

9 класс

Задача 1. Ионная

1. Исходя из выпадения белого осадка при взаимодействии раствора соли A_1 с хлоридом бария можно предположить, что эта соль является сульфатом. Исходя из этого, эквивалентная масса металла в соли A_1 составит:

$$48,03 / (1 - 0,3982) - 48,03 = 31,78 \text{ г/моль}$$

При валентности равной 2 атомный вес металла составит 63,56 г/моль, что вместе с синим цветом раствора хорошо соответствует двухвалентной меди. Значит, A_1 – это сульфат меди(II), $CuSO_4$.

Нитрат серебра является качественным реагентом на галогенид ионы, а слегка желтоватый цвет осадка говорит о том, что соль A_2 является бромидом. Тогда эквивалентная масса металла в соли A_2 составит:

$$79,90 / (1 - 0,2686) - 79,90 = 29,34 \text{ г/моль}$$

При валентности равной 2 атомный вес металла составит 58,68 г/моль, что с зеленым цветом исходного раствора соответствует двухвалентному никелю. Значит, A_2 – это бромид никеля(II), $NiBr_2$.

Образование ярко-желтого осадка с нитратом свинца говорит о том, что A_3 является йодидом. Тогда эквивалентная масса металла в соли A_3 составит:

$$126,90 / (1 - 0,2048) - 126,90 = 32,68 \text{ г/моль}$$

При валентности равной 2 атомный вес металла составит 65,36 г/моль, что с отсутствием окраски раствора соответствует цинку. Значит, A_3 – это йодид цинка(II), ZnI_2 .

В условии задачи сказано, что в составе соединений A_1 и A_4 присутствует один и тот же анион, значит A_4 так же является сульфатом, как и A_1 . Тогда эквивалентная масса металла в соли A_4 составит:

$$48,03 / (1 - 0,3676) - 48,03 = 27,92 \text{ г/моль}$$

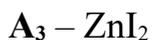
При валентности равной 2 атомный вес металла составит 55,84 г/моль, что вместе с зеленоватым цветом раствора и образованием черного осадка при взаимодействии с сульфидом натрия хорошо соответствует двухвалентному железу. Значит, A_4 – это сульфат железа(II), $FeSO_4$.

Розовый цвет исходного раствора, образование розового осадка при взаимодействии со фторидом калия, а также тот факт, что все предыдущие соли являются солями 3d-металлов позволяют сделать предположение, что A_5 является некоторой солью кобальта. Тогда на кислотный остаток в ней приходится:

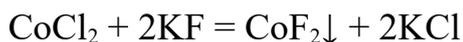
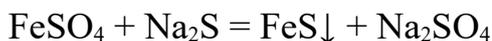
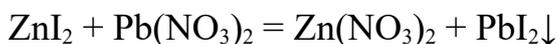
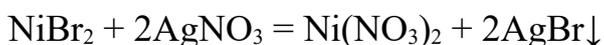
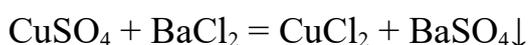
$$58,93 / 0,4539 - 58,93 = 70,90 \text{ г/моль}$$

Данная масса соответствует двум атомам хлора. Значит, A_5 – это хлорид кобальта(II), $CoCl_2$.

Таким образом, соли A_1 – A_5 :



Уравнения реакций:



2. Слегка розоватый исходный раствор и образование с гидроксидом натрия белого осадка, быстро бурящего на воздухе, являются признаком марганца(II). Тогда на кислотный остаток приходится (из расчета на один атом марганца):

$$54,94 / 0,3070 - 54,94 = 124,02 \text{ г/моль}$$

Данная масса хорошо соответствует двум нитрат-анионам, следовательно, A_6 – это нитрат марганца(II), $Mn(NO_3)_2$.

Грязно-желтый раствор и протекание ОВР с йодидом калия сильно намекают на то, что A_7 является солью трехвалентного железа. Тогда на кислотный остаток приходится (из расчета на один атом железа):

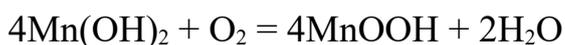
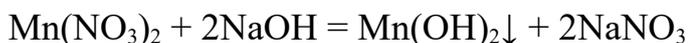
$$55,84 / 0,3443 - 55,84 = 106,34 \text{ г/моль}$$

Данная масса хорошо соответствует трем атомам хлора, следовательно, A_7 – это хлорид железа(III), $FeCl_3$.

Таким образом, соли A_6 и A_7 :



Уравнения реакций:





3. Исходя из условия задачи можно сделать вывод, что соли A_8 и A_9 являются солями слабых оснований, о чем свидетельствует образование осадков при сливании с раствором карбоната натрия. Из описания взаимодействия образовавшихся осадков с соляной кислотой можно сделать вывод, что осадок от реакции соли A_8 с карбонатом натрия является гидрокарбонатом, а в случае A_9 – гидроксидом. Образование осадков гидрокарбонатов при взаимодействии с карбонатом характерно для двухвалентных металлов, а гидроксидов – для трехвалентных.

Т.к. осадок в случае A_9 является гидроксидом, то можно найти эквивалентную массу металла в его составе:

$$17,01 / (1 - 0,3459) - 17,01 = 9,00 \text{ г/моль}$$

С учетом того, что металл должен быть трехвалентным, получается атомный вес металла 27,00 г/моль, что хорошо соответствует алюминию. Далее можно найти эквивалентную массу аниона в составе соли A_9 :

$$9,00 / 0,1577 - 9,00 = 48,07 \text{ г/моль}$$

Такая масса хорошо соответствует двухзарядному аниону – сульфату (вариант с гидрофосфатом численно подходит, но соль алюминия с ним не даст водный раствор из-за побочных процессов). Значит, соль A_9 – сульфат алюминия, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

В случае с A_8 несколько сложнее, поскольку гидрокарбонаты могут иметь различный состав (по соотношению карбонат : гидроксид), однако часто формулу гидрокарбоната двухзарядного катиона пишут в виде $(\text{MOH})_2\text{CO}_3$. В таком случае атомная масса металла будет равна:

$$(17,01 + 60,01/2) / (1 - 0,5817) - (17,01 + 60,01/2) = 65,38 \text{ г/моль}$$

Что хорошо соответствует цинку. Теперь можно найти массу кислотного остатка в соли A_8 , приходящегося на один ион металла:

$$65,38 / 0,4797 - 65,38 = 70,91 \text{ г/моль}$$

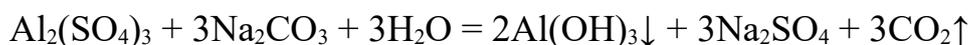
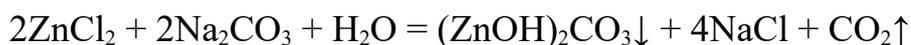
Найденная величина соответствует двум атомам хлора. С учетом отсутствия окраски и соответствия численным значениям в задаче, получается, что соль A_8 – это хлорид цинка(II), ZnCl_2 .

Таким образом, соли A_8 и A_9 :





Уравнения реакций образования осадков:



Система оценивания:

1. Ответ на первый вопрос – **10 баллов** (по **2 балла** за формулы солей A_1 – A_5 , подтвержденные расчетами и уравнениями реакций, если нет расчета – по **1 баллу** за правильную формулу, если правильно определен катион или анион соли и есть обоснование – **1 балл**).

2. Ответ на второй вопрос – **7 баллов** (по **1,5 балла** за формулы солей A_6 и A_7 , подтвержденные расчетами, если нет расчета – по **1 баллу** за правильную формулу; по **1 баллу** за уравнение процесса (4 уравнения) с правильными коэффициентами, в качестве правильного варианта может быть засчитано и окисление марганца(II) до диоксида марганца, а также растворение йода в йодиде калия).

3. Ответ на третий вопрос – **8 баллов** (по **1,5 балла** за формулы солей A_8 и A_9 и за формулы образующихся осадков, по **1 баллу** за реакцию образования осадка).

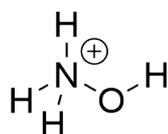
ИТОГО: 25 баллов.

Задача 2. Электролизная

1. Согласно уравнению полуреакции, A содержит 1 атом азота, 3 атома водорода и 1 атом кислорода, при этом заряд A равен нулю. Эмпирическая формула A – NH_3O . Это **гидроксиламин**, его формулу традиционно записывают в виде **NH_2OH** .

2. Полуреакция представляет собой процесс восстановления, который протекает всегда **на катоде**.

3. Гидроксиламин является основанием, как и, например, аммиак. Значит, $NH_2OH \cdot HCl$ представляет собой соль катиона гидроксиламмония $NH_3OH^+Cl^-$, состоящую из хлорид-ионов и катионов, имеющих следующую структуру:



Оценивается только структура катиона и указание на то, что вещество содержит хлорид-ионы.

4. Можно провести расчет по готовому закону Фарадея. Однако он не приведен в условии, поэтому проведем расчет поэтапно, исходя из того, что заряд 1 моль электронов равен постоянной Фарадея $F = 96485$ Кл/моль.

$$n(\text{NH}_3\text{OHCl}) = m / M = 10 / 69,49 = 0,1439 \text{ моль}$$

$$n(e^-) = 6n(\text{NH}_3\text{OHCl}) = 0,8634 \text{ моль}$$

$$q = 0,8634 \cdot 96485 = 83308 \text{ Кл}$$

$$t = q / I = 3471 \text{ с} = 57,9 \text{ мин} = 0,964 \text{ ч}$$

Ответ принимается в любых единицах измерения.

5. Запишем полуреакцию образования ионов аммония из нитрат-ионов, учитывая закон сохранения массы и заряда.



Необходимо найти, какая доля тока (то есть доля числа электронов), пошла на полуреакцию получения гидроксилamina, а какая – на получение ионов аммония. Пусть в полученной смеси a моль NH_4Cl . Тогда:

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,49a \text{ г}$$

$$m_{\text{смеси}} = 53,49a / 0,08 = 668,625a \text{ г}$$

$$m(\text{NH}_3\text{OHCl}) = 668,625a \cdot 0,92 = 615,135a \text{ г}$$

$$n(\text{NH}_3\text{OHCl}) = 615,135a / 69,49 = 8,852a \text{ моль}$$

Значит, на образование аммония пошло

$$n_1(e^-) = 8a \text{ моль электронов;}$$

а на образование ионов гидроксилamмония:

$$n_2(e^-) = 6 \cdot 8,852a = 53,11a \text{ моль электронов;}$$

С учетом того, что 10% тока теряется, получается:

$$0,9n_{\text{общ}}(e^-) = 8a + 53,11a = 61,11a$$

$$n_{\text{общ}}(e^-) = 61,11a / 0,9 = 67,90a \text{ моль электронов.}$$

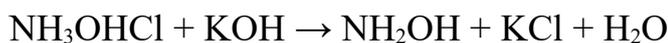
Значит, доля тока, пошедшая на образование А:

$$53,11a / 67,90a = 0,782 = 78,2\%$$

А на образование катионов аммония:

$$8a / 67,90a = 0,118 = 11,8\%.$$

6. Гидроксилamin из соли гидроксилamмония можно получить по аналогии с получением аммиака из солей аммония – действием сильного основания:



7. Реакции с ионами железа демонстрируют окислительно-восстановительную двойственность гидроксилamina: в реакциях он может выступать как окислителем (превращаясь в азот в с.о. -3), так и восстановителем.

Коричневый осадок, содержащий железо, и выпадающий в щелочной среде – это $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (более адекватно записываемый как $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Значит, в этой реакции гидроксилamin выступил окислителем:



Принимается также реакция с любой солью железа(II) в молекулярном виде.

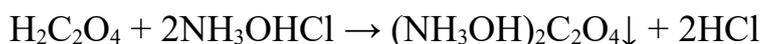
Газ с молярной массой $1,52 \cdot 29 = 44$ г/моль, образующийся из гидроксилamina – это N_2O . Значит, в реакции с железом(III) в кислой среде он выступает восстановителем.



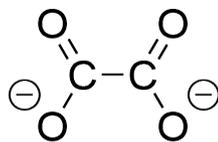
Из массового состава **В** рассчитаем соотношение С:О:

$$n(\text{C}):n(\text{O}) = \frac{15,39}{12,01} : \frac{61,50}{16} = 1:3$$

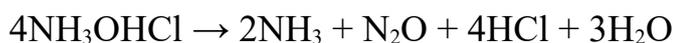
На фрагмент « CO_3 » приходится молярная масса $12,01/0,1539 = 78$ г/моль, то есть за вычетом 60 г/моль, соответствующим « CO_3 », остается 18 г/моль, что дает оставшийся фрагмент « NH_4 ». Эмпирическая формула **В** – NH_4CO_3 , однако такой соли не существует. Однако если формулу удвоить ($\text{N}_2\text{H}_8\text{C}_2\text{O}_6$) и выделить катионы гидроксилammония, то получится формула **оксалата гидроксилammония**: $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{C}_2\text{O}_4$. Значит, исходная кислота – щавелевая, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.



Структура оксалат-иона:



Наконец, реакция разложения при нагревании:



Система оценивания:

1. Формула и название **А** – по **1 баллу**. Всего – **2 балла**.

Формула в виде NH_3O без указания формулы NH_2OH – **0,5 балла** вместо 1.

2. Указание на катод – **1 балл**.

3. Указание на хлорид-ионы – **1 балл**. Верная структура катиона гидроксиламмония – **1 балл**. Всего – **2 балла**.

Структура катиона с (+) не у того атома или вообще без заряда – **0,5 балла** вместо 1.

4. Верный расчет времени – **3 балла**.

Ответ без приведенного решения и расчета – **0 баллов**.

Верный ответ, полученный иным способом (например, если участник вспомнил формулу Фарадея и рассчитал по ней) – **полный балл**.

5. Доли тока, пошедшие на аммоний и гидроксиламмоний – **по 3 балла**.
Всего – **6 баллов**.

Ответ без приведенного решения и расчета – **0 баллов**.

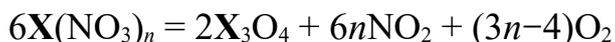
6. Уравнение реакции (с любым основанием, например щелочами или аммиаком) – **2 балла**.

7. Уравнения 4 реакций – **по 1 баллу**. Формула **В** – **2 балла**. Название **В** – **1 балл**. Структура оксалат-иона – **2 балла**. Всего – **9 баллов**.

ИТОГО: 25 баллов.

Задача 3. Зубодробительная

1. Начать решение задачи нужно с определения веществ X_4 и X_5 . X_4 – нитрат, т.к. образуется в реакции с азотной кислотой. Тогда X_5 – какой-то оксид элемента X . Дальнейшее описание реакции X_5 с азотной кислотой (а именно образование двух X -содержащих продуктов) говорит о том, что это смешанный оксид. Попробуем определить X , предположив, что X_5 имеет состав X_3O_4 . Запишем уравнение реакции 5 в общем виде:



Потеря массы составила 31,0%. Тогда:

$$\frac{M(X_3O_4)}{M(X(NO_3)_n)} = 1 - 0,31$$

Обозначим массу элемента X за x , тогда:

$$\frac{6x + 16 \cdot 8}{6x + 372n} = 0,69$$

Отсюда $x = 138n - 68,84$. Перебирая степень окисления X в нитрате (n), получим x . При $n = 2$ $x = 207,2$, что соответствует свинцу. Следовательно, X – **Pb**, X_4 – **Pb(NO₃)₂**, X_5 – **Pb₃O₄**, X_6 – **PbO₂**. Газ Γ вызывает помутнение известковой воды, при этом вступает в ОВР с PbO_2 , значит Γ – **SO₂**, X_3 – **PbSO₄**. Возвраща-

ясь к первому абзацу: в результате реакций 1 и 2 образуются Pb и SO₂, причём в случае второй реакции количество сернистого газа в два раза больше. Это даёт понять, что X₂ – PbS, X₁ – PbO.

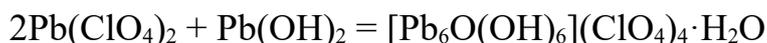
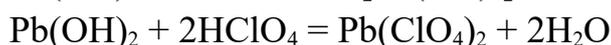
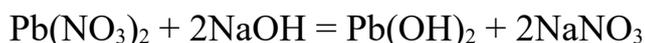
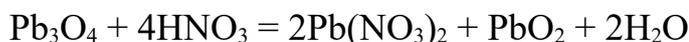
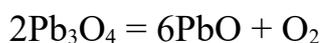
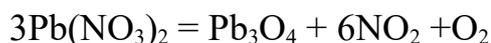
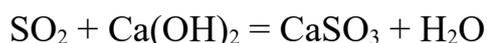
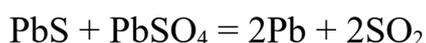
В последнем абзаце описываются амфотерные свойства свинца, значит, X₇ – Pb(OH)₂, растворяющийся в избытке щёлочи с образованием X₈ – Na[Pb(OH)₃].

Судя по описанию строения X₉, его катион имеет состав [Pb₆O(OH)₆]⁴⁺. Зная, что массовая доля свинца в соединении равна 69,96%, можно рассчитать M(X₉) = 207,2·6:0,6996 = 1777 г/моль. Вычтем из этого значения массу катиона, а также массу четырёх перхлорат-ионов:

$$1777 - 207,2 \cdot 6 - 16 - 17 \cdot 6 - 99,5 \cdot 4 = 18 \text{ г/моль}$$

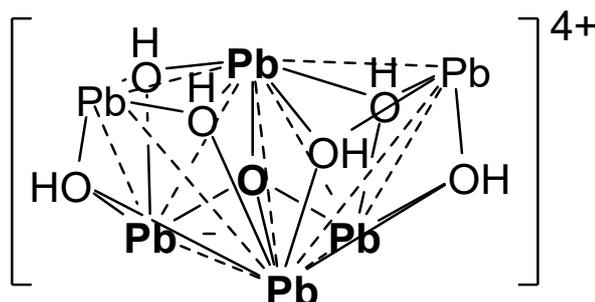
Значит, вещество X₉ – [Pb₆O(OH)₆](ClO₄)₄·H₂O.

2. Уравнения реакций:



3. В анионе [Pb(OH)₃]⁻ у свинца три заместителя и одна неподелённая электронная пара (тип AX₃E по методу Гиллеспи), следовательно он имеет пирамидальную геометрию.

4. Структура катиона:



Система оценивания:

1. Вещества X₁-X₉ оцениваются по **1 баллу**. Расчёт X₄ и X₅ – **2 балла**, расчёт состава X₉ – **2 балла**. Всего – **13 баллов**.

2. Реакции 1-12 оцениваются по **0,75 баллов**. Реакции без коэффициентов **не оцениваются**. Всего – **9 баллов**.

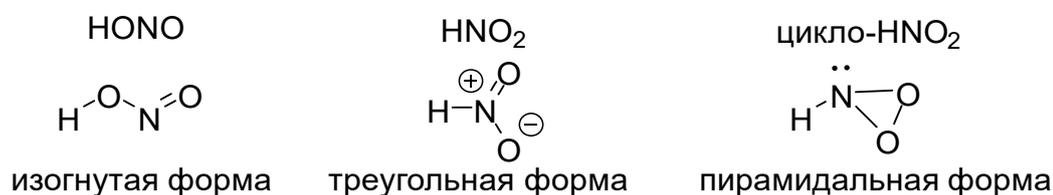
3. Структура аниона X₈ оценивается в **1 балл**.

4. Структура аниона X₉ оценивается в **2 балла**.

ИТОГО: 25 баллов.

Задача 4. Атмосферная

1. Структурные формулы и форма частиц:



2. Будем «собирать» необходимые реакции как арифметическую сумму или разность имеющихся термодимических уравнений, а также реакции распада молекулы водорода: (7) $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$, $E_{\text{св}} = 436$ кДж/моль.

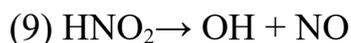
Реакция



получается арифметически из имеющихся реакций как – (1) + (4) + (6) – (7), в чем можно убедиться почленным сложением реакций (при этом вычитание означает перестановку продуктов и реагентов) и сокращений. Значит:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_8 &= -\Delta_r H_1 + \Delta_r H_4 + \Delta_r H_6 - E_{\text{св}} = \\ &= 327,8 + 498,8 - 183,9 - 436 = +\mathbf{206,7} \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Аналогично, реакцию



можно получить как – (3) – (2) – (7) + (4). Значит:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_9 &= -\Delta_r H_3 - \Delta_r H_2 - E_{\text{св}} + \Delta_r H_4 = \\ &= -89,1 + 201,9 - 436 + 498,8 = +\mathbf{175,6} \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Реакция



является просто разностью (5) – (8):

$$\Delta_r H_{10} = \Delta_r H_5 - \Delta_r H_8 = 205,8 - 206,7 = -0,9 \text{ кДж/моль.}$$

Наконец, реакция



является просто разностью (5) – (9):

$$\Delta_r H_{11} = \Delta_r H_5 - \Delta_r H_9 = 205,8 - 175,6 = +30,2 \text{ кДж/моль.}$$

Видно, что HNO_2 менее стабилен, чем *транс*-HONO, а *транс*-HONO менее стабилен, чем *цис*-HONO. Значит, **наиболее стабилен *цис*-HONO**.

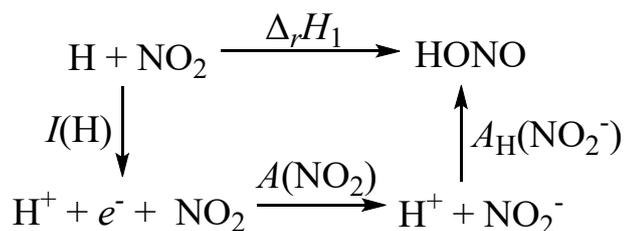
3. Для разрыва 1 моль молекул требуется 205800 Дж энергии. Значит, для разрыва 1 молекулы необходимо:

$$E_1 = 205800 / 6,02 \cdot 10^{23} = 3,419 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.}$$

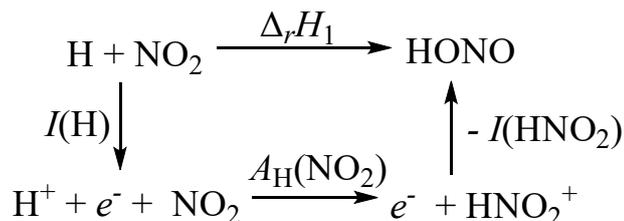
Найдем длину волны, соответствующую данной энергии:

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^8}{3,419 \cdot 10^{-19}} = 5,81 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 581 \text{ нм}$$

4. Составим термохимические циклы с участием требуемых параметров:



и



Из данных циклов получаем два альтернативных выражения:

$$\Delta_r H_1 = I(\text{H}) + A(\text{NO}_2) + A_{\text{H}}(\text{NO}_2^-)$$

$$\Delta_r H_1 = I(\text{H}) + A_{\text{H}}(\text{NO}_2) - I(\text{HNO}_2).$$

Система оценивания:

1. Структурные формулы 3 изомеров – по **1 баллу**, верная геометрия – по **1 баллу**. Всего – **6 баллов**.

2. Энтальпии 4 реакций – по **2 балла**. Вывод о самом стабильном изомере – **2 балла**. Всего – **10 баллов**.

Ответ без расчета – **0 баллов**. Ошибка в единице измерения – **половина** от максимального балла. Верное выражение при неверном ответе – **половина** от максимального балла.

3. Расчет длины волны – **3 балла**. Ошибка в 1000 раз из-за отсутствия перевода в Дж из кДж – **1,5 балла**. Отсутствие или ошибка в единицах измерениях – **половина** от полагающихся баллов. Верное выражение без численного ответа – **0 баллов**.

4. 2 выражения – по **3 балла**. Всего – **6 баллов**.

ИТОГО: 25 баллов.