

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

Задача 10-1. (А. И. Жиров)

1. Молярная масса газа (после охлаждения) равна $22 \cdot 2 = 44$ г/моль, что соответствует CO_2 , N_2O или C_3H_8 . При разложении минерала мог выделиться лишь CO_2 . Таким образом, азурит – карбонат. Второй летучий при 300°C продукт термического разложения азурита при охлаждении до комнатной температуры конденсируется в жидкость или твёрдое вещество, объём которых существенно меньше газа (пара). При охлаждении от 600 K до 293 K объём газа уменьшился бы приблизительно в два раза, следовательно объём паров составляет $1/3$ общего объёма. Определим молярную массу паров:

$$2/3 \cdot 44 + 1/3 \cdot x = 17,66 \cdot 2$$

$$29,33 + 1/3 \cdot x = 35,33$$

$$1/3 \cdot x = 6$$

$$x = 18$$

Наиболее вероятно вторым газообразным продуктом разложения была вода, которая конденсируется при температурах ниже 373 K , что соответствует условию. Следовательно, азурит – карбонат гидрат или гидрокарбонат, продуктом термического разложения которых будет оксид (чёрного цвета), при восстановлении которого образуется металл (красно-розового цвета). Рассчитаем атомную массу металла:

$$79,89x \cdot 8 : 20,11 = 31,78x$$

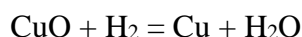
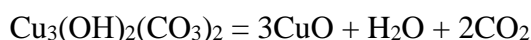
Атомная масса металла составляет $31,78x$, где x – степень окисления металла в оксиде.

Тогда:

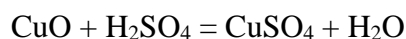
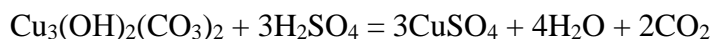
x	1	2	3	4	5	6
A	31,8	63,5	95,3	127,1	158,9	190,7
	S	Cu	Mo	Te	Tb	Os

Из приведенного набора элементов условию задачи соответствует только медь, следовательно (II) – CuO , (III) – Cu . Запишем состав (I) как $\text{Cu}_n(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y$. Заряд катиона меди +2, гидроксид-иона –1, карбонат-иона –2. Из принципа электронейтральности соединения имеем $2n = 2y + x$. Тогда $n = 3$, $x = 2$ и $y = 2$. Состав азурита $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$.

2. Уравнения реакций:



3. Реакции растворения:



40 г $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ соответствует 0,116 моль или 0,348 моль ионов меди. В 250 г раствора серной кислоты содержится $250 \cdot 0,15 = 37,5$ г серной кислоты, количество кислоты $37,5 : 98 = 0,383$ моль (кислота в небольшом избытке, азурит реагирует полностью). Масса раствора равна сумме масс раствора кислоты и азурита минус масса выделившегося CO_2 . Количество CO_2 равно $0,116 \cdot 2 = 0,232$ моль, а его масса $0,232 \cdot 44 = 10,2$ г. Масса раствора равна: $250 + 40 - 10,2 = 279,8$ г.

Система оценивания.

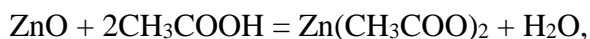
1. Формулы соединений (I), (II) и (III) – $3 \cdot 2 = 6$ баллов
2. Уравнения реакций образования веществ (II) и (III) – $2 \cdot 2 = 4$ балла
3. Уравнения реакций растворения веществ (I), (II) и (III) – $3 \cdot 2 = 6$ баллов
4. Расчёт массы раствора – 4 балла

Итого 20 баллов

Задача 10-2. (О. К. Лебедева)

Как видно из названия, минерал включает в свой состав цинк. Исходя из описанных в условии задачи свойств соединения А (термическая устойчивость, не растворим в воде, но растворим в кислотах, щелочах и водном растворе аммиака) минерал цинкит представляет собой **оксид цинка – ZnO** .

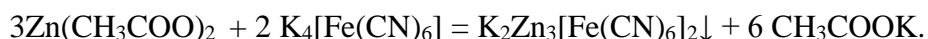
Тогда реакции 1 и 2 это:



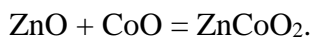
При взаимодействии с жёлтой кровяной солью $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ многие ионы d -металлов дают осадки. В условии указывается, что получается двойная соль.

Запишем состав двойной соли как $\text{K}_x\text{Zn}_y[\text{Fe}(\text{CN})_6]_z$. Если $z = 1$, то должно выполняться условие $x + 2y = 4$. В этом случае $M(\text{K}_x\text{Zn}_y[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 56 / 0,1607 = 348,5$ г/моль. Единственный вариант: $x = 2, y = 1$ не подходит. Сумма масс металлов $2 \cdot 39 + 65 = 143$ г, а по расчёту из молярной массы сумма должна быть 136,5 г. Если $z = 2$, то должно выполняться условие $x + 2y = 8$. В этом случае $M(\text{K}_x\text{Zn}_y[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2) = 112 / 0,1607 = 697$ г/моль. Этим условиям отвечает: $x = 2, y = 3$. Тогда **Б – $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$**

Реакция 3



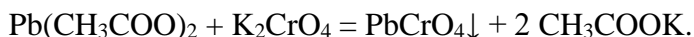
Реакция 4 – реакция получения зелени Ринмана



Реально получают ZnCo_xO_y ($x = 1, 2; y = 4, 3, 2$), и состав колеблется от ZnCoO_2 до ZnCo_2O_4 .

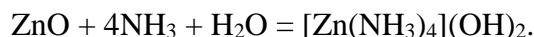
Жёлтый осадок хромата, нерастворимый в уксусной кислоте, применяемый как краска – хромат свинца. **В** – **PbCrO₄**.

Реакция 5



У свинца не так много растворимых солей, поэтому для обнаружения примесей свинца обычно используют ацетат. Хромат свинца не растворим в избытке уксусной кислоты. В присутствии азотной кислоты хромат растворяется.

Реакция 6



Примеси, которые должны отсутствовать в медицинском препарате:

а) карбонаты (выделение газа при действии кислот). Наличие остаточного карбоната возможно при получении оксида цинка из **шпата**;

б) соединения свинца.

Система оценивания.

1. *Вещества: А – 2 балла, Б – 7 баллов, В – 2 балла*
2. *Уравнения реакций 1 – 5 по 1 баллу, всего 5 баллов*
3. *Уравнение 6 – 2 балла*
4. *Примеси: карбонаты и ионы свинца по 1 баллу, всего 2 балла*

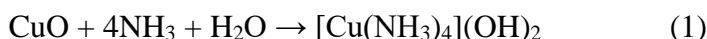
Итого 20 баллов

Примечание: в уравнении 4 за правильный ответ можно считать любой из приведённых в решении составов зелени Ринмана.

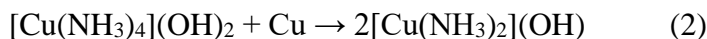
Задача 10-3. (К. А. Куриленко)

1. Нет, юный химик перепутал цвета верхнего и нижнего слоя. Верхний – синий (за счёт образования окрашенного $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$), а нижний – бесцветный ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{OH})$) (см.п.2).

2. Старая медная монета покрыта слоем оксида меди CuO . При внесении монеты в раствор нашатырного спирта происходит растворение этого слоя с образованием $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ ярко-синего цвета.

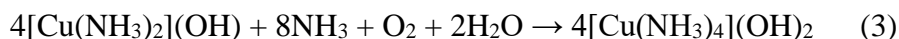


После растворения оксида образовавшийся $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ начнет реагировать с медью:



Раствор при этом становится бесцветным. Через некоторое время в верхней части рюмки (над монетой) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{OH})$ окисляется кислородом воздуха в присутствии раствора

аммиака, придавая верхней части раствора (над монетой) ярко-синюю окраску, в то время как нижняя (под монетой) остаётся бесцветной.



3. Электронная конфигурация $\text{Cu}^0 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$. Принимать за правильный ответ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$

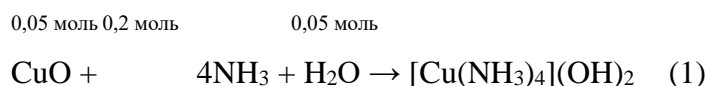
Высокая склонность меди к образованию комплексных соединений объясняется наличием в её атоме вакантных и близких по энергии $4p$ и $4d$ орбиталей.

4. Монета растворится полностью. Масса медной монеты без оксидной пленки:

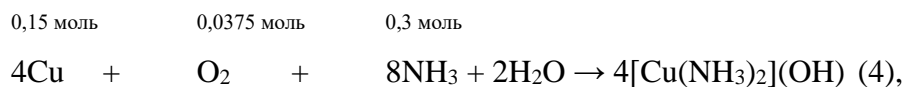
$$m(\text{Cu}) = m(\text{монеты}) - m(\text{CuO}) = 16,8 - 4 = 12,8 \text{ г.}$$

Исходя из данных, $\nu(\text{CuO}) = 0,05$ моль, $\nu(\text{Cu}) = 0,2$ моль, $\nu(\text{NH}_3) = V \cdot \rho \cdot \omega / M = 0,5$ моль, $\nu(\text{O}_2) = 0,0375$ моль.

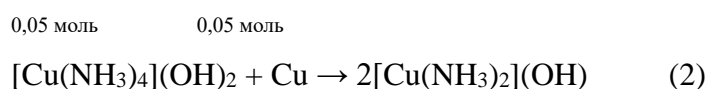
Вначале растворяется оксидный слой



Затем оставшиеся 0,3 моль аммиака медленно реагируют с медью в присутствии кислорода:



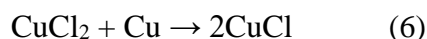
после чего оставшееся количество меди (0,05 моль) полностью растворяется в растворе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$:



5. Если старую медную монету пробовать очищать соляной кислотой, то вначале будет происходить растворение CuO :



В дальнейшем возможно образование белого налета CuCl



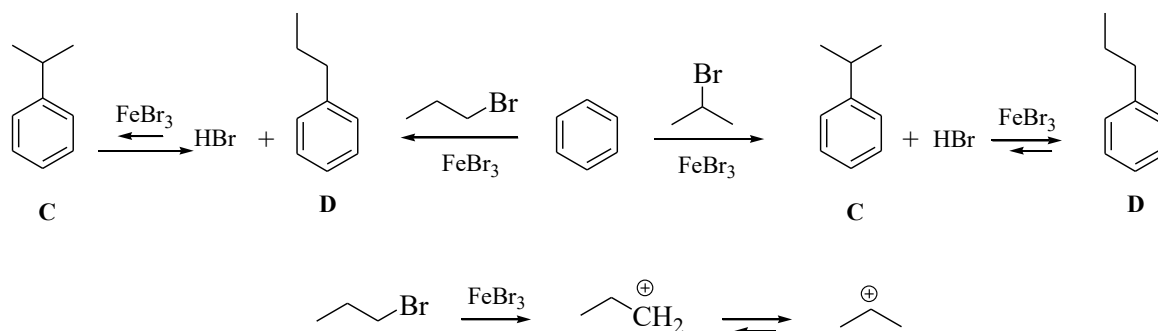
6. $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$ (условие: температура) (7)

$4\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (температура) (8)

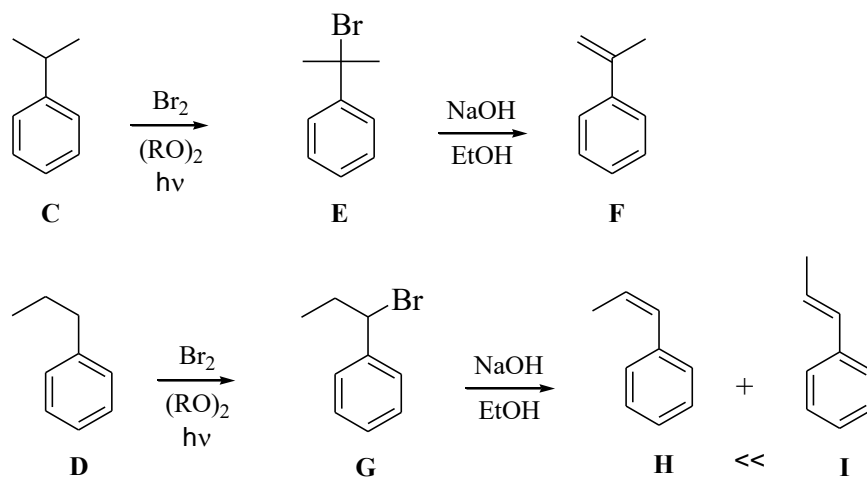
$2\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2) + 2\text{KOH} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}_3 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{NaClO} + 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}_3 + \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ (9)

Система оценивания

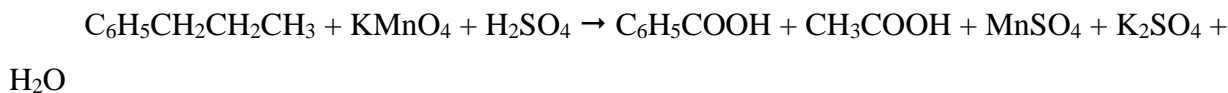
1. Окраска раствора (достаточно обосновать, что соединения Cu^{2+} окрашены, а Cu^+ – бесцветны) – 2 балла
2. Уравнения реакций в рюмке – $3 \cdot 2$ балла = 6 баллов



Для того, чтобы подтвердить, что **C** – изопропилбензол, а **D** – *n*-пропилбензол, рассмотрим реакции их радикального бромирования и дегидробромирования. В обоих случаях бромирование протекает преимущественно по бензильному положению, т.к. эта связь С-Н является наименее прочной. Из **C** образуется (1-бром-1-метилэтил)бензол **E**, который при действии основания может превратиться только в α -метилстирол **F**. Из **D** образуется (1-бромпропил)бензол, который при дегидробромировании превращается в (*Z*)- и (*E*)-изомеры (проп-1-енил)бензола (β -метилстирола). Поскольку (*E*)-изомер стабильнее, именно он и будет преобладать. Таким образом,

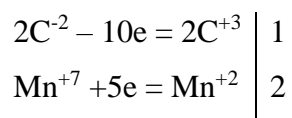


3. Для *n*-пропилбензола схема реакции выглядит следующим образом:

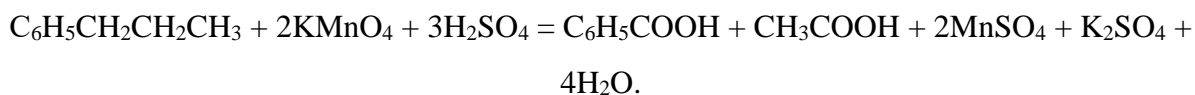


Определим коэффициенты.

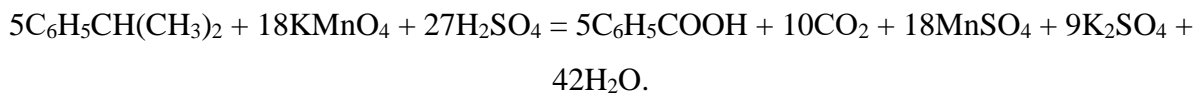
В ходе реакции степень окисления изменили два атома углерода. В исходном углеводороде для каждого из них степень окисления была -2 , в продуктах для каждого из них она стала $+3$. Таким образом,



Следовательно, уравнение реакции имеет вид:



Аналогично, определяем уравнение реакции окисления изопропилбензола:



4. Масса изопропилбензола (0,6 г) соответствует 0,005 моль вещества. По уравнению реакции, на окисление 0,005 моль изопропилбензола требуется 0,018 моль KMnO_4 и 0,027 моль H_2SO_4 . Согласно условию, для реакции использовали $3,2 / 158 = 0,020$ моль KMnO_4 и 0,030 моль H_2SO_4 , т. е. оба реагенты были взяты в избытке. Щёлочь необходима для нейтрализации непрореагировавшей серной кислоты и образовавшейся карбоновой кислоты. В результате реакции образовалось 0,005 моль бензойной кислоты, после реакции осталось 0,003 моль серной кислоты. Таким образом, для нейтрализации требуется 0,011 моль щёлочи. Поскольку мы используем 0,5 М раствор, нам потребуется 22 мл этого раствора.

По уравнению реакции окисления *n*-пропилбензола потребуется 0,01 моль KMnO_4 и 0,015 моль H_2SO_4 . Оба реагента взяты в избытке. Тогда после реакции в смеси будет находиться 0,005 моль бензойной кислоты, 0,005 моль уксусной кислоты и 0,015 моль серной кислоты. На их нейтрализацию потребуется 0,04 моль щёлочи, т. е. 80 мл 0,5 М раствора NaOH .

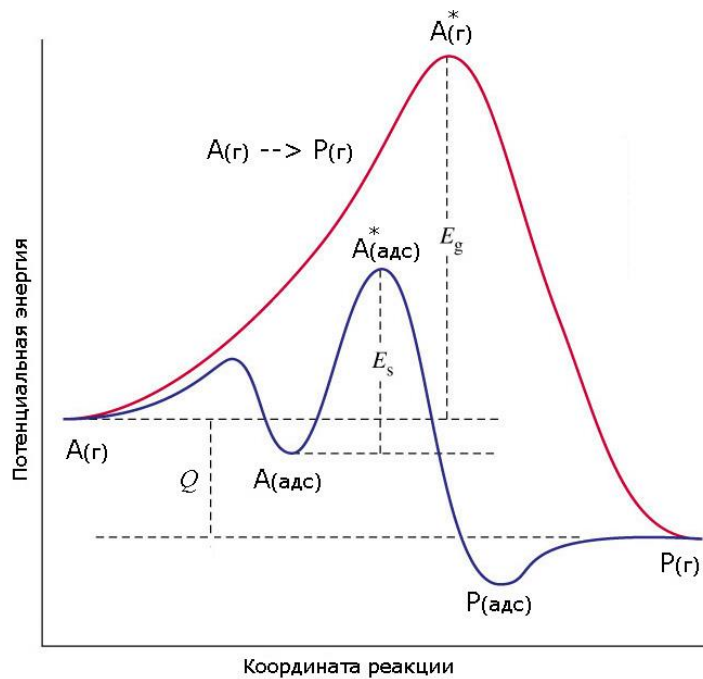
Система оценивания.

1. Структурная формула X – 1 балл. Уравнение реакции – 2 балла. Всего 3 балла.
2. Структурные формулы соединений A–I – по 1 баллу. Всего 9 баллов.
3. Два уравнения по 2 балла. Всего 4 балла.
4. Два расчёта по 2 балла. Всего 4 балла.

Итого 20 баллов

Задача 10-5. (В. В. Ерёмин)

1. Например, $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ или $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$
2. Для гетерогенной каталитической реакции, например $\text{A}(\text{г}) \rightarrow \text{P}(\text{г})$, энергетическая кривая имеет 2 дополнительных минимума, связанных с адсорбцией и реакцией в адсорбционном слое: $\text{A}(\text{г}) \rightarrow \text{A}(\text{адс})$ и $\text{A}(\text{адс}) \rightarrow \text{P}(\text{адс})$. Но правильным ответом считается любая энергетическая кривая с катализатором (с меньшей энергией активации), которая начинается и заканчивается в тех же точках, что и без катализатора.



3. Общее число частиц: $N = V / V_{\text{част}} = V / (4/3 \pi r^3)$

Общая поверхность: $S = N \cdot S_{\text{част}} = V / (4/3 \pi r^3) \cdot 4\pi r^2 = 3V / r$

Таким образом, общая поверхность обратно пропорциональна радиусу частиц.

Чтобы увеличить площадь в x раз, надо уменьшить радиус в x раз.

4. $V_{\text{сф}} = 4/3 \pi r^3 = V_{\text{куб}} = a^3$

$$S_{\text{сф}} = 4\pi r^2 = 4\pi \cdot (3V/4\pi)^{2/3} = (36\pi)^{1/3} V^{2/3}$$

$$S_{\text{куб}} = 6a^2 = 6 V^{2/3}$$

$6 = 216^{1/3} > (36\pi)^{1/3}$, поэтому площадь куба при равном объёме больше.

Система оценивания

1. За правильный пример любой гетерогенно-каталитической реакции 2 балла
2. За правильный график 8 баллов
3. За правильный ответ с расчётом 5 баллов (без расчёта 2,5 балла)
4. За правильный ответ с расчётом 5 баллов (без расчёта 2,5 балла)

Итого 20 баллов