

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

Задача 9-1.

В 1744 г французский химик Руэль впервые чётко разделил соли на средние, кислые и основные. Однако долгое время эти понятия продолжали путать.

В статье «Новый способ получения вполне насыщенного углекислого кали» (1802 г.) известный русский химик Товий Ловиц указал на химические различия между средними и кислыми солями, а также описал способ приготовления одной из таких солей:

«Обыкновенный кали есть соль, химически пересыщенная своим основанием... Соль же, вполне насыщенную угольной кислотой, называют углекислым кали... Для получения углекислого кали холодный раствор обыкновенного кали в двойном количестве воды постепенно насыщают какой-либо слабой кислотой, например уксусом, растворенным в большом количестве холодной воды, при перемешивании деревянной лопаточкой. Так продолжают до тех пор, пока не обнаружится первый признак разогревания... Здесь действуют осторожно, поскольку та часть угольной кислоты, которой углекислый кали обязан состоянием своей полной насыщенности, настолько слабо связана с кали, что при одном лишь нагревании мало-помалу улетучивается...»

Из двух фунтов обыкновенного кали мне удалось получить примерно 7 унций углекислого кали».

1. Приведите современные формулы обыкновенного кали и углекислого кали.
2. Запишите 2 уравнения реакций, описанных Т.Ловицем.
3. Как обычно получали обыкновенный кали в XVII-XVIII в.в.? Какое другое название закрепилось в химии за обыкновенным кали?
4. Оцените выход углекислого кали по рецепту Т.Ловица.
5. В журнале «Химия» (приложение к газете «Первое сентября») в №10 за 2007 г. на стр. 18 утверждается, что «Кислые соли образуют только многоосновные кислоты». Подтвердите или опровергните это суждение.

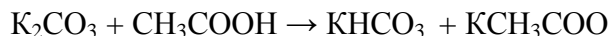
Для справок: 1 аптекарский фунт равен 12 унциям, 1 унция равна 29,86 г.

Решение (автор – Ю.Н. Медведев).

1. Обыкновенный кали – K_2CO_3 , углекислый кали – $KHCO_3$.
2.
$$K_2CO_3 + CH_3COOH \rightarrow KHCO_3 + KCH_3COO$$
$$2KHCO_3 \xrightarrow{t^\circ} K_2CO_3 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

3. Карбонат калия получали из золы растений. Так, зола подсолнуха содержит до 75% K_2CO_3 . Зола нагревали с водой, полученный щелок фильтровали и упаривали. Более привычное название карбоната калия – поташ.

4. В соответствии с уравнением реакции:



из 2 фунтов (717 г) карбоната калия должно получиться 523 г (17,5 унций) гидрокарбоната калия. Практический выход равен $7/17,5 \cdot 100 = 40\%$, что связано с большой растворимостью гидрокарбоната калия и большими потерями при перекристаллизации.

5. Кислые соли образуют и одноосновные кислоты. Так, хорошо известны гидрофторид калия KHF_2 , кислый иодат калия $KH(IO_3)_2$, менее известно образование кристаллического $CsHCl_2$ и др.

Система оценивания.

1. $2 \times 1 = 2$ (балла)
2. $2 \times 1 = 2$ (балла)
3. $2 \times 1 = 2$ (балла). 1 – за источник и способ, 1 – за тривиальное название.
4. $2 \times 1 = 2$ (балла) 1 – за расчет количества, 1 – определение выхода.
5. $2 \times 1 = 2$ (балла) 1 – за ответ, 1 – за примеры.

Всего – 10 баллов.

Задача 9-2.

Изоэлектронные молекулы (молекулы, имеющие одинаковое число электронов) обладают близкими характеристиками межмолекулярного взаимодействия, параметрами химической связи. В таблице приведены значения, характеризующие химическую связь и межмолекулярное взаимодействие для O_2 , N_2 , NO и CO .

| | I | II | III | IV |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|---------|
| Энергия связи, кДж/моль | 945,3 | 1076,4 | 631,6 | 493,6 |
| Длина связи, нм | 0,1098 | 0,1282 | 0,1151 | 0,1207 |
| Дипольный момент, Д | 0 | 0,11 | 0,16 | 0 |
| $T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$ | -195,8 | -191,5 | -151,7 | -182,97 |
| $T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$ | -210 | -205 | -163,7 | -218,8 |

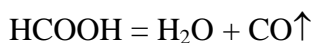
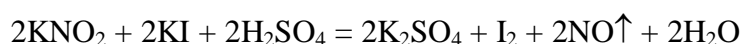
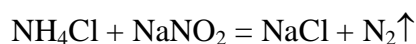
(Дипольный момент – величина, характеризующая асимметрию распределения положительных и отрицательных зарядов в электрически нейтральной системе (молекуле). Два одинаковых по величине заряда $+q$ и $-q$ образуют электрический диполь с

дипольным моментом равным $\mu = q \cdot l$, где l – расстояние между зарядами. 1Д (Дебай) = $0,333 \cdot 10^{-30}$ Кл·м)

1. Определите, какому из веществ (O_2 , N_2 , NO и CO) соответствуют данные столбцов **I – IV** (укажите, на основе каких данных Вы сделали это отнесение).
2. Какие из приведенных молекул являются изоэлектронными?
3. Определите кратность связи в молекулах (O_2 , N_2 , NO и CO).
4. Приведите примеры реакций лабораторного получения O_2 , N_2 , NO и CO (по одному примеру).

Решение (автор Жиров А.И.)

1. Для двухатомных молекул простых веществ (неполярная связь) дипольный момент равен 0 Д, следовательно, I и IV – N_2 или O_2 , а II и III – CO и NO . Энергия связи I существенно больше, чем IV, следовательно, I – N_2 , IV – O_2 . Равенство энергий связи I и II, близость их температур кипения и плавления, показывают, что II – CO (молекула изоэлектронная с N_2 см. п.2). Тогда, III – NO (с этим согласуется и промежуточное значение энергии связи между I и III, и длина связи в NO близка к сумме ковалентных радиусов I и IV: $1/2(0,1098 + 0,1207) = 0,1153$ (нм)).
2. Суммарное число электронов в молекуле N_2 равно $7 + 7 = 14$; CO – $6 + 8 = 14$; NO – $7 + 8 = 15$; O_2 – $8 + 8 = 16$. Изоэлектронные молекулы – N_2 и CO (обладают близкими значениями энергии связи, температур плавления и кипения).
3. Кратность связи в молекуле N_2 – 3 (тройная связь в молекуле), аналогичное значение и для CO . Для O_2 кратность связи равна 2, а для NO – промежуточное значение (меньше, чем для N_2 , но больше, чем для O_2), т.е. 2,5.
4. Примеры реакций лабораторных способов получения O_2 , N_2 , NO и CO :



Система оценивания.

1. $4 \times 0,5 = 2$ (балла). По 0,5 баллов за аргументированно определенному соответствию вещества.
2. $1 \times 2 = 2$ (балла)
3. $4 \times 0,5 = 2$ (балла)
4. $4 \times 1 = 4$ (балла) По 1 баллу за корректное уравнение получения веществ лабораторным способом.

Всего – 10 баллов.

Задача 9-3.

В зоне окисления сульфидных руд встречаются синие кристаллики минерала **халькантита**. Навеска **халькантита** 0,8546 г была растворена в воде. К полученному раствору был добавлен избыток раствора гидроксида натрия, при этом образовался синий осадок. После отделения осадка фильтрованием и последующем прокаливании его на воздухе был получен черный порошок массой 0,3065 г. При нагревании черного остатка прокаливании в токе водорода был получен красный порошок массой 0,2243 г. К фильтрату, полученному при отделении синего осадка, был добавлен избыток раствора хлорида бария, при этом образовался белый осадок массой 0,7988 г, нерастворимый в разбавленной соляной кислоте.

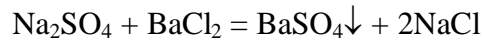
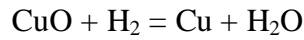
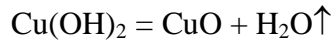
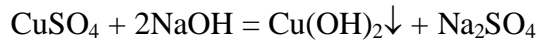
1. Определите качественный и количественный состав **халькантита** (формула).
2. Напишите уравнения реакций, которые использовались для проведения его анализа.
3. Какие цветовые изменения могут наблюдаться при нагревании **халькантита** до 900 °С? Каким химическим процессам эти изменения могут соответствовать? (Уравнения реакций.)

Решение (автор Жиров А.И.)

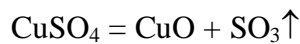
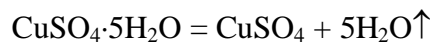
1. Синий осадок, образующийся при добавлении гидроксида натрия, - гидратированный оксид (гидроксид); черный порошок, образующийся при его прокаливании – оксид; красный порошок, образующийся при восстановлении оксида, - металл дает возможность предположить, что в состав минерала входит медь. Белый осадок, выпадающий при добавлении к фильтрату соли бария, нерастворимый в соляной кислоте – сульфат бария. (Наличие сульфат-ионов в составе минерала вполне логично предполагать, учитывая, что данный минерал образуется в зоне окисления сульфидных руд.) Количество меди в навеске составляет $0,2243:65,546 = 3,422 \cdot 10^{-3}$ (моль). Количество сульфат-ионов - $0,7988:233,39 = 3,423 \cdot 10^{-3}$ (моль). Таким образом, халькантит – сульфат меди. Но сумма масс меди и сульфат – ионов $0,2243 + 0,3286 = 0,5529$ (г) не соответствует исходной навеске минерала. Можно полагать, что в состав минерала входит вода (об этом свидетельствует синяя окраска минерала, т.к. безводный сульфат меди не окрашен). Тогда

$0,8546 - 0,5529 = 0,3017$ (г). $0,3017 : 0,003423 : 18 = 4,9 \approx 5$, т.е. состав минерала – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (пентагидрат сульфата меди (II), медный купорос).

2. Уравнения реакций:



3. При нагревании происходит дегидратация пентагидрата, образуется безводный сульфат меди (белый). Дальнейшее нагревание приводит к разложению сульфата, с образованием черного оксида меди (II):



(При высокой температуре оксид серы (VI) разлагается на оксид серы (IV) и кислород).

Система оценивания:

1. Определение качественного и количественного состава: $4 \times 1 = 4$ (балла).
2. Уравнения, используемые для химического анализа: $4 \times 1 = 4$ (балла).
3. Уравнения термического разложения, окраска $2 \times 1 = 2$ (балла).

Всего – 10 баллов.

Задача 9-4

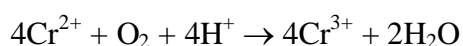
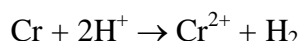
Хром является одним из важнейших легирующих элементов. Лучшими растворителями хромистых сталей являются соляная и разбавленная серная кислоты в отсутствие окислителей. Один из методов определения хрома в растворе основан на окислении его с помощью персульфат-ионов (в присутствии солей серебра) с последующим титрованием дихромат-ионов солью Мора. В результате окисления зелёный цвет раствора переходит в оранжевый. Присутствующий в стали марганец также переводится в раствор кислотами и затем окисляется персульфат-ионами, в результате чего окраска дихромат-ионов полностью маскируется фиолетовой окраской перманганат-ионов. Затем анализируемый раствор кипятят с добавлением небольших количеств хлорида натрия и после охлаждения титруют солью Мора.

1. Почему хромистые стали следует растворять в кислотах в отсутствие окислителей?
2. Зачем в раствор добавляют соль серебра и не мешает ли она процессу титрования?

3. Почему в случае отсутствия в хромистых сталях марганца его специально вводят в раствор при анализе хрома?
4. С какой целью раствор перед титрованием кипятят с добавлением хлорида натрия?
5. Приведите в кратком ионном виде уравнения *всех* оговоренных в условии процессов.

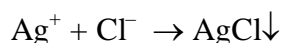
Решение (автор Ю.Н. Медведев).

1. Растворение хрома происходит в соответствии с уравнениями:

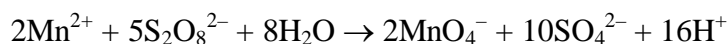
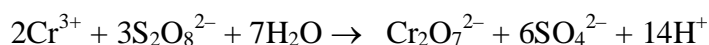


Окислители пассивируют металл, образуя оксидную плёнку, препятствующую растворению. (0,5 балла)

2. Ионы Ag^+ катализируют многие реакции окисления. В последующем серебро не мешает процессу титрования, т.к. при добавлении поваренной соли к анализируемому раствору серебро выпадает в осадок в виде хлорида:

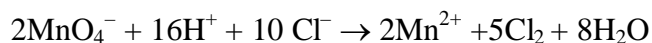


3. Реакции окисления ионов хрома и марганца:



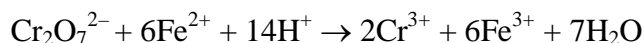
Появление характерной фиолетово-красной окраски перманганат-ионов указывает на то, что окисление хрома уже закончено, т.к. ионы Mn^{2+} окисляются после ионов Cr^{3+} ($E^\circ \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = +1,51\text{В}$, $E^\circ \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+} = +1,33\text{В}$). Поэтому марганец специально вводят в ходе анализа для определения окончания окисления хрома. (0,5 балла)

4. Перед окончательным титрованием перманганат-ионы разрушают кипячением кислого раствора с хлорид-ионами:



Дихромат-ионы в этих условиях не восстанавливаются, поэтому фиолетовая окраска при кипячении изменяется на оранжевую.

5. Титрование солью Мора:



| | |
|--|------------------|
| Роль хлорида серебра (0,5 балла за обоснование + 0,5 балла за реакцию) | 1 балл |
| Хром и марганец с персульфатом | 3 балла |
| Объяснение отсутствия окислителей | 0,5 балла |
| Объяснение роли марганца | 0,5 балла |
| Реакция с хлоридом натрия | 2 балла |
| Реакция с солью Мора | 2 балла |
| Итого | 10 баллов |

Задача 9-5

*Мело, мело по всей земле
Во все пределы.
Свеча горела на столе,
Свеча горела.*

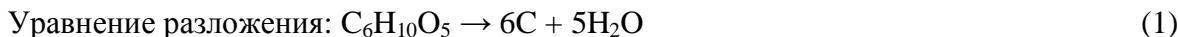
Борис Пастернак, «Зимняя Ночь»

В герметичный теплонепроницаемый сосуд объёмом 1 л, заполненный воздухом (н.у.) (объёмная доля кислорода 21%) поместили подожженный свечной фитиль. Горение фитиля происходит в две стадии. Сначала под действием теплоты происходит термическое разложение вещества фитиля (1). Собственно горение (т.е. реакцию с кислородом (2)) обеспечивает (А) – продукт термического разложения вещества фитиля. Некоторое время спустя фитиль погас: обгоревший кончик фитиля (практически незначительный) был черного цвета, масса фитиля уменьшилась на 0,42 г, а на стенках сосуда были заметны капельки бесцветной жидкости.

1. Полагая, что химическая формула материала фитиля $C_6H_{10}O_5$, приведите уравнение реакции, приводящее к образованию простого вещества черного цвета (А) под воздействием тепла.
 2. Приведите 2 газообразных продукта сгорания (А) на воздухе. Напишите уравнения сгорания (А), протекающие в сосуде.
 3. Фитиль погас из-за того, что в сосуде не осталось кислорода. Оцените объемную долю продуктов сгорания в сосуде, считая что количество несгоревшего вещества (А) пренебрежимо мало.
 4. Теплота разложения $C_6H_{10}O_5$ по уравнению (1) составляет +979,4 кДж/моль, теплота сгорания (А) при образовании продукта с меньшей молекулярной массой – –110,5 кДж/моль, с большей – –398,8 кДж/моль. Величины приведены в виде $\Delta_r H^\circ$.
- а) Рассчитайте теплоту (ответ представьте в виде Q), выделившуюся в процессах (1) и (2).
б) Теплоемкость образовавшейся газовой смеси 29,2 Дж/моль, жидкости на стенках 75,3 Дж/моль. Оцените температуру, установившуюся в сосуде. Теплоемкостью стенок сосуда и свечного фитиля пренебречь.

Решение (авторы Лебедева О.К., Серяков С.А.)

1. Среди простых веществ-продуктов разложения только углерод может быть черным.



Такая реакция называется реакцией карбонизации.

2. Газообразными продуктами сгорания углерода являются CO и CO₂ (указание на то, что этих продуктов два позволяет отсечь дальнейшие спекуляции на тему). Уравнения:



3. Определим количество (моль) углерода и кислорода, вступивших в реакцию в сосуде:

$$n(\text{O}_2) = \frac{\varphi(\text{O}_2) \cdot V}{V_m} = \frac{0,21 \cdot 1\text{л}}{22,4\text{л/моль}} = 9,375 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$n(\text{C}) = 6 \cdot \frac{m(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)}{M(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)} = \frac{6 \cdot 0,42\text{г}}{162\text{г/моль}} = 15,556 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Пусть количество (моль) образовавшегося CO₂ – x, CO – y, тогда можно составить систему уравнений и найти эти величины:

$$\begin{cases} x + y = 15,556 \cdot 10^{-3} \\ x + 0,5 \cdot y = 9,375 \cdot 10^{-3} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} y = 2 \cdot (15,556 - 9,375) \cdot 10^{-3} \\ x = (2 \cdot 9,375 - 15,556) \cdot 10^{-3} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} y = 12,362 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \\ x = 3,194 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \end{cases}$$

Количество (моль) газовой смеси увеличилось на
 $n = n(\text{CO}_2) + n(\text{CO}) - n(\text{O}_2) = (15,556 - 9,375) \cdot 10^{-3} = 6,181 \cdot 10^{-3}$ моль, т.е. всего стало
 $z(\text{общ}) = 1\text{л}/22,4\text{л/моль} + 6,181 \cdot 10^{-3}$ моль = $5,082 \cdot 10^{-2}$ моль. И, наконец, мы можем рассчитать объемные доли:

$$\varphi(\text{CO}) = 12,362/50,82 = 0,243 \text{ или } 24,3\% \quad \varphi(\text{CO}_2) = 3,194/50,82 = 0,063 \text{ или } 6,3\%.$$

4. а) Выделившуюся теплоту можно рассчитать, зная количество C₆H₁₀O₅ и продуктов сгорания: суммарный тепловой эффект складывается из теплоты реакции карбонизации и теплот горения углерода с учетом их количеств

$$\Delta H_{\text{реакции}} = b\Delta H_{\text{разл}} + y \cdot \Delta H_{\text{сгор}}(\text{C} \rightarrow \text{CO}) + x \cdot \Delta H_{\text{сгор}}(\text{C} \rightarrow \text{CO}_2) \text{ или}$$

$$Q = -\Delta H_{\text{разл}}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \cdot [m_{\text{сгор}}/M(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)] - y \cdot \Delta H_{\text{сгор}}(\text{C} \rightarrow \text{CO}) - x \cdot \Delta H_{\text{сгор}}(\text{C} \rightarrow \text{CO}_2)$$

$$Q = -979,4 \cdot 0,42\text{г}/162\text{г/моль} + 0,012362 \cdot 110,5 + 0,003194 \cdot 398,8 = 0,1006 \text{ кДж.}$$

б) Общее количество образовавшейся воды на стенках сосуда:

$$w = m_{\text{сгор}}/M(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) \cdot 5 = 0,42\text{г}/162\text{г/моль} \cdot 5 = 12,963 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Суммарная теплоемкость системы:

$$C = z \cdot C_{\text{газ}} + w \cdot C_{\text{ж}} = 5,082 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot 29,2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) + 12,963 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot 75,3 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 2,46 \text{ Дж}/\text{К}. \text{ Увеличение температуры системы – не более чем на } \Delta T \approx Q/C = 100,6 \text{ Дж}/2,46 \text{ Дж}/\text{К} \approx 40,9 \text{ К}.$$

Всероссийская олимпиада школьников по химии
Задачи Регионального (третьего) этапа

Система оценивания

1. Уравнение реакции 1 – 1 балл.
2. Уравнения сгорания, реакции 2 и 3: $2 \times 1 = 2$ (балла)
3. Расчет количеств продуктов сгорания и состава газовой смеси: $1 + 1 + 1 = 3$ (балла).
4. Расчет теплоты сгорания – 2 балла, расчет температуры – 2 балла.

Всего – 10 баллов.