

Десятый класс

Решение задачи 10-1 (автор Долженко В. Д.)

1. Вещество **В** образуется при взаимодействии простого вещества **Е** с Mg, т. е. имеет состав Mg_xE , далее это вещество реагирует с кислотой при этом образуется газ. Таким образом, газ **А** образован элементом **Е** и водородом ($Mg_xE + 2xHCl = xMgCl_2 + H_{2x}E$). Из плотности газа при н. у. вычисляем его молярную массу: $M = d \cdot V_M = 1,4323 \cdot 22,4 = 32,08$ г/моль, что соответствует SiH_4 , по молярной массе подходит также N_2H_4 , однако в силу основного характера этого соединения оно не может быть получено действием соляной кислоты.

Д образуется при взаимодействии **А** с кислородом, из чего следует, что **Д** скорее всего является оксидом.

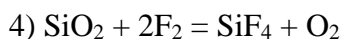
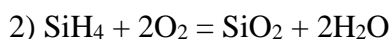
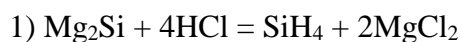
При взаимодействии **Д** с F_2 , образуется фторид или оксофторид (т. к. **Д** образуется при взаимодействии с O_2), его молярная масса: $M = d \cdot V_M = 4,647 \cdot 22,4 = 104,09$ г/моль. Близкие молярные массы имеют RbF , ZnF_2 , SiF_4 , POF_3 . Однако RbF , ZnF_2 – твердые соединения в силу ионного характера связи. POF_3 не подходит, т. к. в этом случае **Е** – фосфор, **В** – фосфид магния, **А** – фосфин, а **Д** – HPO_3 , это вязкая гигроскопичная жидкость не может входить в состав горных пород.

Таким образом, элемент **Е** – кремний, **В** – Mg_2Si , **А** – SiH_4 , **Д** – SiO_2 , **С** – SiF_4 .

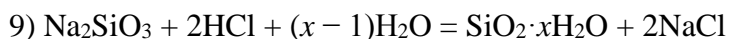
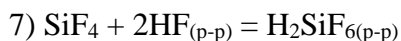
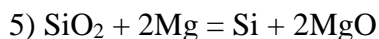
При взаимодействии Si с хлором образуется хлорид $SiCl_4$ (**L**). Кремний реагирует с щелочами с выделением водорода и образованием силиката (**I**). «Кремниевая кислота» очень слабая и легко вытесняется из солей в виде $SiO_2 \cdot xH_2O$ (**H**). Сродство кремния к фтору велико и гидратированный оксид растворяется в плавиковой кислоте с образованием гексафторкремниевой кислоты H_2SiF_6 (**G**).

A	B	C	D	E	L	G	H	I
SiH_4	Mg_2Si	SiF_4	SiO_2	Si	$SiCl_4$	$H_2SiF_{6(p-p)}$	$SiO_2 \cdot xH_2O$	Na_2SiO_3

Уравнения реакций:



(в ходе этой реакции выделяется большое количество теплоты, поэтому OF_2 в условиях реакции образоваться не может, т. к. термически неустойчив)



(SiO_2 , H_2SiO_3 или H_4SiO_4 – неверно, т. к. в условиях реакции образуется смесь поликремниевых кислот)

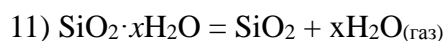
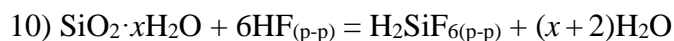
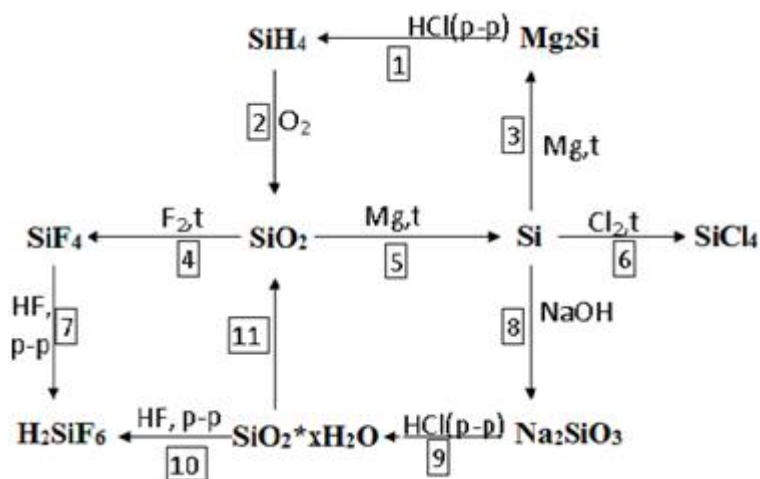


Схема превращений:



2. Минералы имеющие состав SiO_2 – кварц, кристобалит, стриховит, тридимит, коэсит, горный хрусталь и многие другие.

Система оценивания:

Уравнения реакций 1–11 по 1,5 балла,	16,5 баллов
Расчет молярной массы (А, С) по 1,5 балла	3 балла
Название минерала	0,5 балла
ИТОГО	20 баллов

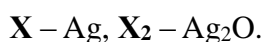
Решение задачи 10-2 (авторы А. А. Дроздов, М. Н. Андреев)

1. По условию задачи соединение X_2 может быть оксидом металла X. Общая формула оксида металла XO_n , тогда справедливо соотношение

$$93,1/M(\text{X}) : 6,9/16 = 1 : n; \quad (1)$$

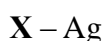
где $M(\text{X})$ – молярная масса металла и $n = 0,5; 1; 1,5; 2; \dots$ Преобразуя (1), получим

$M(\text{X}) = 215,9 \cdot n$ и при $n = 0,5$ получаем $M(\text{X}) = 107,9$ г/моль, что соответствует молярной массе серебра.

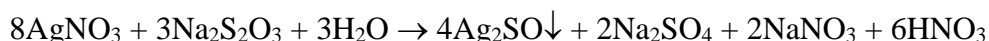
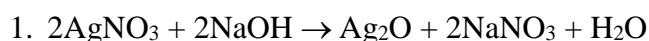


Нагревание солей серебра обычно приводит к восстановлению металла. Тогда $M(\text{X}_1) = M(\text{Ag}) / (1 - 0,365) = 170$ г/моль. Это соответствует молярной массе нитрата серебра, которое широко используется в аналитической химии.

Серый порошок, образующийся при нагревании X_3 на воздухе – это металлическое серебро. В 1,1 г X_3 содержится 0,9 г серебра. В расчете на 1 моль серебра молярная масса $\text{X}_3 = (108 \cdot 1,1) / 0,9 = 132$ г/моль. Можно предположить, что X_3 состоит также из серы и кислорода. Тогда $132 = 108 + 32/2 + 16/2$, то есть простейшая формула $\text{X}_3 - \text{AgS}_{1/2}\text{O}_{1/2}$ или Ag_2SO . Это может соответствовать **смешанной соли двух анионов** – сульфида и сульфата (сульфита там быть не может, так как сульфиты разлагаются кислотами, а в реакции образования соли происходит выделение кислоты) состава $\text{Ag}_{2n}\text{S}_x(\text{SO}_4)_y$. Соответствие брутто-формуле Ag_2SO возможно при $n = 4, x = 3, y = 1$. $\text{X}_3 - \text{Ag}_8\text{S}_3\text{SO}_4$.



2. Уравнение реакций:



Система оценивания:

- | | |
|---|----------|
| 1. Определение X и X_1 – по 2 балла | 4 балла |
| 2. За определение X_2 | 2 балла |
| 3. За определение простейшей формулы X_3 | 2 балла |
| 4. За 4 уравнения реакций – по 2 балла | 8 баллов |
| 5. За установление точного состава X_3 | 3 балла |
| 6. За отнесение X_3 к смешанным солям | 1 балл |

ИТОГО 20 баллов

Решение задачи 10-3 (авторы Апяри В. В., Архангельская О. В., Емельянов В. Е.)

По условию задачи в каждом из 3-х случаев происходит двукратное разбавление всех веществ в смеси.

Выход 1

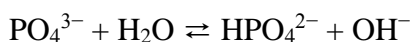
1.

моль/л	H_3PO_4	+	3KOH	=	K_3PO_4	+	$3\text{H}_2\text{O}$
Было	0,05		0,15				
Прореаг.	0,05		0,15				
Ост., образ.	0		0		0,05		

2. Молярная концентрация K_3PO_4 равна 0,05 моль/л.

3. PO_4^{3-} – основание.

4. $\text{K}_3\text{PO}_4 \rightarrow 3\text{K}^+ + \text{PO}_4^{3-}$



$$5. K_r = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_{\text{III}}} = \frac{10^{-14}}{4,79 \cdot 10^{-13}} = 0,0209$$

6. Из уравнения равновесия следует, что концентрации продуктов гидролиза равны между собой и равны концентрации прогидролизованых ионов соли. Отсюда:

$$K_r = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_c - [\text{OH}^-]}$$

Пусть $[\text{OH}^-] = x$, тогда:

$$0,0209(0,05 - x) = x^2;$$

$$x^2 + 0,0209x - 0,001045 = 0$$

$$x = 0,024 \quad (-0,044 \text{ не подходит})$$

$$\text{pOH} = -\lg 0,024 = 1,62,$$

$$\text{pH} = 14 - 1,62 = 12,38 \approx \mathbf{12,4}$$

*Принимается и решение без учета вклада прогидролизованых ионов соли.

Но поскольку здесь степень гидролиза $h = [\text{OH}^-]/C(\text{K}_3\text{PO}_4) = 0,024 \cdot 100/0,05 = 48\%$, за оценку значения pH в этом случае дается 0,5 балла.

$$K_r = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_c}$$

Пусть $[\text{OH}^-] = x$, тогда:

$$0,0209 \cdot 0,05 = x^2$$

$$x = 0,032$$

$$\text{pOH} = -\lg 0,032 = 1,49,$$

$$\text{pH} = 14 - 1,49 = 12,49 \approx \mathbf{12,5}$$

Выход 2

1.

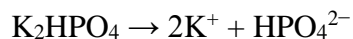
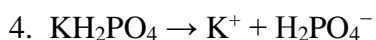
моль/л	H_3PO_4	+	KOH	=	KH_2PO_4	+	H_2O
Было	0,05		0,07				
Прореаг.	0,05		0,05				
Ост., образ.	–		0,02		0,05		
ДАЛЕЕ							
моль/л	KH_2PO_4	+	KOH	=	K_2HPO_4	+	H_2O
Было	0,05		0,02				
Прореаг.	0,02		0,02				
Ост., образ.	0,03		–		0,02		

Или суммарное уравнение:

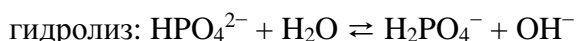
моль/л	$5\text{H}_3\text{PO}_4$	+	7KOH	=	$3\text{KH}_2\text{PO}_4$	+	$2\text{K}_2\text{HPO}_4$	+	$7\text{H}_2\text{O}$
Было	0,05		0,07						
Прореаг.	0,05		0,07						
Ост., образ.	–		–		0,03		0,02		

2. Молярная концентрация K_2HPO_4 равна 0,02 моль/л. Молярная концентрация KH_2PO_4 равна 0,03 моль/л.

3. Буферная система. В этой системе K_2HPO_4 (HPO_4^{2-}) играет роль сопряженного основания, а KH_2PO_4 (H_2PO_4^-) – роль сопряженной кислоты.



Равновесие, связывающее кислоту H_2PO_4^- с сопряженным с ней основанием HPO_4^{2-} в водном растворе, может быть записано и как диссоциация, и как гидролиз:



* Принимается запись любого из этих равновесий

$$5. K_{\text{дн}} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}, K_{\text{г}} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

* Принимается запись любой из этих констант (т. е. расчет можно вести по любому из 2-х равновесий и, соответственно, констант.

6. Равновесная концентрация дигидрофосфат-ионов равна $C_M(\text{KH}_2\text{PO}_4)$ за вычетом концентрации протидиссоциировавших ионов H_2PO_4^- , которая, в свою очередь, равна $[\text{H}^+]$, и плюс концентрация ионов H_2PO_4^- , которые образовались за счет гидролиза HPO_4^{2-} , равная $[\text{OH}^-]$. Аналогично, концентрация ионов HPO_4^{2-} увеличивается на величину, равную $[\text{H}^+]$, и уменьшается на величину, равную $[\text{OH}^-]$.

Константа равновесного процесса ($K_{\text{дп}} = 6,23 \cdot 10^{-8}$):

$$K_{\text{дп}} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{[\text{H}^+] \cdot (C_c + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-])}{C_k - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]} \approx \frac{[\text{H}^+] \cdot C_c}{C_k} \quad [\text{H}^+] = K_{\text{дп}} \frac{C_k}{C_c}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg K \frac{C_k}{C_c} = \text{pK} + \lg K \frac{C_c}{C_k}$$

Фактически, мы вывели уравнение Гендерсона, которое можно использовать напрямую, не затрачивая времени на его вывод.

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{дп}} + \lg \frac{C_c}{C_k} = -\lg 6,23 \cdot 10^{-8} + \lg \frac{0,02}{0,03} = 7,205 - 0,176 = 7,0$$

Если расчет вести по уравнению гидролиза, то сначала надо рассчитать $K_{\text{г}}$:

$$K_{\text{г}} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = K_{\text{г}} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_{\text{дп}}} = \frac{10^{-14}}{6,23 \cdot 10^{-8}} = 1,605 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{pOH} = \text{pK}_{\text{г}} + \lg \frac{C_k}{C_c} = 6,79 + \lg \frac{0,03}{0,02} = 6,79 + 0,176 = 6,97 \quad \text{pH} = 14 - 6,97 = 7,03 \approx \mathbf{7,0}$$

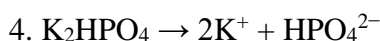
Выход 3

1.

моль/л	H_3PO_4	+	2KOH	=	K_2HPO_4	+	$2\text{H}_2\text{O}$
Было	0,05		0,1				
Прореаг.	0,05		0,1				
Ост., образ.	–		–		0,05		

2. Молярная концентрация K_2HPO_4 равна 0,05 моль/л.

3. K_2HPO_4 является, согласно протолитической теории, амфолитом, т. е. анион этой соли может проявлять свойства кислоты (отдавая протон) и свойства основания (принимая протон):



$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$ гидролиз, HPO_4^{2-} – основание

$$5. K_{\text{дш}} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4,79 \cdot 10^{-13}, K_r = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{\text{дш}}} = \frac{10^{-14}}{6,23 \cdot 10^{-8}} = 1,6 \cdot 10^{-7}$$

6. $K_r \gg K_{\text{дш}}$ (более чем на 5 порядков), значит мы можем рассчитывать рН по равновесию гидролиза.

$$K_r = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_c - [\text{OH}^-]}$$

Пусть $[\text{OH}^-] = x$, тогда:

$$1,6 \cdot 10^{-7} \cdot 0,05 - 1,6 \cdot 10^{-7}x = x^2$$

$$x^2 + 1,6 \cdot 10^{-7}x - 8 \cdot 10^{-9} = 0$$

$$x = 8,94 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = -\lg x = 4,05; \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 9,95 \approx \mathbf{10,0}$$

*Можно считать и по упрощенной формуле:

$$K_r = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_c}$$

Тогда $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_r \cdot C_c} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-7} \cdot 0,05} = 8,9 \cdot 10^{-5}$, $\text{pOH} = 4,05$, $\text{pH} = 9,95 \approx \mathbf{10,0}$

Система оценивания:

№	Что оценивается	Выход 1	Выход 2	Выход 3
		баллы		
1	Уравнение(я) реакции(й)	0,5	1	0,5
2	Продукт(ы) и концентрации продукта(ов)	0,5	1	0,5
3	Тип системы	1	1	1,5
4	Уравнение(я) диссоциации	0,5	1	0,5
	Уравнение(я) равновесия	0,5	1	1
5	Выражение(я) для констант(ы) равновесия	0,5	1	1
	Сравнение констант и вывод			1
6	Оценка значения рН до десятых долей логарифм.ед.	1,5*	1,5	1,5
ИТОГО		20 баллов		

*Если решение без учета вклада прогидролизовавшихся ионов соли, то за оценку значения рН дается 0,5 балла.

Решение задачи 10-4 (автор С. Г. Бахтин)

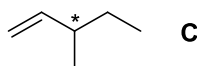
1. Для упрощения расчета составим таблицу, обозначив как a – общий объем алкенов в исходной смеси:

V, л	C_nH_{2n}	+	H_2	\rightarrow	C_nH_{2n+2}
Было	a		$7,17 - a$		0
Вступило в реакцию	$0,75a$		$0,75a$		$0,75a$
После реакции	$0,25a$		$7,17 - 1,75a$		$0,75a$

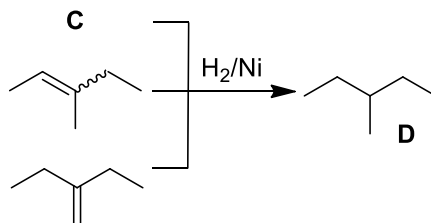
Конечный объем смеси = $0,25a + (7,17 - 1,75a) + 0,75a = 5,15$. Тогда $a = 2,693$ л $\approx 2,7$ л.

2. $M(C_nH_{2n}) = 10,1 / (2,7 / 22,4) = 84$, то есть молекулярная формула C_6H_{12} .

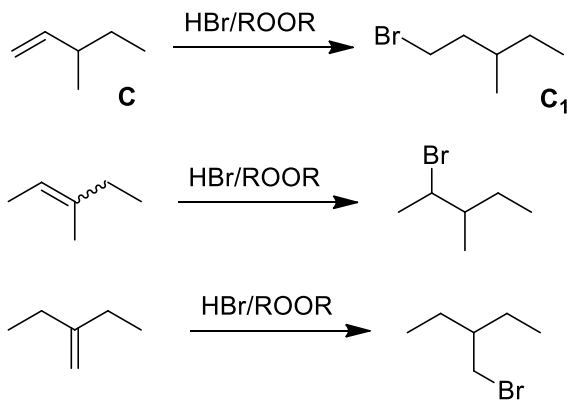
3. Молекулы **C** содержат асимметрический атом углерода, то есть атом с четырьмя разными заместителями. Для алкенов C_6H_{12} это возможно лишь для 3-метилпентена-1:



При гидрировании **C** превращается в 3-метилпентан. Существует еще только 2 структурно изомерных алкена, также образующих этот продукт в ходе гидрирования:



На основании результата взаимодействия алкенов с HBr невозможно различить **A** и **B**, поскольку, согласно условию, основным продуктом в реакциях всех трех углеводородов является бромид **E**. Однако взаимодействие с HBr в присутствии перекиси ($ROOR$) протекает против правила Марковникова и приводит к образованию разных продуктов:



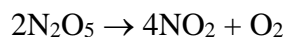
Бромид **C1** под действием основания отщепляет HBr , превращаясь обратно в **C**. Точно так же, в третьем варианте отщепление HBr возможно единственным способом с образованием

Система оценивания:

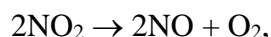
1	Расчет объема алкенов	2 балла
2	Установление молекулярной формулы алкенов	2 балла
3	Структурные формулы соединений А–Е – по 2 балла. Структурные формулы соединений А ₁ –С ₁ – по 1 баллу	13 баллов
4	Правильное указание соединения В – 1 балл. Два изомера с правильным названием – по 1 баллу за каждый (если есть изомеры, но нет названия с использованием E/Z-номенклатуры, то по 0,5 балла)	3 балла
ИТОГО		20 баллов

Решение задачи 10-5 (Ерёмин В. В., Лисицын А. З.)

1. При полном разложении 21,6 г (0,2 моль) N₂O₅:



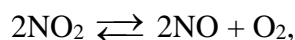
образуется 0,4 моль NO₂ и 0,1 моль O₂, всего в смеси стало 0,7 моль газов (включая исходные 0,2 моль O₂). Даже если бы весь NO₂ затем разложился на NO и O₂:



то общее количество газов составило бы 0,9 моль, на самом деле – меньше, так как NO₂ разлагается обратимо.

По условию, количество газов после реакции увеличилось в 4 раза. Если бы N₂O₅ был газом, то в конечной смеси должно было бы содержаться 1,6 моль газов, что невозможно. Следовательно, исходный N₂O₅ был твёрдым.

2. В конечной равновесной смеси содержится $0,2 \cdot 4 = 0,8$ моль газов. Пусть x моль NO₂ разложилось:



тогда состав равновесной смеси – следующий: $(0,4 - x)$ моль NO₂, x моль NO и $(0,3 + x/2)$ моль O₂.

$$(0,4 - x) + x + 0,3 + x/2 = 0,8.$$

$x = 0,2$. Состав смеси: 0,2 моль NO₂ (25 %), 0,2 моль NO (25 %), 0,4 моль O₂ (50 %).

Средняя молярная масса смеси:

$$M_{\text{ср}} = 0,25 \cdot 46 + 0,25 \cdot 30 + 0,5 \cdot 32 = 35 \text{ г/моль}.$$

Плотность смеси по водороду: $D_{\text{H}_2} = 35/2 = 17,5$.

3. При увеличении исходного количества N₂O₅ в конечной равновесной смеси станет больше вещества, однако константа равновесия разложения NO₂ не изменится. Поскольку объём сосуда в обоих случаях одинаковый, константу равновесия можно выразить не через

равновесные концентрации, а через равновесные моли. В первом опыте:

$$K = \frac{\nu(\text{NO})^2 \nu(\text{O}_2)}{\nu(\text{NO}_2)^2} = \frac{0.2^2 \cdot 0.4}{0.2^2} = 0.4.$$

Пусть исходное количество N_2O_5 во втором опыте было a моль, тогда после его полного разложения в сосуде содержалось $2a$ моль NO_2 и $(a/2 + 0,2)$ моль O_2 . Затем $2a \cdot 0,4 = 0,8a$ моль NO_2 разложилось на NO и O_2 и в равновесной смеси получилось: $1,2a$ моль NO_2 , $0,8a$ моль NO и $(0,5a + 0,2 + 0,4a) = (0,9a + 0,2)$ моль O_2 . Подставляем эти равновесные количества в константу равновесия:

$$K = \frac{\nu(\text{NO})^2 \nu(\text{O}_2)}{\nu(\text{NO}_2)^2} = \frac{(0,8a)^2 \cdot (0,9a + 0,2)}{(1,2a)^2} = 0,4.$$

$a = 0,778$ моль. В конечной смеси содержится $1,2 \cdot 0,778 = 0,933$ моль NO_2 , $0,8 \cdot 0,778 = 0,622$ моль NO и $0,9 \cdot 0,778 + 0,2 = 0,9$ моль O_2 , всего – 2,455 моль. Давление увеличилось по сравнению с первоначальным давлением O_2 в $2,455 / 0,2 = 12,3$ раза.

Ответы:

1. В твёрдом.
2. По 25 % NO и NO_2 , 50 % O_2 . Плотность по водороду – 17,5.
3. 0,778 моль N_2O_5 . В 12,3 раза.

Система оценивания:

1. Уравнение реакции разложения N_2O_5 – 1 балл
Расчет конечного количества молей в случае твердого и газообразного N_2O_5 – 2 балла,
определение агрегатного состояния – 2 балла.

Итого: 5 баллов.

2. Расчет конечного количества молей – 1 балл
Определение равновесного состава смеси в молях – 3 балла
Расчет мольных долей – 1 балл
Расчет выхода – 1 балл
Расчет плотности по водороду – 2 балла

Итого: 8 баллов.

3. Выражение для константы через моли или концентрации – 1 балл
Расчет численного значения константы в первом опыте – 1 балл
Определение равновесного состава через исходное количество N_2O_5 – 2 балла
Расчет исходного количества N_2O_5 через константу равновесия – 2 балла
Расчет отношения давлений – 1 балл

Итого: 7 баллов.

Всего 20 баллов