

Задания первого теоретического тура

Девятый класс

Задача 9-1

Марганец встречается в природе лишь в виде его соединений. Наиболее богатая марганцем руда содержит минералы *пиролюзит*, *манганит* и *браунит*.

1. Напишите формулы этих минералов, если известно, что в состав *пиролюзита* входят два элемента, а общее число электронов в структурной единице соединения равно 41; *манганит* и *браунит* состоят из трёх элементов, причём два из них общие в обоих минералах. Молярная масса *манганита* в 1.0116 раз больше молярной массы *пиролюзита*, а молярная масса *браунита* в 6.9550 раз больше молярной массы *пиролюзита*. В *брауните* марганец содержится в двух степенях окисления, а его массовое содержание – 63.60 %.

Один из широко применяемых методов переработки таких руд – это сернисто-кислотный способ, целью которого является перевод различных нерастворимых в воде форм оксидов и силикатов марганца в растворимый сульфат. Основным реагентом является газообразный отход обжига медно-цинковых сульфидных руд – газ А. При взаимодействии А с пиролюзитом образуется соль марганца Б, в структурной единице которой содержится более 100 электронов (р-ция 1), с течением времени или при нагреве переходящая в сульфат с выделением газа А (р-ция 2). С накоплением соли Б начинает протекать её побочная реакция с пиролюзитом (р-ция 3).

Если в руде содержался манганит, то на первой стадии вместе с описанной выше солью Б образуется ещё одна соль марганца - В (р-ция 4), которая с течением времени на воздухе окисляется до сульфата (р-ция 5).

Другой распространённый вид руд – карбонатные марганцевые руды, содержащие *родохрозит* и манганокальциты. Использование в сернисто-кислотном способе *родохрозита* приводит к образованию соли В без изменения степеней окисления элементов (р-ция 6). В структурной единице *родохрозита* содержится 55 электронов.

2. Запишите уравнения реакций 1 – 6.

Для бедных карбонатных руд, содержащих карбонаты марганца, кальция и железа, существует другой способ химического обогащения, основанный на различной растворимости этих соединений. В основе метода лежит обработка водной суспензии руд диоксидом углерода под давлением.

3. Напишите в общем виде краткое ионное уравнение перехода в раствор карбоната двухвалентного металла в описанных условиях (р-ция 7).

Рассмотрим процесс химического обогащения карбонатной марганцевой руды состава 32.90 % MnCO_3 , 23.00 % FeCO_3 , 28.60 % CaCO_3 по массе. Для обогащения взяли 1.000 кг руды и обработали его в автоклаве 164.400 литрами воды при давлении CO_2 30 атмосфер (автоклав – химический реактор, работающий под давлением). В результате карбонаты кальция и марганца перешли в раствор полностью, а карбонат железа - частично. Не перешли в раствор и остались в виде осадка (шлама) и остальные минералы руды. Полученный в автоклаве раствор отделили от шлама; его масса составила 165.285 кг. На следующем этапе давление в ёмкости с раствором уменьшили до 1 атм. При этом из раствора выпали в осадок большая часть растворённого марганца и некоторая часть железа в виде карбонатов. После фильтрования получили 164.861 кг конечного раствора и осадок карбоната марганца с примесью карбоната железа (концентрат) с массовым содержанием карбоната марганца 96.00 %.

4. Рассчитайте молярные концентрации катионов Mn^{2+} , Ca^{2+} и Fe^{2+} в исходном растворе, приняв его объём равным объёму воды.

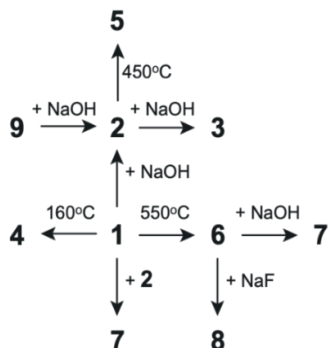
5. Определите массу образовавшегося концентрата и степень извлечения марганца из руды:

$$\eta(\text{MnCO}_3) = \frac{m(\text{карбоната марганца в концентрате})}{m(\text{карбоната марганца в руде})}.$$

Задача 9-2

Соединения химического элемента X находят широкое применение в промышленности и в быту. В таблице приведены обозначения 10 веществ и содержание X в них.

		$\omega(\text{X}) \%$
1	MSP	25.82
2	DSP	21.82
3	TSP	18.89
4	DSPP	27.91
5	TSPP	23.30
6	STMP	30.38
7	STPP	25.26
8	SMFP	21.52
9	DAP	23.46
10	APP	31.93



Дополнительно известно, что все вещества содержат кислород и элемент **X** в высшей степени окисления.

- Определите формулы веществ **1 – 10**, запишите уравнения девяти реакций, изображенных на схеме.
- Расшифруйте принятые обозначения.
- Напишите уравнения реакций, протекающих при:
 - длительном хранении раствора **3** на воздухе,
 - нагревании **1** с избытком карбоната натрия
- Какое применение находят **1 – 10**? Выберите по 2 в каждую категорию: пищевая добавка, бытовая химия, удобрение.

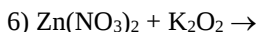
Задача 9-3

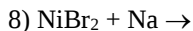
Протекание химических реакций зависит от условий, в том числе от растворителя. Например, в жидком аммиаке ($T_{\text{пл}} = -77.7^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип}} = -33.5^\circ\text{C}$) многие химические реакции приводят к принципиально другим продуктам, по сравнению с теми же реакциями в воде. Так, если при смешивании водных растворов хлорида калия и нитрата серебра выпадает нерастворимый в воде хлорид серебра, то в жидком аммиаке реакция идет в обратном направлении, так как в нем нерастворим уже хлорид калия:

В воде: $\text{KCl} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCl}\downarrow + \text{KNO}_3$

В жидком аммиаке: $\text{AgCl} + \text{KNO}_3 = \text{KCl}\downarrow + \text{AgNO}_3$

Ниже написаны исходные вещества восьми реакций.





Дополнительная информация:

В реакциях 4 и 8 сначала металлы растворяют в растворителе (вода или жидкий аммиак) а затем добавляют раствор второго компонента реакции, а в реакциях 5 и 7 компактный металл добавляют к раствору реагента;

В жидком аммиаке активные металлы растворяются с образованием катионов и сольватированных электронов;

В реакции 1 в жидком аммиаке образуется молекулярное соединение;

В реакции 3 в жидком аммиаке происходит диспропорционирование;

В реакции 4 в жидком аммиаке образуется 2 соли, анион одной из них имеет цис-конфигурацию.

Вопросы:

Напишите уравнения реакций 1) – 8) в воде и в жидком аммиаке. Учтите, что проведение реакций в жидком аммиаке предполагает отсутствие воздуха и влаги; как правило, эти реакции идут в запаянных ампулах или специальных изолированных сосудах.

Твердый продукт реакции 8) в жидком аммиаке может катализировать протекание побочных процессов. Проиллюстрируйте их двумя реакциями.

Приведите свой пример двух неорганических реакций, дающих разные продукты в разных растворителях – в воде и в любом другом.

Задача 9-4

Если пропускать сероводород через охлажденный водный раствор сернистого газа, то образуется смесь неустойчивых соединений, получившая название «жидкость Ваккенродера». В задаче рассматриваются некоторые из таких соединений и их более устойчивые производные.

Соль **A** широко используется в аналитической химии. Вещество **A** хорошо растворимо, так при 0 °С, растворяется 50 г безводной соли в 100 г воды. При реакции раствора **A** с хлором в щелочной среде (*р-ция 1*) образуется раствор, из которого можно выделить соль **B**, которая при прокаливании теряет 56 % массы. Вещества **C** и **D** образуются при хлорировании серы (*р-ции 2 и 3*).

Для синтеза **L** в 100 мл воды растворили 100 г коммерчески доступной соли **A** и охладили до 0 °С, затем к охлажденному раствору добавляли при охлаждении и перемешивании примерно 50 г порошка иода (*р-ция 4*). Затем добавили 100 мл

насыщенного раствора ацетата калия, перемешали и добавили 800 мл этанола, при этом выпал осадок **L**, который отделили фильтрованием. Для очистки **L** его полностью растворили в 60 мл воды при 70 °С, а при охлаждении до 0 °С выпал осадок **L**, который отделили, промыли этанолом и высушили над P₂O₅, получили чистый **L** массой 50 г (выход 82 %).

Для синтеза **M** приготовили насыщенный при 0 °С раствор из 150 г коммерчески доступной соли **A** и 135 мл воды, затем добавляли по каплям при интенсивном перемешивании и охлаждении в ледяной бане 122 мл 30 %-ного раствора перекиси водорода ($\rho = 1.123$ г/мл) (*р-ция 5*). В течение 2-х часов из холодного раствора кристаллизуется примерно 86 г **B**. После добавления 250 мл этанола к раствору выделяется оставшаяся в растворе соль **B** (~12 г) и небольшое количество **M**. Затем к фильтрату добавляют ещё 200 мл этанола и при низкой температуре кристаллизуется 62 г **M** с выходом (86 %).

Вещества **N** и **O** получают по схожей схеме: к охлажденному до –15°С раствору **C** или **D** в CCl₄ одновременно приливают раствор **A** и соляную кислоту (*р-ции 6 и 7*), затем водный раствор упаривают в вакууме, отделяют хлорид натрия, а после к фильтрату добавляют спиртовой раствор КОН.

Из 27 г **C** и 100 г **A** может быть получено 11 г **N** с выходом 15 %

Из 52 г **D** и 250 г **A** может быть получено 46 г **O** с выходом 25 %

Для анализа состава **L**, **N** и **O** можно использовать реакцию с раствором цианида калия. **M** реагирует с цианидом калия только при высокой температуре, **A** только в присутствии катионов меди, а **L**, **N** и **O** реагируют при комнатной температуре с образованием анионов **A**, **B** и роданид-ионов. Концентрации чистых анализируемых солей и концентрация образовавшегося роданид-иона соотносятся как 1:1, 1:2 и 1:3 (порядок не соответствует порядку солей в предыдущем предложении).

Вопросы:

Определите вещества **A – D**, **L**, **M**, **N**, **O**, подтвердите расчетами. В синтезах вещества берутся в близких к стехиометрическим соотношениях. **A**, **B** и **O** – кристаллогидраты. **При расчетах обратите внимание, что массы навесок даны с низкой точностью!**

Запишите реакции 1 – 7, реакцию **N** с цианидом калия (*р-ция 8*) и реакцию **A** с раствором серной кислоты (*р-ция 9*).

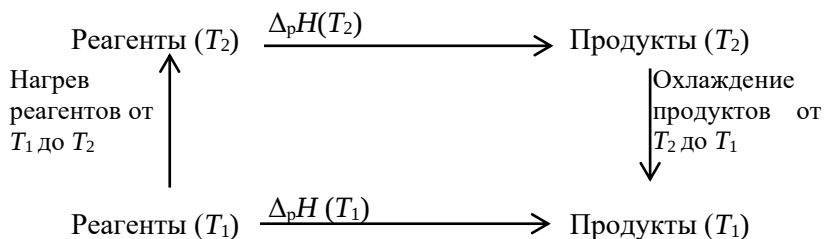
Изобразите строение анионов соли **M** и **N**.

С помощью какой качественной реакции можно обнаружить роданид-ион? Запишите реакцию.

Задача 9-5

Закон Кирхгофа

Энтальпии реакций могут измеряться в широчайшем температурном интервале, и сопоставление данных, полученных различными исследовательскими группами, требует их пересчёта к единой температуре, поскольку энтальпии реакций зависят от температуры. Для расчёта энтальпии процесса при некоторой температуре T_1 можно использовать подход, предложенный Кирхгофом и основанный на следующем термохимическом цикле:



Как следует из схемы, для получения искомой величины необходимо знать энтальпию процесса при некоторой другой температуре (T_2), а также изменение энтальпии при нагревании/охлаждении участников реакции, которое рассчитывается с использованием теплоёмкостей продуктов и реагентов.

Полезная информация: уравнение зависимости энтальпии вещества от температуры в случае постоянной теплоёмкости (C_p) имеет вид $H(T_2) = H(T_1) + C_p \cdot (T_2 - T_1)$.

1. Пиролиз метана приводит к образованию ацетилена и водорода. Эту реакцию проводят при 1500 °С. Известны энтальпии сгорания $\Delta_{\text{сгор}} H$ участников реакции при 25 °С, а также их средние теплоёмкости C_p в указанном температурном интервале:

Соединение	CH ₄ (г)	C ₂ H ₂ (г)	H ₂ (г)
$\Delta_{\text{сгор}} H (25\text{ °С}), \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	-890.7	-1299.5	-285.8
$C_p, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	60.0	55.0	30.1

Запишите уравнение реакции пиролиза метана и рассчитайте её энтальпию при 25 °С и 1500 °С.

2. В некоторых случаях влияние температуры на энтальпию реакции невелико. Это, например, характерно для реакции димеризации диоксида азота. Известны энтальпии образования и теплоёмкости диоксида азота и тетраоксида диазота:

Соединение	NO ₂ (г)	N ₂ O ₄ (г)
$\Delta_{\text{обр}}H$ (100 °С), кДж·моль ⁻¹	32.6	9.0
C_p , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	40.0	92.0

Рассчитайте, в каком диапазоне температур энтальпия реакции димеризации диоксида азота отличается от значения при 100 °С не более чем на 2 %.

3. Энтальпия диссоциации связи в молекуле брома, определённая по спектроскопическим данным, составляет 190 кДж·моль⁻¹ при температуре 298 К. При исследовании диссоциации паров брома были получены следующие значения энтальпии диссоциации связи в молекуле брома: в первом эксперименте 194 кДж·моль⁻¹ при температуре 920 К, а во втором эксперименте 188 кДж·моль⁻¹ при температуре 1250 К.

Результат какого эксперимента находится в согласии с данными спектроскопических измерений? Ответ подтвердите расчётом. Каким должно быть верное значение энтальпии диссоциации связи при температуре эксперимента в неудачном опыте? Теплоёмкости молекулярного и атомарного брома в газовой фазе равны 38.0 и 22.0 Дж·моль⁻¹ К⁻¹ соответственно.

4. Для реакции полимеризации этилена $n\text{C}_2\text{H}_4(\text{г}) \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_4)_n(\text{кр})$ известны теплоёмкости этилена ($C_p = 42.9 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) и полиэтилена ($c = 0.85 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$). Как будет меняться энтальпия реакции при повышении температуры – уменьшаться или увеличиваться? Ответ подтвердите расчётом.