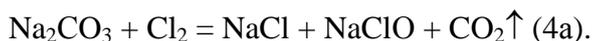
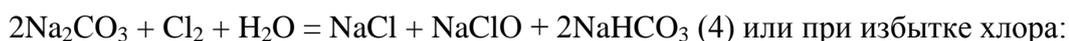
Если просуммировать реакции 2, 3, 3a получится:



При большом избытке тиосульфата возможна и такая реакция:



б) Хлор реагирует и с раствором соды:



Поэтому защиту органов дыхания такая маска Вам на какое-то время обеспечит. Однако, ожоги слизистой оболочки губ и ротовой полости Вы получите, поскольку образующийся в этой реакции гипохлорит натрия – очень сильный окислитель.

7) Щелочной раствор соды препятствует кислотному разложению тиосульфата с выделением SO_2 :



или при избытке хлора:

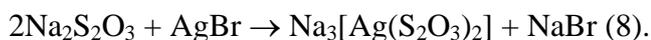
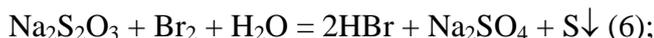


В качестве правильного ответа можно засчитывать и взаимодействие соды с образующимися в реакции тиосульфата с хлором кислотами:



или запись одной из этих реакций в ионном виде.

8) Уравнения реакций:

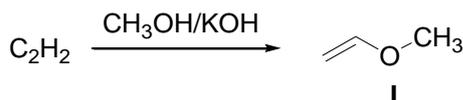


Система оценивания.

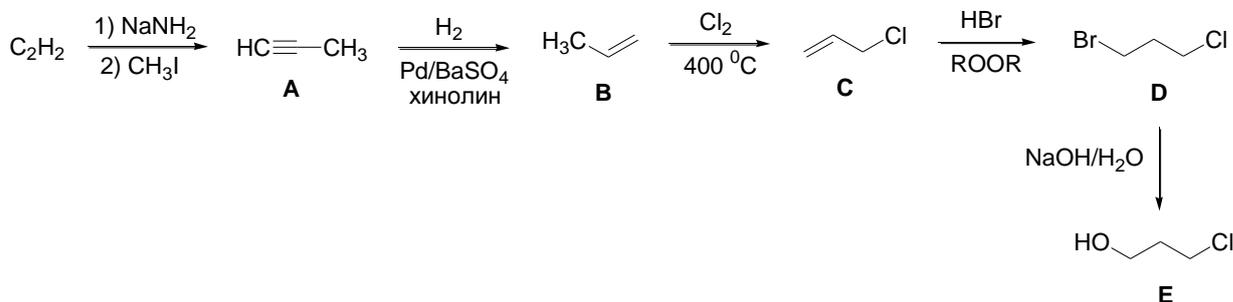
| | |
|---|-------------|
| 1. Молекулярная формула X 2 б, любое верное название 1 б | 3 б |
| 2. Одно из уравнений реакции 1 (1, 1а, 1б, 1в) 1 б, условия реакции 1 б | 2 б |
| 3. Молекулярная формула Y 2 б, название 1 б | 3 б |
| 4. Расчет масс каждого из компонентов (по 1 б) | 3 б |
| 5. Сернистый газ 1 б, уравнение реакции (2) 1 б, любое одно из ур-ний 3 (3, 3а, 3б, 3в) 1 б | 3 б |
| 6. Любое одно из уравнений реакций 4 (4, 4а) 1 б, ожоги 1 б | 2 б |
| 7. Любое одно из уравнений реакций 5 (5, 5а, 5б, 5в) 1 б | 1 б |
| 8. Каждое из уравнений реакций (6-8) (по 1 б) | 3 б |
| Итого | 20 б |

Задача 10-4. (автор Бахтин С.Г.)

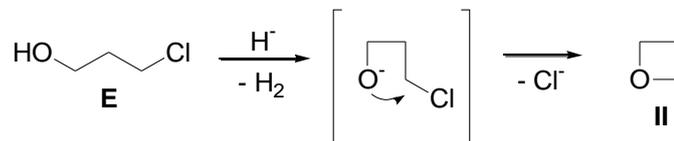
Синтез соединения I:



Синтез соединения II:

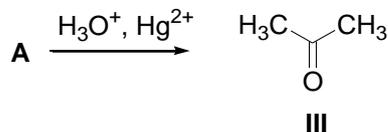


Согласно условию, NaN не проявляет нуклеофильных свойств, т.е. гидрид-ион Н⁻ не замещает атом галогена в E. NaN выполняет функцию основания, отрывая Н⁺ от молекулы E и превращая это вещество в анион, который в результате внутримолекулярной циклизации с выделением Cl⁻ образует II:

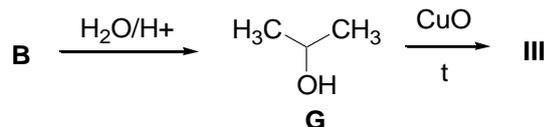


Синтез соединения III.

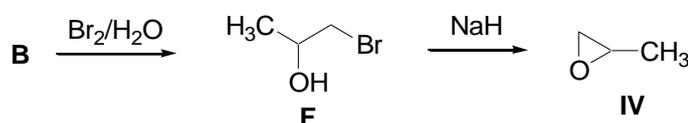
а)



б)

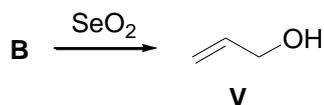


Синтез соединения IV.

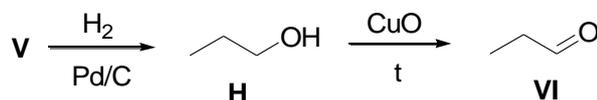


Здесь превращение F → IV протекает аналогично реакции E → II.

Синтез соединения V.



Синтез соединения VI.



Система оценивания.

- | | |
|---|------|
| 1. Структурные формулы соединений I-VI (по 2 б) | 12 б |
| 2. Структурные формулы соединений A-H (по 1 б) | 8 б |

Примечание: если вместо E приведен продукт HO-CH₂-CH₂-CH₂-Br, то за это вещество засчитывать 0,5 балла.

Итого 20 б

Задача 10-5. (автор Ерёмин В. В.)

- 1) Исходное количество газа X:

$$v = \frac{PV}{RT} = \frac{99 \cdot 3.00}{8.314 \cdot 298} = 0.12 \text{ моль.}$$

Общее количество продуктов реакции:

$$v = \frac{PV}{RT} = \frac{386 \cdot 3.00}{8.314 \cdot 773} = 0.18 \text{ моль.}$$

Наиболее вероятные продукты реакции – N_2 и O_2 , тогда **X** – оксид азота. После полного разложения общее количество вещества увеличилось в 1.5 раза. Это соответствует разложению N_2O :



X – N_2O .

2) Начальное давление N_2O при температуре реакции:

$$P_0 = \frac{vRT}{V} = \frac{0.12 \cdot 8.314 \cdot 773}{3.00} = 257 \text{ кПа.}$$

Пусть давление N_2O за счёт разложения уменьшилось на ΔP , тогда парциальные давления газов в смеси равны (давление при постоянном объёме пропорционально количеству вещества):

$$P_{N_2O} = P_0 - \Delta P$$

$$P_{N_2} = \Delta P$$

$$P_{O_2} = \Delta P/2$$

$$\text{Общее давление: } P = P_{N_2O} + P_{N_2} + P_{O_2} = P_0 + \Delta P/2.$$

$$\text{Через 6 минут: } P = 300 \text{ кПа, } \Delta P/2 = 43 \text{ кПа, } P_{N_2O} = 257 - 86 = 171 \text{ кПа.}$$

$$\text{Через 12 минут: } P = 343 \text{ кПа, } \Delta P/2 = 86 \text{ кПа, } P_{N_2O} = 257 - 172 = 85 \text{ кПа.}$$

3) Через 18 минут: $P = 386 \text{ кПа, } P_{N_2O} = 0$.

Добавляя это к результатам п. 2 мы видим, что за равные промежутки времени давление N_2O уменьшается на одну и ту же величину, то есть распадается равное количество вещества. Следовательно, скорость реакции не зависит от давления N_2O , значит реакция имеет 0-й порядок. Скорость реакции равна константе скорости:

$$v = k = -\Delta P_{N_2O} / \Delta t = 86 \text{ кПа} / 6 \text{ мин} = 14.3 \text{ кПа/мин.}$$

В реакциях 0-го порядка распад происходит с постоянной скоростью, поэтому время полураспада равно половине времени полного распада, то есть $t_{1/2} = 18 / 2 = 9$ мин.

- 4) При нагревании на $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ скорость реакции увеличится в $\gamma^2 = 9$ раз, следовательно время окончания реакции при $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ уменьшится в 9 раз по сравнению с $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и составит $18 / 9 = 2$ мин. Время полураспада составит 1 мин.
- а) За 1 минуту распадётся 50% вещества.
- б) За 2 минуты распадётся 100% вещества.

Система оценивания.

| | |
|---|------|
| 1. а) расчет соотн. количеств газов, образовавшихся при разложении X | 2 б |
| б) формула вещества X | 1 б |
| в) уравнение реакции | 1 б |
| 2. По 3 балла за каждый правильный ответ | 6 б |
| 3. 2 балла за правильный порядок, 2 балла за правильное значение константы скорости, 2 балла за правильное значение периода полураспада | 6 б |
| 4. По 2 балла за каждый правильный ответ | 4 б |
| Итого | 20 б |