

## 10 класс (вариант 1)

### Решения

#### Решение задачи 10.1:

1. Из условия следует, что соли элемента  $X^{3+}$  подвергаются гидролизу с образованием белого осадка, что характерно для солей висмута (III), к тому же известно, что одним из реагентов для обнаружения катиона марганца (II) являются соли – висмутаты. Следовательно, можно сделать вывод о том, что искомый элемент  $X$  – это висмут.

2. Подтвердим предположения расчётом состава соли  $B$ . Поскольку она образуется при окислении (в присутствии KOH) гидроксида элемента  $X$  (III), можно предположить повышение степени окисления  $X$  с +3 до +5, а также что он является элементом пятой группы. Состав получаемой соли для элементов пятой группы можно в общем виде указать как  $KX^{+5}O_3$ .

Предполагаемая реакция 2:



По массовой доле кислорода найдем молярную массу соли  $B$ :

$$M(B) = \frac{3 \cdot 15,999}{0,1621} = 296,095 \text{ г/моль}$$

$$A_r(X) = M_r(B) - A_r(K) - 3 \cdot A_r(O) = 296,095 - 39,102 - 3 \cdot 15,999 \approx 209 \text{ а.е.м.}$$

Атомная масса совпадает с массой висмута.

Следовательно,  $B$  – это висмутат калия  $KBiO_3$ .

3. Соединение  $A$  – гидроксид висмута (III).

Гидроксид висмута (III) восстанавливается тетрагидроксостаннатом (II) натрия до висмута по реакции:



Получаем, что простое вещество  $B$  – висмут.

4. Висмутат калия (или натрия) используют для обнаружения катионов марганца (II) в присутствии азотной кислоты. С его помощью можно окислить ион  $Mn^{2+}$  до перманганата, наличие последнего в растворе и обуславливает появление малиновой окраски:



Хлорид висмута в значительной степени подвергается гидролизу с образованием оксохлорида висмута – соединение  $G$ :



(возможно написание в качестве продукта гидролиза гидроксохлорида висмута).

5. Висмутаты являются сильными окислителями, благодаря висмуту, который находится в высшей степени окисления +5. Для висмута высшая степень окисления оказывается неустойчивой, что связано с появлением в

шестом периоде 4f-орбиталей, которые, будучи компактными, оказывают слабое экранирующее действие на 6s-орбиталь. Это обуславливает увеличение прочности связи 6s-электронов с ядром (эффект инертной 6s-орбитали), и, как следствие, быстрое «возвращение» электронов на 6s-орбиталь с переходом из степени окисления +5 в +3 – то есть сильные окислительные свойства  $\text{Vi}^{+5}$ .

Оценивание:

1	Определение элемента X (по условиям задачи или из расчёта состава соединения B)	4 балла
2	Определение веществ А-Г (по 1 баллу)	4 балла
	Расчет состава соединения B	1 балл
3	Написание уравнений реакции (по 2 балла за уравнение)	8 баллов
4	Указание на окраску перманганат иона	1 балл
5	Обоснование окислительных свойств висмутата калия	2 балла
	Итого:	20 баллов

### Решение задачи 10.2:

Пусть превращению подвергается 1 моль метана, а в реакцию вступает x моль, тогда:



до реакции

количество вещества (моль): 1                      0            0

после реакции

количество вещества (моль): 1-x                      0,5x    1,5x

Количество вещества соединений, оставшихся после реакции: (x + 1) моль

Для конечной смеси:

$$M_{\text{cp}} = 6 \cdot 2 = 12 \text{ г/моль}$$

$$M_{\text{cp}} = (m(\text{CH}_4) + m(\text{C}_2\text{H}_2) + m(\text{H}_2))/(x+1)$$

$$(16(1-x) + 26(0,5x) + 2(1,5x))/(x+1) = 12$$

$$16(1-x) + 26(0,5x) + 2(1,5x) = 12(1-x)$$

$$12x = 4$$

$$x = 0,33$$

В реакцию вступило 0,33 моль метана (33%)

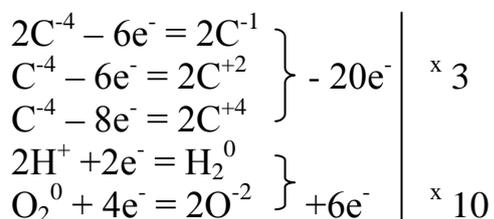
Состав смеси по количеству вещества эквивалентен ее составу по объему. Следовательно, в конечной смеси:

$$n(\text{CH}_4) = (1-x) / (x+1) = (1-0,33) / (1+0,33) = 0,504 \text{ т.е. } 50,4\%$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_2) = 0,5x / (x+1) = 0,5 \cdot 0,33 / (1+0,33) = 0,125 \text{ т.е. } 12,4\%$$

$$n(\text{H}_2) = 1,5x / (x+1) = 1,5 \cdot 0,33 / (1+0,33) = 0,375 \text{ т.е. } 37,2\%$$

Окислительный пиролиз природного газа может быть представлен уравнением:



*Т.к. окислительный пиролиз – сложный многостадийный процесс, возможны другие варианты суммарного уравнения, описывающего его, в зависимости от соотношения объемов метана и кислорода. Например:*



Ацетилен, как промежуточный продукт в процессе пиролиза, является нестабильным соединением. В короткий промежуток времени он может разложиться на водород и углерод (сажу). Для предотвращения его распада необходимо быстро охладить продукты реакции от 1300 - 1500 °С до 100 - 200 °С, что достигается закалкой продуктов реакции или практически — впрыскиванием воды в поток газов пиролиза на выходе из реакционной зоны.

Оценивание:

Определите степени превращения метана за один проход через реактор	8 баллов
Определение количественного состава смеси на выходе из реактора	4 балла
Уравнение реакции, лежащей в основе окислительного пиролиза метана	3 балла
Электронный баланс	2 балла
Объяснение необходимости охлаждения продуктов реакции	3 балла
Итого	20 баллов

### Решение задачи 10.3:

1. Известно, что соединение А является комплексной солью, следовательно, должна состоять из комплексного иона, включающего комплексообразователь (чаще всего катион металла) и лиганды – заряженные ионы или молекулы, связанные с центральным атомом, и внешней сферы – катион или анион. Согласно условию задачи, в состав соли входит калий – он не является комплексообразователем, поэтому, скорее всего, является

внешней сферой комплексной соли – противоионом. В составе соли есть углерод и кислород, которые также не могут являться центральными атомами, и, вероятно, входят в состав лиганда (можно предположить  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ). Запишем исходные вещества в уравнении получения соли:  
 $\text{BaC}_2\text{O}_4 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Видно, что наиболее подходящим центральным атомом, исходя из состава исходных соединений, может служить ион  $\text{Fe}^{3+}$ , являющийся d-элементом и хорошим комплексообразователем. Следовательно, четвертый элемент в составе соли **A** – железо.

2. Рассчитаем состав соли **A**:

Предполагаем состав:



Рассчитаем массовую долю железа в соли:

$$\omega(\text{Fe}) = 100 - 26,77 - 16,48 - 43,94 = 12,81 \%$$

Рассчитаем молярную массу соли **A** в расчёте на один атом железа

$$M(\text{A}) = 56 / 0,1281 = 437 \text{ г/моль}$$

Вычислим количество остальных атомов в соли в расчете на один атом комплексообразователя.

$$x = \frac{437 \cdot 0,2677}{39} = 3$$

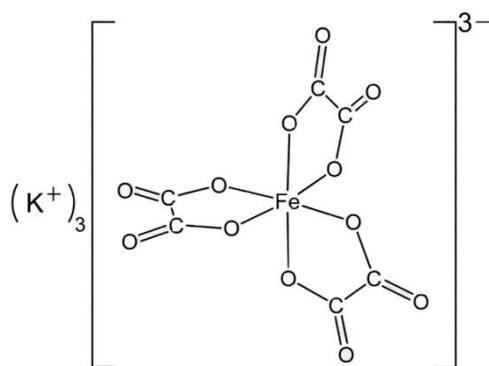
$$y = \frac{437 \cdot 0,1648}{12} = 6$$

$$z = \frac{437 \cdot 0,4394}{16} = 12$$

Получаем формулу:

$\text{K}_3\text{FeC}_6\text{O}_{12}$  или  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  – формула соли **A**, триоксалатоферрат (III) калия (*принимается любой другой верный ход решения*)

Для иона  $\text{Fe}^{3+}$  характерно координационное число 6 и октаэдрическое строение комплексных ионов. Следовательно, оксалат ионы являются **бидентатными** хелатирующими лигандами, имеющими по две связи с центральным атомом каждый. А данный комплекс называется **хелатным**.

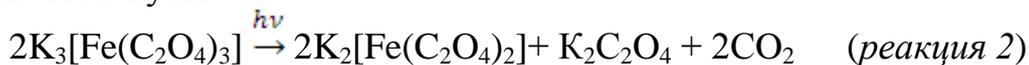


Структурная формула  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$

Тогда уравнение реакции получения соли **A**:  
 $3\text{BaC}_2\text{O}_4 + 3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 3\text{BaSO}_4$  (реакция 1)

**A**

3. При хранении на свету триоксалатоферрат (III) калия желтеет и переходит в диоксалатоферрат (II) калия (вещество **B**) вследствие реакции внутримолекулярного окислительно-восстановительного превращения, поскольку окислитель ( $\text{Fe}^{+3}$ ) и восстановитель ( $\text{C}^{+3}$ ) входят в состав одной и той же молекулы:



**B**

Оценивание:

1	Химическая формула вещества А	2 балла
2	Расчёт состава вещества А	3 балла
3	Структурная формула триоксалатоферрата (III)	4 балла
4	Отнесение комплекса к хелатным	1 балла
5	Уравнение реакции 1	3 балла
6	Химическая формула вещества В	2 балла
7	Уравнение реакции 2	3 балла
8	Указание типа ОВР	2 балла
	Итого	20 баллов

#### Решение задачи 10.4:

1. Кинетическое уравнение - это зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ при постоянной температуре (определение может отличаться, главное сохранение физического смысла).

$$V = C_A \cdot C_B.$$

2. На скорость реакции влияют концентрация, температура, катализатор, общее давление (если реагенты газы), дисперсность катализатора (или площадь контакта компонентов реакции, если реакция гетерогенная). (В ответе должны быть названы подчеркнутые величины, без описания характера влияния.)

3. Запишем уравнение Аррениуса для двух температур, разделим первое уравнение на второе, получим выражение:

$$\frac{k_1}{k_2} = \exp\left(\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right),$$

далее логарифмируем, после преобразования уравнения получим выражение:

$$\frac{R}{E_A} \cdot \ln \frac{k_1}{k_2} + \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}.$$

Отношение констант скоростей реакций можем заменить отношением их скоростей при постоянных исходных концентрациях реагентов, рассчитаем температуру;

$(8,314/62350) \cdot \ln(1/100) + 1/298 = 0,000133 \cdot (-4,605) + 0,00336 = 0,00274$ .  
(это «обратная температура» -  $1/T_2$ ).

Отсюда  $T_2 = 364,5$  К или  $91,5^\circ\text{C}$ . Т.е. температуру нужно увеличить на  $66,5$  градусов, для достижения увеличения скорости соответствующей действию катализатора.

Расчет температуры можно осуществить, не выводя приведенное выше уравнение в общем виде, а определить предэкспоненциальный множитель

по данным первого эксперимента  $k_0 = k_1 \cdot e^{\frac{E_A}{RT}} = 1 \cdot e^{\frac{62350}{8,314 \cdot 298}} = e^{25,165}$

Используя данные 2 эксперимента определить температуру

$$100 = e^{25,165} e^{\frac{-62350}{8,314 \cdot X}} = e^{25,165} e^{\frac{-7499,4}{T}}$$

Вычислим  $T$ , это и будет искомая температура:

$$\ln 100 = 25,165 - \frac{7499,4}{T}; \quad 4,605 = 25,165 - \frac{7499,4}{T};$$

$$T = 364,5 \text{ К.}$$

Оценивание:

Определение понятия «кинетическое уравнение»	4 балла
Указание параметров (по 2 балла за каждый)	6 баллов
Определение значения температуры При неправильном численном значении, но верных предпосылках и оценке	10 баллов (6 баллов)
Итого	20 баллов

### Решение задачи 10.5:

Один из вариантов решения

	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
Соль образована.....основанием	слабым	слабым	амфотерным	сильным
Анион, с которым все катионы образуют труднорастворимое соединение, но отличаются по цвету	-	-	-	-
Со щелочами ( $\text{NaOH}$ ) образует	Нерастворимое в воде основание (белый осадок)	Нерастворимое в воде основание (белый осадок)	Амфотерное основание (белый осадок растворяется в избытке реагента)	Не взаимодействует

Способность к комплексообразованию с неорганическими лигандами	+	-	+	-
<b>NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O</b>	На первой стадии образуется белый осадок. В избытке реагента осадок растворяется. Раствор бесцветный.	Образуется осадок белого цвета, нерастворимый в избытке реагента.	На первой стадии образуется белый осадок. В избытке реагента осадок растворяется. Раствор бесцветный.	Не взаимодействует.

Уравнения химических реакций:

- $Cd(NO_3)_2 + 2NaOH = Cd(OH)_2 + 2NaNO_3$
- $Mg(NO_3)_2 + 2NaOH = Mg(OH)_2 + 2NaNO_3$
- $Zn(NO_3)_2 + 2NaOH = Zn(OH)_2 + 2NaNO_3$
- $Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Zn(OH)_4]$
- $Cd(NO_3)_2 + 2NH_3 \cdot H_2O = Cd(OH)_2 + 2NH_4NO_3$
- $Cd(OH)_2 + 4NH_3 \cdot H_2O = [Cd(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O$
- $Zn(NO_3)_2 + 2NH_3 \cdot H_2O = Zn(OH)_2 + 2NH_4NO_3$
- $Zn(OH)_2 + 4NH_3 \cdot H_2O = [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O$
- $Mg(NO_3)_2 + 2NH_3 \cdot H_2O = Mg(OH)_2 + 2NH_4NO_3$

Оценивание:

Описание химических свойств, позволяющих выбрать реактивы (или обоснование выбора)	2·4 = 8 баллов
Признаки реакций (0,5 балла за каждый признак)	0,5·6 = 3 балла
Уравнения химических реакций (1 балл за каждое уравнение)	1·9 = 9 баллов
<i>Если предложены другие варианты идентификации, то они оцениваются в полном объеме с адаптацией системы оценивания</i>	
<b>Итого</b>	<b>20 баллов</b>