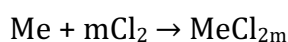
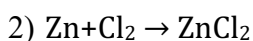
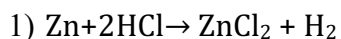


Решение теоретического тура РХО-1998 для 9 класса

№9-1-1998респ.

Согласно условию задачи масса хлоридов, образовавшихся при действии хлора на смесь металлов, больше массы хлоридов, полученных растворением металлов, больше массы хлоридов, полученных растворением металлов в соляной кислоте. Следовательно, неизвестный металл обладает переменной степенью окисления.

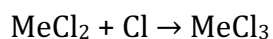
Протекающие при действии соляной кислоты и хлора на смесь металлов реакции можно отобразить с помощью уравнений:



В смеси хлоридов, полученных растворением металлов в соляной кислоте, содержался ZnCl_2 массой 13,6 г ($136 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ моль}$, где 136 г/моль - молярная масса ZnCl_2) и хлорид неизвестного металла массой 9,5 г ($23,1 \text{ г} - 13,6 \text{ г}$).

Разность масс хлоридов, полученных разными методами, равна: $26,65 \text{ г} - 23,1 \text{ г} = 3,55 \text{ г}$, что соответствует 0,1 моль атомного хлора ($3,55 \text{ г} : 35,5 \text{ г/моль}$, где $35,5 \text{ г/моль}$ - молярная масса атомного хлора).

Если металл проявляет степень окисления +2 и +3 (MeCl_2 и MeCl_3), то масса хлорида 9,5г соответствует 0,1 моль MeCl_2 так как



0,1 моль 0,1 моль 0,1 моль

Вычислим молярную массу MeCl_2 :

9,5 г соответствуют - 0,1 моль MeCl_2

X г соответствуют - 1 моль MeCl_2

$X = 95 \text{ г}$ $M(\text{MeCl}_2) = 95 \text{ г/моль}$

На долю металла приходится: $95 \text{ г} - 71 \text{ г} = 24 \text{ г}$, что соответствует молярной массе магния. Но магний проявляет только постоянную степень окисления, равную +2.

Если металл проявляет степень окисления +2 и +4, то 9,5 г соответствуют 0,05 моль MeCl_2 , так как



0,05 моль 0,1 моль 0,05 моль

9,5 г соответствуют - 0,05 моль MeCl_2

X г соответствуют - 1 моль MeCl_2

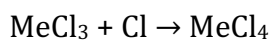
$X = 190 \text{ г}$ $M(\text{MeCl}_2) = 190 \text{ г/моль}$

На долю металла приходится: $190 \text{ г/моль} - 71 \text{ г/моль} = 119 \text{ г/моль}$, что соответствует молярной массе олова. Если металл проявляет степень окисления +1 и +3:



0,05 моль 0,1 моль 0,05 моль

$M(\text{Me})=154,5$ г/моль. Металла с такой молярной массой нет. Если степени окисления металла +3 и +4:



0,1 моль 0,1 моль 0,1 моль

его молярная масса имела бы отрицательное значение. Искомый металл - олово. Его хлориды SnCl_2 и SnCl_4 . Масса смеси металлов равна:

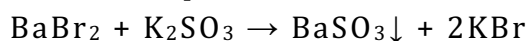
$65 \cdot 0,1 + 119 \cdot 0,05 = 12,45$ г. Массовая доля их в смеси:

$w(\text{Zn}) = 6,5 \text{ г} / 12,45 \text{ г} = 0,522$ (52,2%)

$w(\text{Sn}) = 1 - 0,522 = 0,478$ (47,8%).

№9-2-1998 респ.

При добавлении сульфита калия к раствору бромида бария происходит обменная реакция:



$\nu(\text{K}_2\text{SO}_3) = 23,7 / 156 = 0,15$ моль

$\nu(\text{BaBr}_2) = 150 \cdot 0,198 / 297 = 0,1$ моль - недостаток

В результате реакции сульфита бария образовалось $\nu(\text{BaSO}_3) = 0,1$ моль, в растворе осталось $(0,15 - 0,1) = 0,05$ моль K_2SO_3 .

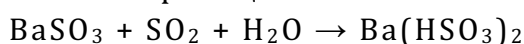
SO_2 в первую очередь реагирует с находящимся в растворе K_2SO_3 по уравнению ($\nu(\text{SO}_2) = 2,24 / 22,4 = 0,1$ моль - избыток):



0,05 моль 0,05 моль 0,1 моль

После этой реакции осталось $\nu(\text{SO}_2) = 0,1 - 0,05 = 0,05$ моль. Затем избыток SO_2 , будет реагировать с осадком BaSO_3 , образуя при этом растворимый $\text{Ba}(\text{HSO}_3)_2$.

Уравнение реакции:



0,05 моль 0,05 моль 0,05 моль

После этой реакции осталось $\nu(\text{BaSO}_3) = 0,1 - 0,05 = 0,05$ моль. Масса осадка равна $m(\text{BaSO}_3) = 0,05 \cdot 217 = 10,85$ г.

В конечном растворе находятся 0,2 моль KBr массой $0,2 \cdot 119 = 23,8$ г, 0,1 моль KHSO_3 , массой $0,1 \cdot 120 = 12,0$ г, 0,05 моль $\text{Ba}(\text{HSO}_3)_2$ массой $0,05 \cdot 299 = 14,95$ г.

Масса раствора равна:

$m(\text{р-ра}) = m(\text{р-ра BaBr}_2) + m(\text{K}_2\text{SO}_3) + m(\text{SO}_2) - m(\text{BaSO}_3) = 150 + 23,7 + 0,1 \cdot 64 - 10,85 = 69,3$ г.

Массовые доли солей в растворе равны:

$w(\text{KBr}) = 23,8 / 169,3 = 0,141$, или 14,1%

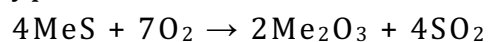
$w(\text{KHSO}_3) = 12,0 / 169,3 = 0,0709$ или 7,09%

$w(\text{Ba}(\text{HSO}_3)_2) = 14,95 / 169,3 = 0,0883$ или 8,83%

№9-3-1998 респ.

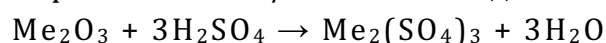
Пусть атомная масса неизвестного металла равна X г/моль, тогда количество сульфида равно $\nu(\text{MeS}) = 1,76 / (X + 32)$. Для краткости обозначим это количество

через b . В результате обжига b моль сульфида MeS в избытке кислорода по уравнению:



b моль $b/2$ моль

образовалось $b/2$ моль оксида Me_2O_3 , для растворения, которых по уравнению:



$b/2$ $3b/2$ $b/2$

потребовалось $3b/2$ моль H_2SO_4 . Масса 29,4%-ного раствора H_2SO_4 составляет $(3b/2) \cdot 98/0,294 = 500b$ г. Общая масса раствора равна:

$$m(\text{р-ра}) = m(Me_2O_3) + m(\text{р-ра } H_2SO_4) = b/2 \cdot (2X + 48) + 500b = (X + 524)b \text{ г.}$$

Масса соли в растворе равна:

$$m(Me_2(SO_4)_3) = b/2 \cdot (2X + 288) = (X + 144)b \text{ г.}$$

По условию, массовая доля $Me_2(SO_4)_3$ составляет 34,5%:

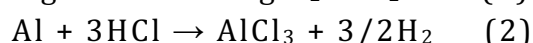
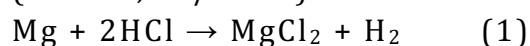
$$(X + 144)b = 0,345 \cdot (X + 524)b,$$

откуда $X = 56$ ($b = 0,02$). Исходный сульфид - FeS , в растворе содержится $Fe_2(SO_4)_3$ массой $(X + 144)b = 200 \cdot 0,02 = 4,0$ г. Исходная масса раствора (до охлаждения) равна $(X + 524)b = 580 \cdot 0,02 = 11,6$ г.

При охлаждении этого раствора выпало 2,9 г кристаллогидрата, следовательно, общая масса раствора стала равна $11,6 - 2,9 = 8,7$ г. Масса $Fe_2(SO_4)_3$ в оставшемся растворе равна $8,7 \cdot 0,23 = 2,0$ г; в выпавших кристаллах содержится $4,0 - 2,0 = 2,0$ г $Fe_2(SO_4)_3$, что соответствует $2,0/400 = 0,005$ моль. Масса воды в кристаллах равна $2,9 - 2,0 = 0,9$ г, что соответствует $0,9/18 = 0,05$ моль. Количество воды в кристаллах в 10 раз превосходит количество соли, следовательно, формула кристаллогидрата - $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$

№9-4-1998респ.

а) Магний ($M = 24$ г/моль) и алюминий ($M = 27$ г/моль) реагируют с HCl ($M = 36,5$ г/моль), образуя водород ($M = 2$ г/моль) и хлориды $MgCl_2$ ($M = 95$ г/моль) и $AlCl_3$ ($M = 133,5$ г/моль):



Пусть в 0,39 г сплава содержится x моль Mg и y моль Al , тогда:

$$m(\text{сплава}) = 24x + 27y = 0,39 \quad (3)$$

Согласно уравнениям реакций (1) и (2), количество выделившегося водорода равно:

$$v(H_2) = x + 1,5y$$

По условию задачи выделилось $448 \cdot 10^{-3} / 22,4 = 0,02$ моль H_2 .

Таким образом,

$$x + 1,5y = 0,02 \quad (4)$$

Решая систему алгебраических уравнений (3) и (4), получаем $x = 0,005$ (моль Mg); $y = 0,01$ (моль Al)

Массы магния и алюминия в 0,39 г сплава равны:

$$m(Mg) = 24 \cdot 0,005 = 0,12 \text{ г}$$

$$m(Al) = 27 \cdot 0,01 = 0,27 \text{ г}$$

Массовые доли компонентов сплава:

$$w(\text{Mg}) = 0,12 / 0,39 \cdot 100\% = 30,8\%$$

$$w(\text{Al}) = 0,27 / 0,39 \cdot 100\% = 69,2\%$$

б) В результате реакции выделилось $2 \cdot 0,02 = 0,04$ г H_2 . Масса полученного раствора:

$$m(\text{раствора}) = 50 + 0,39 - 0,04 = 50,35 \text{ г}$$

По реакциям (1) и (2) образовалось 0,005 моль MgCl_2 т.е. $95 \cdot 0,05 = 0,475$ г MgCl_2 , и 0,01 моль AlCl_3 , т.е. $133,5 \cdot 0,01 = 1,335$ г AlCl_3 .

Масса HCl в исходном растворе:

$$m(\text{HCl}) = 50 \cdot 0,05 = 2,5 \text{ г.}$$

Прореагировало $2 \cdot 0,005 + 3 \cdot 0,01 = 0,04$ моль HCl . Масса HCl в полученном растворе:

$m(\text{HCl}) = 2,5 - 36,5 \cdot 0,04 = 1,04$ г. Массовые доли растворенных веществ в полученном растворе составляют:

$$w(\text{MgCl}_2) = 0,475 / 50,35 \cdot 100\% = 0,94\%$$

$$w(\text{AlCl}_3) = 1,335 / 50,35 \cdot 100\% = 2,65\%$$

$$w(\text{HCl}) = 1,04 / 50,35 \cdot 100\% = 2,07\%$$

№9-5-1998респ.

Первый вариант:

Олеум - раствор SO_3 в H_2SO_4 (100%-ной).

В 98 г 100%-ной H_2SO_4 содержится 80 г SO_3 или 81,63%.

В 100 г 30%-ного олеума - 30 г SO_3

в 220 г 30%-ного олеума - $x_1 = 66$ г SO_3

220 г - 66 г = 154 (100%-ной H_2SO_4)

$$154 \text{ г} \cdot 0,8163 = 125,71 \text{ г } \text{SO}_3$$

Общее содержание SO_3 в 220 г равно:

$$125,71 + 66 = 191,71 \text{ г, или } 87,14\%$$

В 100 г 10 %-ного олеума - 10 г SO_3 и 90 г 100-ной H_2SO_4

Содержание SO_3 равно:

$$90 \cdot 0,8163 + 10 = 83,47\%$$

В 100 г 62%-ной серной кислоты содержится 62 г H_2SO_4

Содержание SO_3 равно: $62 \cdot 0,8163 = 50,61\%$

По правилу смешения («правилу креста»):

$$87,14\% \quad \text{—} \quad 32,86 \text{ мас.ч.}$$

$$83,47\%$$

$$50,61\% \quad \text{—} \quad 3,67 \text{ мас.ч.}$$

Объем 62-ной H_2SO_4 равен:

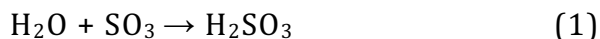
$$220 \cdot 3,67 / 32,86 = 24,57$$

$$24,57 \text{ г} : 1,52 = 16,16 \text{ мл}$$

Ответ: 16,2 мл

Второй вариант:

При смешении растворов произойдет химическая реакция:



Вода вступает в эту реакцию полностью, поскольку получается олеум.

Требуется получить 10%-ный олеум. Значит, нужно из того, что в конечном растворе $w(\text{SO}_3)=0,1$, т.е. отношение массы оксида серы (VI), содержащегося в растворе, к массе всего раствора равно 0,1:

$$m(\text{SO}_3)=0,1 \cdot m(\text{раствора SO}_3) \quad (2)$$

Это ключевое уравнение. Теперь следует выразить входящие в него массы через указанные в условии численные значения и введенную неизвестную величину, за которую в данном случае удобно принять массу 62%-ного раствора серной кислоты (а не его объем).

Масса конечного раствора равна сумме масс исходных растворов (30%-ного олеума и 62%-ной серной кислоты). Масса оксида серы (VI) в конечном растворе будет меньше массы этого вещества в исходном олеуме на столько, сколько оксида серы (VI) прореагирует с водой по реакции 1.

Теперь переведем все это на язык математики: введем обозначения, выразим через них все необходимые величины составим математическое уравнение.

Для 30 %-ного олеума:

$$m_1=220 \text{ г (по условию)} \quad (3)$$

$$w(\text{SO}_3)=w_1=0,3 \text{ (по условию)} \quad (4)$$

$$m(\text{SO}_3)=m_2=w_1 \cdot m_1$$

$$m_2=0,3 \cdot 220=66 \quad (5)$$

Для 62%-ной серной кислоты:

$$m_3=x \text{ г} \quad (6)$$

$$w(\text{SO}_3)=w_1=0,3 \text{ (по условию)} \quad (7)$$

$$w(\text{H}_2\text{O})=1-w(\text{H}_2\text{SO}_4)=0,38$$

$$m(\text{H}_2\text{O})=w(\text{H}_2\text{O}) \cdot m_3 \quad (8)$$

$$n=m/M \quad (9)$$

$$n(\text{H}_2\text{O})=w(\text{H}_2\text{O}) \cdot m_3/M(\text{H}_2\text{O})$$

$$n(\text{H}_2\text{O})=0,38 \cdot x/18=0,0211x \quad (10)$$

Для 10%-ного олеума:

m_4 – масса конечного раствора

$$m_4=m_1+x=220+x$$

$$m(\text{SO}_3)=m_5 \quad (11)$$

$$m_5=66-0,0211x \cdot 80 \quad (12)$$

$$\frac{66-0,0211x \cdot 80}{220+x} \cdot 100\% = 10\%$$

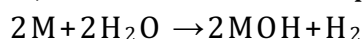
Решая уравнение, получаем $x=24,57$ г

Тогда объем 62%-ной серной кислоты равен:

$$d = \frac{m}{V} = \frac{24,57}{1,52} = 16,2 \text{ мл}$$

№9-6-1998респ.

Щелочные металлы реагируют с водой по уравнению:



Количество водорода, полученное в условиях данного опыта, и эквивалентное количество прореагировавшего металла равны:

$$n(\text{H}_2) = 2,241 / 22,4 = 0,1 \text{ моль}$$

$$n(\text{M}) = 0,2 \text{ моль}$$

Отсюда находим среднюю массу 1 моль смеси металлов (сплава):

$$M = m(\text{M}) / n(\text{M}) = 4,6 / 0,2 = 23 \text{ г/моль}$$

Полученное значение соответствует атомной массе натрия, но поскольку в реакцию ввели сплав, в состав которого входит рубидий ($M=85,5$), то вторым его компонентом должен быть металл с атомной массой меньшей, чем найденная величина M . Таким металлом может быть только литий ($M=6,9$).

Пусть в навеске сплава содержится x моль рубидия и y моль лития. Тогда можно записать систему двух уравнений, характеризующих общее количество (число молей) металлов в образце и массу образца сплава:

$$x + y = 0,2 \text{ моль}$$

$$85,5x + 6,9y = 4,6 \text{ г}$$

Решая эту систему, находим

$$x = 0,0408 \text{ моль Rb,}$$

$$y = 0,1592 \text{ моль Li}$$

Отсюда массовые доли металлов в сплаве равны:

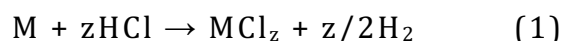
$$w(\text{Rb}) = 85,5 \cdot 0,0408 / 4,6 = 0,76$$

$$w(\text{Li}) = 6,9 \cdot 0,1592 / 4,6 = 0,24$$

Таким образом, сплав содержит 76% рубидия и 24% лития.

№9-7-1998респ.

Из простых твердых веществ с хлороводородной кислотой реагируют с выделением газа (водорода) металлы:



По условию первого опыта с кислотой прореагировало металла M и образовалось водорода соответственно:

$$m(\text{M}) = 1,52 - 0,56 = 0,96 \text{ г}$$

$$n(\text{H}_2) = 0,896 \text{ л}$$

$$n(\text{H}_2) = V(\text{H}_2) / V_M = 0,896 / 22,4 = 0,04 \text{ моль}$$

Согласно уравнению реакции (1) 1 моль металла эквивалентен $1/2z\text{H}_2$, тогда количество металла, прореагировавшего в условиях первого опыта, равно:

$$n(\text{M}) = 2n(\text{H}_2) / z = 2 \cdot 0,04 / z = 0,08 / z \text{ моль}$$

Отсюда масса 1 моль металла составляет:

$$M(\text{M}) = m(\text{M}) / n(\text{M}) = 0,96z / 0,08 = 12z \text{ г или относительная масса металла}$$

$$M(\text{M}) = 12z. \text{ Возможны следующие решения по результатам первого опыта:}$$

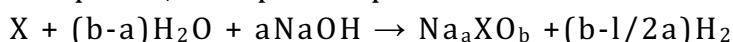
валентность	M	элемент
1	12	C
2	24	Mg
3	36	Cl

(Вариант $z \geq 4$ рассматривать не имеет смысла, так как галогениды металлов со степенью окисления +4 и выше гидролизуются в растворе и не образуются в реакции металлов с кислотой HCl)

Из указанных элементов в исходной смеси простых веществ может быть металл магний, он реагирует с хлороводородной кислотой согласно уравнению



Во втором опыте с гидроксидом натрия в растворе может взаимодействовать неметалл (второй компонент смеси). Наличие в смеси второго металла, способного реагировать с раствором NaOH, исключается, так как в противном случае этот металл реагировал бы также с кислотой HCl в первом опыте. Обозначим второй компонент-неметалл символом X и запишем в общем виде его реакцию с раствором NaOH:



Во втором опыте с NaOH прореагировало вещества X и образовалось соответственно:

$$m(\text{X}) = 1,52 - 0,96 = 0,56 \text{ г}$$

$$V(\text{H}_2) = 0,089 \text{ л}$$

$$n(\text{H}_2) = 0,04 \text{ моль}$$

Масса 1 моль вещества X составит:

$$M(\text{X}) = 0,56 \cdot z / 2 \cdot 0,04 = 7z, \text{ т.е. } M(\text{X}) = 7z$$

Возможные решения по результатам второго опыта

валентность	M	элемент
1	7	Li
2	14	N
3	21	Ne
4	28	Si

Из указанных элементов вторым компонентом не может быть металл литий (см. выше), а также азот и неон, которые не реагируют с NaOH. Следовательно, второе простое вещество в смеси - кремний, который окисляется в растворе щелочи:



Таким образом, исходная смесь состоит из 0,96 г магния и 0,56 г кремния.

В третьем опыте при прокаливании происходит взаимодействие компонентов смеси с образованием силицида магния Mg_xSi_y . Массовые доли Mg и Si в этом соединении равны

$$w(\text{Mg}) = m(\text{Mg}) / m(\text{Mg} + \text{Si}) = 0,96 / 1,52 = 0,63 \text{ или } 63\%$$

$$w(\text{Si}) = m(\text{Si}) / m(\text{Mg} + \text{Si}) = 0,56 / 1,52 = 0,37 \text{ или } 37\%$$

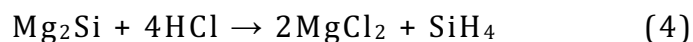
Отсюда находим мольное отношение Mg:Si

$$x:y = w(\text{Mg}) / M(\text{Mg}) : w(\text{Si}) / M(\text{Si}) = 63 / 24 : 37 / 28 = 2:1$$

Следовательно при прокаливании смеси образуется силицид магния состава Mg_2Si ($M = 70$ г/моль)



При растворении силицида магния в хлороводородной кислоте протекает реакция с выделением газообразного силана:

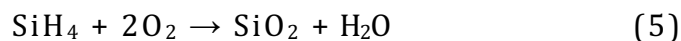


Правильность этого уравнения, а именно мольное отношение $\text{Mg}_2\text{Si}:\text{SiH}_4=1:1$, подтверждается количествами силицида, вступившего в реакцию, и образующегося силана, рассчитанными по результатам опыта:

$$n(\text{Mg}_2\text{Si})=m(\text{Mg}_2\text{Si})/M(\text{Mg}_2\text{Si})=1,52/76=0,02 \text{ моль}$$

$$n(\text{SiH}_4)=V(\text{SiH}_4)/V_M=0,448/22,4=0,02 \text{ моль}$$

Силан реагирует с кислородом согласно уравнению:



Материальный баланс кислорода в реакционной системе выражается следующим образом

$$\text{Начальное количество } n_1=V/V_m=1/22,4=0,0446 \text{ моль}$$

$$\text{расход в реакции } n_2=0,04 \text{ моль}$$

$$\text{осталось } n_3=0,0446 - 0,04 = 0,0046 \text{ моль}$$

В соответствии с газовым законом при $T=const$ давление в сосуде по окончании реакции равно:

$$p_2=n_3p_1/n_1=0,0046/0,0446=0,1 \cdot p_1$$

что согласуется с данными задачи.