### Решение задания теоретического тура РХО-2005 для 9 класса

### №9-1-2005респ.

Надо полагать, что в трубке оксида меди (II) восстанавливается водородом до металлической меди, причем восстановление протекает не полностью (реакционная масса взаимодействует с соляной кислотой, а медь с ней не реагирует). Стало быть, данную задачу целесообразно решать с конца.

Найдем массу прореагировавшей соляной кислоты.

Запишем уравнение реакции и найдем массу оксида меди (II), растворившегося в соляной кислоте:

$$CuO + 2HCl \rightarrow CuCl_2 + H_2O$$
 (1)

Нетрудно подсчитать что n(HCl)=7,3/36,5=0,2 моль; по уравнению реакции n(CuO)=0,1 моль, m(CuO)=8 г. Таким образом, в реакцию с газами вступило 112-8=104 г оксида меди (II).

До сих пор задача не содержала «подводных камней». Посмотрим, что будет дальше. Очевидно, что окси меди (II) восстанавливается водородом:

$$CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O \tag{2}$$

Количество оксида меди, вступившего в реакцию: n(CuO)=104/80=1,3 моль. Если действовать по схеме «один реагент» (см. п.1), по уравнению (2) можно рассчитать, что n(HCl)=1,3 моль. Но тогда получается, что объем исходной смеси должен быть никак не меньше 1,3·22,4=29,12 л, а у нас только 22,4 л. Что-то не сходится! Неужели опечатка?

Никаой опечатки, увы нет. Оказывается аммиак при нагревании также может реагировать с оксидом меди (II):

$$3CuO + 2NH_3 \rightarrow 3Cu + N_2 + 3H_2O$$
 (3)

Введем обозначение:  $n(H_2)=x$ ,  $n(NH_3)=y$ , тогда, согласно уравнению (2) и (3),

$$\begin{cases} 1,5y+x=1,3\\ x+y=1 \end{cases}$$

откуда получим: y=0,6; x=0,4. Дальнейшее дело техники. Масса аммиака в данной смеси:  $m(NH_3)=0,6\cdot17=10,2$  г. Масса водорода:  $m(H_2)=0,4\cdot2=0,8$  г. Отсюда массовая доля аммиака в исходной смеси равна:

$$w(NH_3) = \frac{10,2}{10,2+0,8} = 0,927$$
 или 92,7%

Таким образом, на долю водорода приходится 7,3% по массе.

#### №9-2-2005респ.

- 1)  $2AgNO_3 + 2KOH \rightarrow Ag_2O + 2KNO_3 + H_2O$
- 2)  $AgNO_3 + NH_4OH + CH_3C \equiv CH \rightarrow CH_3C \equiv CAg \downarrow + NH_4NO_3 + H_2O$
- 3)  $[Ag(NH_3)_2]OH + CH_3C \equiv CH \rightarrow CH_3C \equiv CAg \downarrow + 2NH_3 + H_2O$
- 4)  $Ag_2O + 4NH_3 + H_2O \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]OH$
- 5)  $Ag_2O + 2HCl \rightarrow 2AgCl + H_2O$
- 6)  $3Ag + 4HNO_3(pa36) \rightarrow 3AgNO_3 + NO + 2H_2O$

```
7) Ag + 2HNO<sub>3</sub>(конц) → AgNO<sub>3</sub> + NO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O

AgNO<sub>3</sub> + KCl → AgCl↓ + KNO<sub>3</sub>

8) AgCl + 2NH<sub>3</sub> → [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl

9) CH<sub>3</sub>COOAg + HCl → CH<sub>3</sub>COOH + AgCl↓

10)2Ag + 2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(конц) → Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + SO<sub>2</sub>↑ + 2H<sub>2</sub>O

11)Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2NH<sub>3</sub> → [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]2SO<sub>4</sub>

12)[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2HI → 2AgI↓ + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

13)CH<sub>3</sub>COOAg + KI → AgI↓ + CH<sub>3</sub>COOK

14)[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]OH + 3CH<sub>3</sub>COOH → CH<sub>3</sub>COOAG + 2CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O

15)2CH<sub>3</sub>C≡CAg + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → 2CH<sub>3</sub>C≡CH + 2Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

16)[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 6HCl → 2AgCl↓ + 4NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

17)[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl + 2HI → AgI↓ + NH<sub>4</sub>Cl + NH<sub>4</sub>I
```

# №9-3-2005респ.

Элемент A – неметалл, так как П – газ, а гидриды металлов – твердые вещества. Элемент а не находится в IV или V группе периодической системы Д.И. Менделеева – едкое кали не взаимодействует с водородными соединениями типа CH<sub>4</sub> и NH<sub>3</sub>. Вещество а не галоген: галогены не взаимодействуют напрямую с кислородом. Получается что A – сера.

Сера горит на воздухе, превращаясь в сернистый ангидрид SO2 (Б):

$$\begin{array}{ccc} S + O_2 \longrightarrow SO_2 \\ A & & B \end{array}$$

Окисление  $SO_2$  в серный ангидрид  $SO_3$  (B) проводят при температуре 450°C на сложном катализаторе  $V_2O_5/SiO_2/Al_2O_3$  и др:

$$2SO_2 + O_2 \xrightarrow{t^0C, \text{ KAT}} 2SO_3$$

$$B$$

Взаимодействуя с водой, SO<sub>3</sub> дает серную кислоту:

$$\begin{array}{c} SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \\ B & \Gamma \end{array}$$

С серной кислотой гидроксид калия может образовать кислые и средние соли, но последующее превращение исходит из KHSO<sub>4</sub>:

$$H_2SO_4 + KOH \rightarrow KHSO_4 + H_2O$$
  $\Gamma$  Д

Когда концентрированный раствор бисульфата калия подвергают электролизу, на катоде происходит выделение водорода и накопление КОН, а на аноде по схеме

$$2HSO_4^- - 2e^- \rightarrow H_2S_2O_8$$

Образуется надсерная (пероксодвусерная) кислота, содержащая в своем составе пероксидную цепочку -O-O- если катодное и анодное пространства не разделены диафрагмой, то по завершении электролиза в результате нейтрализации получается малорастворимый перосульфат калия  $K_2S_2O_8$ :

$$2KHSO_4 \xrightarrow{\text{электролиз}} K_2S_2O_8 + H_2$$

Сера с водородом образует соединения различного состава (например,  $H_2S$ ,  $H_2S_2$ ,  $H_2S_3$ ), представляющие собой газы или маслообразные жидкости с резким запахом. Сероводород  $H_2S$  – наиболее устойчивый гидрид серы – образуется при нагревании водорода с серой:

$$\begin{array}{ccc} S + H_2 &\longleftrightarrow H_2 S \\ A & \Pi \end{array}$$

Равновесие этой реакции смещено в сторону образования сероводорода лишь до 350оС, а при более высоких температурах он разлагается.

Персульфаты – сильные окислители, тогда как сероводород – восстановитель, при их взаимодействии в присутствии воды образуется серная кислота и бисульфат калия:

$$4K_2S_2O_8 + H_2S + 4H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 8KHSO_4$$
 Е П  $\Gamma$  Д

$$S_2O_8^{2-} + 2H + 2e^- \rightarrow 2HSO_4^-$$
 4  
 $H_2S + 4H_2O - 8e^- \rightarrow H_2SO_4 + 8H^+$  1

Сернистый ангидрид дает с едким кали в зависимости от соотношения реагентов кислую или среднюю соль. Из дальнейших превращений следует, что продукт Ж – средняя соль K2SO3:

$$SO_2 + 2KOH \rightarrow K_2SO_3 + H_2O$$
  
 $\nearrow$ 
 $\nearrow$ 

Сульфиты способны присоединять при кипячении серу с переходом в соли тиосерной (серноватистой) кислоты:

$$K_2SO_3 + S \rightarrow K_2S_2O_3$$
  
 $\mathcal{K} \quad A \quad 3$ 

Тиосульфату калия отвечает структурная формула:

из которой видно, что один атом серы имеет степень окисления -2, а другой +6. Известны только средние соли тиосерной кислоты, поэтому исходное вещество тоже средняя соль,  $\mathbb{K}$  -  $\mathbb{K}_2 SO_3$ 

серная кислота вытесняет из тиосульфата тиосерную кислоту  $H_2S_2O_3$ , которая в свободном состоянии неустойчива и распадается на серу, диоксид серы и воду:

$$K_2S_2O_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow [2KHSO_4 + H_2S_2O_3] \rightarrow S + SO_2 + 2KHSO_4 + H_2O$$
 3  $\Gamma$  A E Д

Сероводородной кислоте соответствуют средние и кислые соли, называемые сульфидами и гидросульфидами. Все гидросульфиды растворимы в воде и существуют лишь в растворах. Вещество  $\Pi$  – средняя соль, сульфида калия  $K_2S$ :

$$H_2S + 2KOH \rightarrow K_2S + 2H_2O$$
 $\Pi$ 
 $\Pi$ 

Для серы характерны тенденции к образованию связи нескольких атомов S между собой. Так, сульфиды щелочных металлов при нагревании реагируют в растворах с серой, образуя полуисульфиды:

$$K_2S + nS \rightarrow K_2S_{n+1}$$
 где  $n=1-8$  Л М

По мере увеличения содержания серы в полисульфидах окраска их меняется от желтой  $(K_2S_2)$  до красной  $(K_2S_9)$ .

Обработка полисульфидов избытком серной кислоты сопровождается выделением элементарной серы, сероводорода и гидросульфата калия:

$$K_2S_{n+1} + 2H_2SO_4 \rightarrow nS + H_2S + 2KHSO_4$$
 М  $\Gamma$  А  $\Pi$  Д

Ответ: A=S, Б=SO<sub>2</sub>, B=SO<sub>3</sub>,  $\Gamma$ =H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $\mathcal{A}$ =KHSO<sub>4</sub>, E=K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>,  $\mathcal{H}$ =K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 3=K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\mathcal{A}$ =K<sub>2</sub>S<sub>n</sub>, M=K<sub>2</sub>S<sub>n+1</sub>,  $\Pi$ =H<sub>2</sub>S.

# №9-4-2005респ.

А- неопентан, Б – пропан, В – этан

- 1) Одинаковый элементный состав означает одинаковые соотношения между числом атомов С и H, суть одинаковую общую формулу для всех трех веществ.
- 2) Из рассмотрения уравнений реакций горения

A: 
$$C_xH_y + (x+y/4)O_2 \rightarrow xCO_2 + y/2H_2O$$
  
Б:  $C_aH_b + (a+b/4)O_2 \rightarrow aCO_2 + b/2H_2O$   
В:  $C_cH_d + (c+d/4)O_2 \rightarrow cCO_2 + d/2H_2O$   
откуда, с учетом п.1,  $x=a+c$ ;  $y=b+d$ 

- 3) Несуществование изомеров для A и Б говорит о том, что если A и Б алканы, то число атомов углерода в их молекулах не превышает 3 для одного и 2 для другого. Если они содержат кратную связь, то по крайне мере один из них дожжен иметь изомер (т.к. из соединений с кратной саязью не содержат изомеров только этилен и ацетилен, но они относятся к разным гомологическим рядам, что противоречит условию задачи). Следовательно, A, Б и В алканы. Причем число атомов углерода в молекуле A не превышает 5 (2+3).
- 4) Наличие только одного монобромпроизводного А означает равноценность всех атомов углерода. Это может быть реализовано, например, если они образуют цикл, причем либо ароматический, либо не содержащий кратных связей. Однако эти соединения не удовлетворяют условию задачи, т.к. их брутто формула отдична от брутто формулы алканов. В случае невозможности циклической структуры равноценность может быть достигнута, если стркутура исходит из четвертичного атома С и все концевые атомы симметричны, как, например, неопентане:

$$\begin{array}{c|c} CH_3 & CH_3 \\ \hline \\ CC & CH_3 \\ \hline \\ CH_3 & hv \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} H_3C & CH_3 \\ \hline \\ CC & CH_2Br \\ \hline \\ CC & CH_3 \end{array}$$

Неопентан – единственное соединение A, удовлетворяющее условиям задачи. Тогда Б и B должны быть этан и пропан.

Даная задача является примером, в котором умение использовать методы расчета по уравнениям реакции является только вспомогательным аппаратом. Вклад качественной части значительно превышает вклад расчетной, и тем не менее без хорошего умения правильно оценить количественные данные в задаче она не может быт решена.

## №9-5-2005респ.

$$C_xH_y + (x + y/4)O_2 \rightarrow {}_{X}CO_2 + y/2H_2O$$

Количество реагентов и продуктов реакции:

$$n_{H_2O} = rac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = rac{0,162}{18} = 0,009$$
 моль

$$n_{C_x H_y} = \frac{0,009}{y/2} = \frac{0,018}{y}$$
 моль (1)

$$n_{O_2} = \left(x + \frac{y}{4}\right) * \frac{0,009}{y/2} = \frac{x+4}{y} * 0,018$$
 моль (2)

$$n_{CO_2} = x * \frac{0,009}{v/2} = \frac{x}{v} * 0,018$$
 моль (3)

До реакции:

$$n_{\scriptscriptstyle CMECU} = rac{P*V}{R*T} = rac{101,325*1}{8.314*406.5} = 0$$
,03 моль

$$n_{C_x H_y} + 2n_{O_2} = 0.03$$
 моль (4)

После реакции:

$$n_{\scriptscriptstyle \mathit{CMeCu}} = rac{P*V}{R*T} = rac{106,4*1}{8,314*406,5} = 0,0315$$
 моль

$$n_{CO_2} + n_{O_2} + n_{H_2O} = 0$$
,0315 моль

$$n_{CO_2} + n_{O_2} = 0,0225$$
 моль (5)

При подставлении (1), (2) и (3) в уравнение (4) и (5) получаем уравнение с двумя неизвестными; x=3, y=6. Стехиометрическая формула неизвестного углеводорода: C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

Составу С<sub>3</sub>Н<sub>6</sub> соответствуют два углеводорода:

$$CH_3CH=CH_2$$
  $H_2C$   $CH_2$  пропен циклопропан

Установить какой из этих углеводородов содержится в исходной смеси без дополнительных данных не возможно.

## №9-6-2005респ.

По окончании полного сгорания алкана смесь состоит из углекислого газа, воды и кислорода. Вода при стандартных условиях – жидкость. Значит, в конечной смеси имеются два газа - кислород и углекислый газ. Найдем процентное содержание углекислого газа и кислорода в конечной смеси в объемных процентах.

Пусть процентное содержание кислорода равно х, тогда

$$\frac{32x + 44(100 - x)}{100} = 19 \cdot 2 = 38$$

отсюда

$$\varphi(O_2) = \varphi(CO_2) = 50\%$$

Предположим, что перед началом реакции был 1 моль смеси газов. Пусть  $n(C_nH_{2n+2})$ =у моль, тогда  $n(O_2)$ =(1-y) моль.

Составим уравнение реакции горения алкана:

$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O$$

Исходное количества Вещества, моль	Количество вещества,	Оставшиеся/образовавшиеся
	прореагировавших в ходе	количества вещества после реакции,
	реакции	моль
Y	y (1,5n-0,5)y	0
1-y		1-1,5ny-1,5y
0		ny

После реакции  $n(O_2)=n(CO_2)$ , следовательно,

$$1=1,5y+2,5ny$$

$$y = \frac{1}{2.5n + 1.5}$$

С другой стороны,

$$\frac{M(\text{алкана}) \cdot n(\text{алкана}) + M(O_2) \cdot n(O_2)}{n(\text{алкана}) + n(O_2)} = D_{H_2} \cdot M(H_2)$$

$$(14n+2)y+32(1-y)=33,4$$

Подставим в это выражения значение для у

$$\frac{1}{2.5n+1.5} = \frac{1,34}{14n-30}$$

Решая уравнение получаем n=3, тогда формула алкана C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-пропан

## №9-7-2005респ.

1) 
$$\ln\left(\frac{m_0}{m}\right) = \lambda \cdot t = \frac{\ln 2 \cdot t}{t_{1/2}}$$

a) 
$$\ln\left(\frac{2}{m}\right) = \frac{\ln 2.24}{12} \implies m = 0.5 \text{ r}$$

б) 
$$\ln\left(\frac{2}{m}\right) = \frac{\ln 2.48}{12} \implies m = 0.125 \ \Gamma$$

2) 
$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{1.7 \cdot 10^{-17}} = 6 \cdot 10^{16} \text{ c}$$

Таким образом, за 1 с из  $6\cdot 10^{16}$  ядер изотопа  $^{40}$ К распадается одно ядро

- 3) Равновесное состояние в радиоактивных рядах выражается уравнением  $\lambda_1 \cdot N_1 = \lambda_2 \cdot N_2 = \dots = \text{сonst}$ , где N-число атомов радиоактивного изотопа в данный момент времени. Поскольку U и Ra члены радиоактивного ряда, то для них справедливо равенство  $\lambda(U) \cdot N(U) = \lambda(\text{Ra}) \cdot N(\text{Ra})$  или, так как  $\lambda$  и  $T_{1/2}$  обратно пропорциональны друг другу, то  $\frac{N(U)}{T_{\frac{1}{2}}(U)} = \frac{N(Ra)}{T_{\frac{1}{2}}(Ra)}, \text{ откуда } T_{\frac{1}{2}}(U) = \frac{N(U)T_{\frac{1}{2}}(Ra)}{N(Ra)} = \frac{1 \cdot 1600 \cdot 226}{238 \cdot 3.3 \cdot 10^{-7}} = 4,5 \cdot 10^9 \text{ лет}$
- 4) 1. Так как  $\lambda T_{1/2}$ =0,693, то  $\lambda$ (Ra)=0,693/ $T_{1/2}$ (Ra)=0,693/(1617·365·24·3600)=1,36·10<sup>-11</sup> 2. Если  $\lambda$ (Ra)= 1,36·10<sup>-11</sup> $\approx$ 1,4·10<sup>-11</sup>= 14/10<sup>12</sup>, то из 10<sup>12</sup> атомов за 1 с распадаются 14 атомов радия
- 5) Известно, что из радия массой 1 г за одну секунду выделяется гелий объемом  $5,03\cdot10^{-9}$  см<sup>3</sup> (н.у). По сцинтилляциям т.е. вспышкам на экране, из ZnS определено, что в этом объеме содержится  $13,6\cdot10^{10}$   $\alpha$ -частиц. Тогда в  $5,03\cdot10^{-9}$  см<sup>3</sup> содержится  $13,6\cdot10^{10}$  атомов He, а в объеме одного моля газа (н.у.), т.е. в  $22,4\cdot10^3$  см<sup>3</sup>, число атомов, равное постоянной Авогадро  $N_4$ :

$$5,03\cdot10^{-9}$$
 — 13,6·10<sup>10</sup> атомов

22,4·
$$10^3$$
 —  $N_A$  атомов

$$N_A$$
=6,056·10<sup>23</sup> атомов

## №9-8-2005респ.

$$CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$$

$$n(H_2SO_4)=n(CuSO_4)=0,2516$$
 моль

Масса раствора CuSO<sub>4</sub>, полученного в результате реакции:

$$m(p-pa) = m(CuO) + m(p-paH_2SO_4) = m(CuO) + \frac{n(H_2SO_4)M(H_2SO_4)}{w(H_2SO_4)} = 20 + \frac{0,2516\cdot98}{0,2} = 143,28\,\varepsilon$$

Массовая доля CuSO<sub>4</sub>:

а) в полученном растворе

$$w(CuSO_4) = \frac{m(CuSO_4)}{m(p-pa)} = \frac{n(CuSO_4)M(CuSO_4)}{m(p-pa)} = 0.28$$

б) в насыщенно растворе при 20°C

$$w(CuSO_4)=20.9/120.9=0.173$$

в) в кристаллогидрате  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 

$$w(CuSO_4) = \frac{M(CuSO_4)}{M(CuSO_4 \cdot 5H_2O)} = 0,639$$

Уравнение массового баланса для CuSO<sub>4</sub>:

$$0,639m_1+0,173m_2=0,28m$$

Где m<sub>1</sub>- масса кристаллогидрата; m<sub>2</sub> – масса насыщенного при 20°C раствора; m – масса раствора CuSO<sub>4</sub>, полученного в результате реакции при более высокой температуре:

$$0,639m_1 + 0,173(143,28-m_1) = 0,28.143,28$$

В результате кристаллизации будет получено 32,9г CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O