

9-й класс

Задача 1 (25 баллов).

А) Бура.

$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 4H_3BO_3 + 2NaCl$ — получение борной кислоты из тикала (буры)

Б) $n(O) = 70,20/16 = 4,39$ моль

$n(H) = 5,24$ моль

$n(Na) = 5,24/10 = 0,524$ моль

$m(Na) = 23 \cdot 0,524 = 12,052$

$\omega(B) = 100\% - 71,20 - 5,24 - 12,052 = 11,5\%$.

$n(B) = 11,5/11 = 1,046$.

$n(Na):n(B):n(O):n(H) = 0,524 : 1,046 : 4,39 : 5,24 = 1 : 2 : 8,38 : 10 = 2:4:17:20$

— $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$

В) Масса воды, испарившейся при прокаливании, составила $112,84 - 62,62 = 50,22$ г. $n(H_2O) = 2,79$ моль. $n(Na_2B_4O_7) = 62,62/202 = 0,31$ моль. $n(H_2O) : n(Na_2B_4O_7) = 1:9$.

$Na_2B_4O_7 \cdot 9H_2O$.

Г) $Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 4H_3BO_3 + 2NaCl$

$n(H_3BO_3) = 4n(Na_2B_4O_7) = 4 \cdot 0,31 = 1,24$ моль. $m(H_3BO_3) = 1,24 \cdot 62$ г/моль = 76,88 г.

С учётом выхода реакции: $m(H_3BO_3) = 76,88$ г $\cdot 0,84 = 64,58$ г.

Д) $n(HCl) = 2n(Na_2B_4O_7) = 2 \cdot 0,31$ моль = 0,62 моль. $C(HCl) = 0,62$ моль/0,205 л = 3,02 М.

Критерии:

Указание названия минерала	2
Реакция в пункте А	4
Расчёт формулы в пункте Б	5
Определение формулы кристаллогидрата в пункте В	5
Определение массы в пункте Г	5
Определение концентрации в пункте Д	4
Итого	25 баллов

Задача 2 (25 баллов).

Можно сделать расчет по массовой доле кислорода в оксиде: $M_{ост} = 16/0,533 - 16 = 14$ г/моль на 1 атом кислорода. Li_2O твердый, но его высший хлорид не жидкий, NO не подходит – это газ, SiO_2 подходит, его высший хлорид $SiCl_4$ жидкий. X – Si, А – SiO_2 , В – $SiCl_4$.

Реакция 1. $SiO_2 + 2C + 2Cl_2 = SiCl_4 + 2CO$

Реакция 2. $SiCl_4 + 2H_2 = Si + 4HCl_{(г)}$

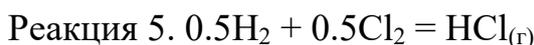
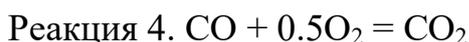
А) Поскольку в реакции расходуется весь уголь на 1 моль оксида в исходной смеси приходится 2 моль С. Массовая доля угля в смеси равна

$$\omega(\text{C}) = (2 \cdot 12) / (2 \cdot 12 + 60) = 28.6\%$$

Массовая доля оксида в исходной смеси составляет

$$100\% - 28,6\% = 71,4\%$$

Б) $n(\text{оксида}) = 6000 / 60 = 100$ моль. По уравнениям 1 и 2 видно, что из 1 моль SiO_2 получается 1 моль Si. Следовательно, $n(\text{Si}) = 100$ моль, $m(\text{Si}) = 100 \cdot 28 = 2800$ г.



Чтобы найти тепловые эффекты реакций 1 и 2, можно найти теплоты образования продуктов и реагентов на основе реакций 3–7.

Реакция 3. Это по определению теплота образования SiO_2 — получение 1 моль вещества из простых веществ. $Q_f(\text{SiO}_2) = 910.9$ кДж/моль.

Реакция 4. $Q_4 = Q_f(\text{CO}_2) - Q_f(\text{CO}) \Rightarrow Q_f(\text{CO}) = Q_f(\text{CO}_2) - Q_4 = 393.5 - 283 = 110.5$ кДж/моль.

Реакция 5 По определению теплоты образования. $Q_f(\text{HCl}_{(\text{г})}) = 92.3$ кДж/моль.

Реакция 6. Теплота гидратации. $Q_5 = Q_f(\text{HCl}_{(\text{aq})}) - Q_f(\text{HCl}_{(\text{г})}) \Rightarrow Q_f(\text{HCl}_{(\text{aq})}) = Q_5 + Q_f(\text{HCl}_{(\text{г})}) = 71.4 + 92.3 = 163.7$ кДж/моль.

Реакция 7. $Q_7 = 4 \cdot Q_f(\text{HCl}_{(\text{aq})}) + Q_f(\text{SiO}_2) - Q_f(\text{SiCl}_4) - 2 \cdot Q_f(\text{H}_2\text{O}) \Rightarrow Q_f(\text{SiCl}_4) = 4 \cdot Q_f(\text{HCl}_{(\text{aq})}) + Q_f(\text{SiO}_2) - 2 \cdot Q_f(\text{H}_2\text{O}) - Q_7 = 4 \cdot 163.7 + 910.9 - 2 \cdot 285.8 - 306.3 = 687.8$ кДж/моль.

Таким образом, теплоты образования:

SiO_2	CO	$\text{HCl}_{(\text{г})}$	$\text{HCl}_{(\text{aq})}$	SiCl_4
910.9	110.5	92.3	163.7	687.8

Для реакции 1. $Q_1 = Q_f(\text{SiCl}_4) + 2 \cdot Q_f(\text{CO}) - Q_f(\text{SiO}_2) = 687.8 + 2 \cdot 110.5 - 910.9 = -2.1$ кДж/моль.

Для реакции 2. $Q_2 = 4 \cdot Q_f(\text{HCl}_{(\text{г})}) - Q_f(\text{SiCl}_4) = 4 \cdot 92.3 - 687.8 = -318.6$ кДж/моль.

Критерии

Вычисление процентного состава смеси	6
Вычисление массы	6
Написание реакций 1–7	$7 \cdot 1 = 7$
Вычисление теплового эффекта для реакций 1 и 2 (по три балла)	$2 \cdot 3 = 6$
Итого	25 баллов

Задача 3 (25 баллов).

Начнём решение с нахождения молярной массы вещества блока по данным рентгеноструктурного анализа. Формулу можем вывести: плотность можно выразить как отношение массы ячейки к её объёму, $\rho = m_{\text{яч}}/V_{\text{яч}}$. Домножим на число Авогадро, получим $\rho = M_{\text{яч}}/(V_{\text{яч}} \cdot N_A)$, где $M_{\text{яч}}$ — молярная масса ячейки. Так как ячейка состоит из n структурных единиц, то $\rho = (M \cdot n) / (V_{\text{яч}} \cdot N_A)$.

Выражая M получаем

$$M = \rho \cdot V_{\text{яч}} \cdot N_A / n = 1,756 \cdot (1,215 \cdot 10^{-7})^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} / 4 = 474 \text{ г/моль.}$$

Теперь можно найти количество вещества блока, взятого для анализа:

$$n = m/M = 10/474 = 0,02110 \text{ моль.}$$

Описание потери массы при небольшом нагревании указывает на наличие кристаллизационной воды, указание на расплавление при 90 градусов показывает, что воды, видимо, много и вещество нашего блока растворяется в своей же кристаллизационной воде. Если других газов не улетало при нагревании до 120 градусов, то масса воды составляет $10 - 5,44 = 4,56$ г. Массовая доля воды в кристаллогидрате составляет 45,6 %. Можно найти предполагаемую молярную массу *остатка 1*, если учесть, что улетела только вода, $5,443/0,0211 = 257,96 \approx 258$ г/моль. $474 - 258 = 216$ г/моль, что соответствует 12 молекулам воды, видимо вещество блока — додекагидрат.

Для реакции с осаждением *остатка 1* раствором A_1 взяли 1 г из 5,443 г, которые остались, то есть взяли $1/258 = 0,003876$ моль. Определим состав раствора A_1 . $n = c \cdot V = 1 \cdot 0,25 = 0,25$ моль, значит, 0,25 моль соли имеет массу 61 г, $61/0,25 = 244$ г/моль, за минусом двух молекул воды (дигидрат), получаем $244 - 18 \cdot 2 = 208$ г/моль. Если считать формулу хлорида MCl_n , то молярная масса металла составляет $208 - 35,5n$, что соответствует двухзарядному бария. Следовательно, A_1 — **раствор $BaCl_2$** . Хлорид бария может дать осадок с теми веществами, с которыми барий даёт осадки (указаны самые популярные анионы): фторид, сульфит, сульфат, карбонат, силикат, фосфат. Количество кислотных остатков, осаждённых хлоридом бария, пропорционально количеству вещества *остатка 1*, который взяли для анализа (0,003876 моль), можем указать, как $0,003876 \cdot t$ моль, где t — количество остатков в формульной единице остатка 1. Общую формулу осадка можно выразить как $Ba_n A_2$, где A — кислотный остаток, а n — его заряд. Тогда количество осадка получается

$$0,003876 \cdot t / 2 = 0,001938 \cdot t \text{ моль.}$$

Можем составить уравнение относительно молярной массы осадка:

$$1,806 / (0,001938 \cdot t) = 137 \cdot n + 2 \cdot A;$$

$$A = 465,94/t - 68,5 \cdot n.$$

Можно перебрать t и n в пределах от 1 до 3 (см. таблицу с самыми популярными вариантами).

m \ n	1	2	3
1	397,44	328,94	260,44
2	164,47	95,97	27,47
3	86,81	18,31	-50,19

Из представленных вариантов хорошо подходит $m = 2, n = 2$ — 96 г/моль (сульфат), действительно, заряд 2^- (осадок $BaSO_4$), значит количество молей сульфатов $0,003876 \cdot 2 = 0,007752$ моль, то есть в *остатке 1* два сульфата на формульную единицу остатка (0,003876 моль).

Молярная масса остатка 1 была 258 г/моль, за вычетом $2 \cdot 96$ (два сульфата) получаем

$$258 - 2 \cdot 96 = 66 \text{ г/моль.}$$

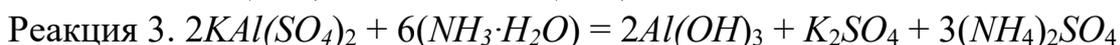
Другие навески в 1,00 г растворили в холодном и горячем растворах аммиака, который даёт щелочную среду, поэтому, скорей всего осадком будет гидроксид или гидратированный оксид, а с горячим раствором может оксид или оксогидроксид. Попробуем рассчитать осадок для холодного раствора аммиака: 0,003876 моль *остатка 1* дали 0,3023 г осадка (предположительно, гидроксида), можем подобно расчёту с сульфатом составить таблицу, m — количество катионов, давших осадок гидроксида, n — степень окисления катиона, $B(OH)_n$.

$$0,302 / (0,003876 \cdot m) = B + 17 \cdot n; B = 78/m - 17n.$$

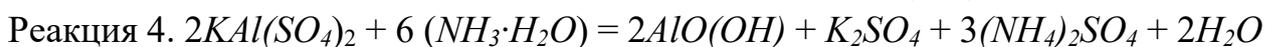
m / n	1	2	3
1	61	44	27
2	22	5	-12
3	9	-8	-25

Подходит 1 Al . Остаётся молярная масса $66 - 27 = 39$ г/моль. По степени окисления (два сульфата и один алюминий) остаётся ещё компенсировать заряд -1 , поэтому ещё нужно $+1$, на 39 подходит калий.

Получается, состав блока $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Такой блок называют **квасцовый** (потому что вещество алюмокалиевые квасцы).



Реакцию 4 можно рассчитать по массе осадка. Выпадает осадок, содержащий алюминий, $0,2326 / 0,003876 = 60$ г/моль. Подходит $AlO(OH)$.



Для реакции 2 надо посчитать *остаток 2*.

Для прокаливания взяли $5,443 - 3 = 2,443$ г.

Количество вещества $2,443/258 = 0,009470$ моль. После прокаливания при учёте 1:1 получается

$$1,307 / 0,009470 = 138 \text{ г/моль.}$$

Значит, потеря молярной массы $258 - 138 = 120 \text{ г/моль}$. При прокаливании сульфата калия-алюминия выделиться может только SO_2 и O_2 . Нужная потеря массы получается при разложении сульфата алюминия на оксиды и кислород.



Ход решения задачи может быть очень разнообразным, можно сразу знать факт того, что квасцы используют как средство после порезов. Но важным является тот подход, чтобы согласно условию задачи, были подтверждены расчётами (по кристаллической решётке, по потере массы, по массам осадков) формулы. Например, можно сказать, что блок состоит из $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, при нагревании останется $KAl(SO_4)_2$, тогда остаток массы $258/474 = 54,4\%$, как и получается по условию задачи и т.д.

Критерии:

Состав блока $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (по факту указания)	3
Нахождение молярной массы вещества блока по данным рентгеноструктурного анализа	2
Расчёт по потере массы воды в кристаллогидрате	2
Расчёт по потере массы при прокаливании	2
Расчёт по массе осадка $Al(OH)_3$	2
Расчёт по массе осадка $AlO(OH)$	2
Расчёт по массе осадка $BaSO_4$	2
Расчёт состава раствора A_1	2
Название блока от порезов (квасцовый блок и другие названия, указывающие на алюмокалиевые квасцы)	2
Реакции 1–5 по 1 баллу	$5 \cdot 1 = 5$
Итого	25 баллов

Задача 4 (25 баллов).

Два простых вещества образуют между собой газ легче воздуха, основными кандидатами могут быть: метан, аммиак, оксид углерода(II), диборан. Продуктом многотоннажного производства можно назвать аммиак и метан (хотя его добывают, а не химически производят), но очевидно, что углерод и водород между собой создают на много больше 20 бинарных соединений. Отсюда, самым логичным предположением является аммиак. А — H_2 (водород имеет меньшие размеры, чем азот), В — N_2 , С — NH_3 .

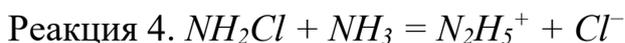


Далее аммиак вводят в реакцию с сильным окислителем, логично предположить, что степень окисления азота увеличится, а гипохлорит дойдёт до стабильного состояния — $NaCl$. Если продукты реакции не ясны (хотя

синтез Рашига неплохо известен), можно рассмотреть стадии, чтобы определить конечный продукт. При реакции аммиака и гипохлорит-иона получается гидроксид-ион, логично, что вторым продуктом получается E — хлорамин. Если не догадались, то можно воспользоваться данной массовой долей: $35.5/0.6893 - 35.5 = 16$ г/моль, что соответствует NH_3 .



Затем хлорамин реагирует с аммиаком путём нуклеофильной атаки:



С нейтрализацией:



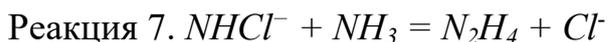
Следовательно, конечным продуктом будет D — гидразин, тогда:



Другой веткой реакции может быть превращение хлорамина в какой-то анион в щелочной среде, логично, что получится вода и анион:



Потом анион нуклеофильно реагирует с аммиаком с получением гидразина:

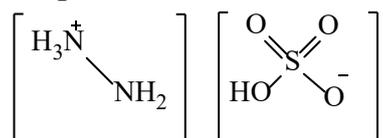


Далее реакция гидразина и хлорамина с получением азота, видимо, хлор восстановится до хлорида, раз азот окисляется.



Реакция гидразина с кислотой 1:1 даёт, видимо, соль с катионом, образуемым гидразином, существует N_2H_5^+ , $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$.

По массовой доле кислорода можно определить молярную массу остатка на один атом кислорода: $16/0.492 - 16 = 16.52$ г/моль. Катион имеет молярную массу 33 или 34 г/моль, а есть ещё центральный атом у кислотного остатка, значит, подбирать можно от 3-х атомов кислорода. $3 \cdot 16.52 = 49.56$, за вычетом катиона, на центральный атом (возможно, с водородом) остаётся 15,5 или 16,5 — ничего не подходит. Если 4 кислорода, то $4 \cdot 16.52 = 66.08$. Без одного катиона масса 32 или 33, подходит сера, следовательно, $[\text{N}_2\text{H}_6]\text{SO}_4$ или $[\text{N}_2\text{H}_5]\text{HSO}_4$, что согласуется с реакцией 1:1. F — H_2SO_4 . X — сульфат гидразиния или гидросульфат гидразония.



Структурные формулы ионов:

Или сульфат-анион и катион гидразиния.

A	B	C	D	E	F	X
H_2	N_2	NH_3	N_2H_4	NH_2Cl	H_2SO_4	$[\text{N}_2\text{H}_6]\text{SO}_4$

Критерии:

1. Вещества A–F (по 1 баллу), X (3 балла)	$6 \cdot 1 + 3 = 9$
---	---------------------

2. Реакции 1–9	$9 \cdot 1 = 9$
3. Название X	3
4. Структурные формулы ионов	$2 \cdot 2 = 4$
Итого	25 баллов