

**ДЕВЯТЫЙ КЛАСС****Задача 9 – 1. (Автор А. И. Жиров).**

Изменение массы I при нагревании в кислороде составило 115 %, что могло быть только увеличением массы при присоединении кислорода. Можно предположить, что I — простое вещество. Из этих данных можно определить эквивалентную массу I:  $8/1,15 = 6,96$  (г/моль), что достаточно близко к значению атомной массы лития (6,94 г/моль). Остальные варианты, кратные 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, не дают необходимых вариантов. При взаимодействии с кислородом литий образует оксид лития  $\text{Li}_2\text{O}$ . При нагревании лития в водороде образуется гидрид лития —  $\text{LiH}$ . Изменение массы составляет  $1/6,94 = 0,144$  (14,4 %), что соответствует условию. Тогда, I – Li, II –  $\text{Li}_2\text{O}$ , III –  $\text{LiH}$ .



Так как во всех трех процессах (реакции 3 – 5) образуется разбавленный раствор гидроксида лития (одинаковое конечное состояние), можно рассчитать тепловые эффекты реакций 1-2 на основании закона Гесса.

В реакции 3 выделилось тепла  $7,66 \cdot 4,184 \cdot 1000,86 = 32\,080$  (Дж). На 1 моль гидроксида лития в растворе (или на моль растворенного лития) выделяется  $32\,080/0,14407 = 222\,700$  (Дж) или 222,7 (кДж) ( $Q_1$ ).

В реакции 4 выделилось  $1,06 \cdot 4,184 \cdot 1001 = 4439$  (Дж) теплоты. На 1 моль гидроксида лития  $4439/0,0669 = 66\,323$  (Дж) или 66,32 (кДж) ( $Q_2$ ).

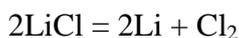
В реакции 5 выделилось  $3,97 \cdot 4,184 \cdot 1000,75 = 16\,623$  (Дж) теплоты. На 1 моль гидроксида лития в растворе –  $16\,623/0,126 = 131\,930$  (Дж) или 131,9 (кДж) ( $Q_3$ ).

Для реакции:



тепловой эффект будет равен  $Q_1 - Q_3 = 222,7 - 131,9 = 90,8$  (кДж/моль  $\text{LiH}$ ).

Металлический литий получают электролизом расплава хлорида лития (для снижения температуры плавления в шихту добавляют хлорид калия):



Концентрация растворов гидроксида лития, образующихся при растворении I–III в воде (считая, что объем раствора будет равен 1 л) будет составлять:

$$(I) \quad - 1 : 6,941 = 0,144 (M)$$

$$(II) \quad - 1 : 14,941 = 0,0669 (M)$$

$$(III) \quad - 1 : 7,941 = 0,126 (M)$$

**Система оценивания.**

1.  $3 \times 1 = 3$

2.  $2 \times 0,5 = 1$

3.  $3 \times 0,5 = 1,5$

4. 2,5

5. 1

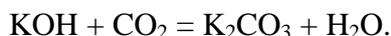
6. 1

Всего 10 баллов

**Задача 9 – 2. (Автор Ю. Н. Медведев).**

1.  $2\text{KOH} + \text{HCOOH} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{KBr} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  (суммарное уравнение реакции).

При добавлении расчетного количества кислоты образуется эквимольная смесь формиата калия и гидроксида калия. При избытке щелочи (начальный этап реакции) образующийся углекислый газ поглощается с образованием (накоплением) карбоната калия:



В избытке щелочи протекает быстрая реакция диспропорционирования брома с образованием бромата и бромида калия:



Бромат восстанавливается формиатом до бромида (медленный процесс):



На конечном этапе, когда гидроксид калия будет полностью израсходован на образование карбоната, образующийся при восстановлении  $\text{CO}_2$  может поглощаться с образованием гидрокарбоната калия (если температура раствора не превышает  $60^\circ\text{C}$ ):



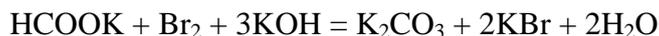
но в горячем растворе гидрокарбонат разлагается:



Поэтому процесс получения бромида калия лучше вести при повышенной температуре.

2. Удобнее брать небольшой избыток восстановителя, так как формиат калия хорошо растворим в воде и остается в растворе при кристаллизации. Избыток щелочи приводит к загрязнению продукта броматом калия, умеренно растворимого при низкой температуре.

3. В самом начале реакции, при большом избытке щелочи, фактически реагирует формиат калия и бром, причем образуется карбонат калия (и не выделяется  $\text{CO}_2$ ):



( $\text{Br}_2 : \text{КОН} = 1 : 3$ )

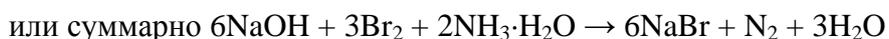
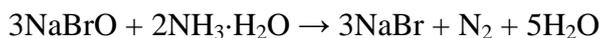
Если сравнить это уравнение с уравнением из п.1 (для нейтральной среды в конце реакции):



( $\text{Br}_2 : \text{КОН} = 1 : 1$ ),

то становится понятным, что вероятность образования  $\text{K}_2\text{CO}_3$  наибольшая после добавления  $1/3$  от всего количества брома.

4. Бромид натрия нельзя получить формиатным способом, т. к. в осадок может выпасть гидрокарбонат натрия, который очень медленно реагирует с бромом и существенно загрязняет целевой продукт.
- 5.



6. При нагревании раствора заметно возрастает выход (и растворимость) бромата, который восстанавливается муравьиной кислотой, но практически не восстанавливается аммиаком, кроме того растворимость аммиака в водных (щелочных) растворах при нагревании уменьшается..
7.  $\text{NaBrO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Br}$  (из-за побочной реакции  $3\text{Br}_2 + 8\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{NH}_4\text{Br}$ ).
8. Бром, используемый в синтезе, получают из солевых концентратов действием хлора. Исходные соли могут содержать в своем составе иодиды (примесь в бrome иода и хлора). Щелочи промышленно получают электролизом водных растворов хлоридов (натрия и калия).

#### Система оценивания.

1. 2
2. 1
3. 2
4. 1
5. 1
6. 1
7. 1
8. 1

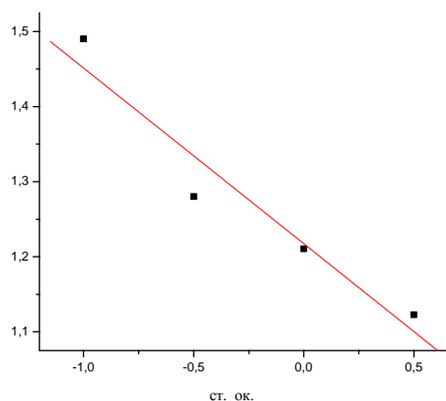
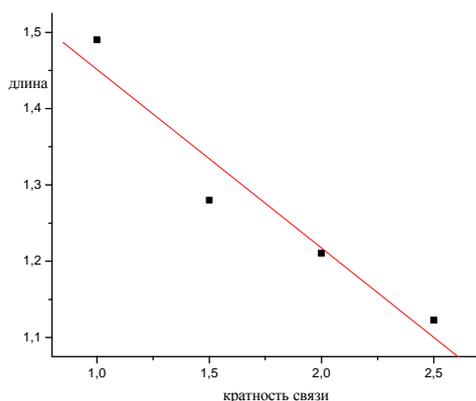
Всего 10 баллов

**Задача 9 – 3. (Автор А. И. Жиров).**

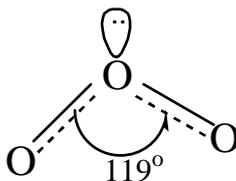
1-2.

Соединение	Ст.ок.	Кр.св.
BaO <sub>2</sub>	-1	1
KO <sub>2</sub>	-0,5	1,5
O <sub>2</sub>	0	2
[O <sub>2</sub> <sup>+</sup> ] [PtF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	+0,5	2,5

3.

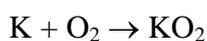
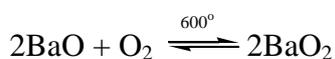


4. Длина связи O – O в озоне близка к длине связи O – O в надпероксиде калия, следовательно, кратность связи в озоне 1,5. (Три связи на два концевых фрагмента: две  $\sigma$ -связи и 1  $\pi$ -связь). Строение молекулы озона – угловое, валентный угол OOO немногим меньше  $120^\circ$  (равнобедренный треугольник):

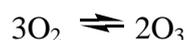


Тогда половина расстояния между концевыми атомами кислорода будет равна:  $1,278 \cdot \cos 30^\circ = 1,278 \cdot 0,866 = 1,1068$ , а расстояние равно  $2 \cdot 1,1068 = 2,21$  (А), что заметно превышает расстояние связей кислород – кислород. К аналогичному результату можно прийти на основании теоремы Пифагора, решая уравнение:  $(1,278)^2 = (1,278/2)^2 + (X/2)^2$ , где X – расстояние между концевыми атомами.

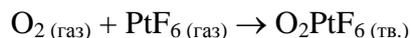
5. Реакции получения:



(сжигание металлического калия в атмосфере кислорода)



(тихий электрический разряд в потоке кислорода)



(взаимодействие веществ в газовой фазе с образованием твердого ионного продукта)

#### Система оценивания.

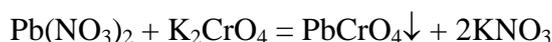
1.  $4 \times 0,5 = 2$
2.  $4 \times 0,5 = 2$
3. 2
4. 2
5.  $4 \times 0,5 = 2$

Всего 10 баллов

#### Задача 9 – 4. (Автор С. А. Серяков).

1. Черный сульфид металла, красный и желтый оксид (массикот и глет), ярко-оранжевый оксид (сурик) и темно-коричневый высший оксид такой набор соединений соответствует металлу свинцу. ( $\text{PbS}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{PbO}_2$ ).

Крокоит —  $\text{PbCrO}_4$ . Вокелен открыл хром. Хромат, как и сульфат свинца, мало растворим в воде и его можно осаждают растворимыми хроматами:

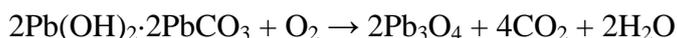
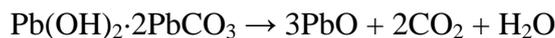
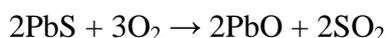


2.  $\text{PbS}$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
3. Разлагаться с выделением  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  может основной карбонат свинца общего состава  $\text{Pb}(\text{OH})_{2x}(\text{CO}_3)_{1-x}$ , в таком случае:

$$M_r(\text{Pb}(\text{OH})_{2x}(\text{CO}_3)_{1-x}) = 100 \% \cdot M_r(\text{PbO}) / \{100 \% - \omega(\text{газа})\} = 258,53 \text{ г/моль.}$$

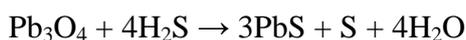
Тогда  $34x + 60 \cdot (1-x) = 258,53 - 207,2$ , откуда  $x = 1/3$ ,  $\Gamma = \text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$  (свинцовые белла). Состав **Б** может быть подтвержден расчетом потери массы.

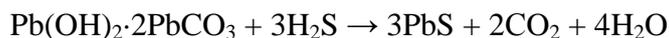
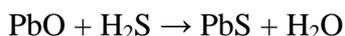
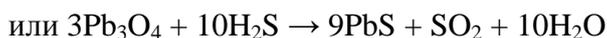
4. Уравнения реакций:



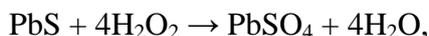
5. Корабельный (свинцовый, красный) сурик. Используется для окраски подводной части морских судов. (В химической практике используется для получения оксида свинца (IV).)

6.



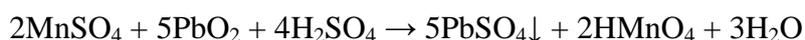


7. PbS может быть обесцвечен путем обработки окислителем, например H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:



таким образом могут быть «осветлены» некоторые изображения.

8. При взаимодействии PbO<sub>2</sub> с Mn<sup>2+</sup> в кислой среде образуется перманганат-ион:



#### Система оценивания.

1.  $0,5 + 0,5 = 1$

2.  $4 \times 0,25 = 1$

3.  $2 \times 0,5 = 1$

4.  $4 \times 0,25 = 1$

5. 1

6.  $6 \times 0,5 = 3$

7. 1

8. 1

Всего 10 баллов

#### Задача 9 – 5. (Автор А. И. Жиров).

1. При добавлении карбоната натрия к раствору ортофосфорной кислоты может образоваться либо дигидрофосфат натрия – NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (при избытке фосфорной кислоты), либо двухзамещенная соль – гидрофосфат натрия Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Так как по третьей стадии ортофосфорная кислота очень слабая (pK<sub>a</sub> ≈ 12), образование трехзамещенного фосфата с содой невозможно. Раствор имеет слабщелочную среду, что соответствует гидрофосфату натрия. Нагревание до 100° приводит к значительной потере массы, следовательно, получаемое вещество – кристаллогидрат.

2. Уравнение реакции (1):

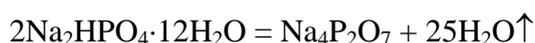


3. При составе кристаллогидрата Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O по потере массы можно определить x.



$$18x / (142 + 18x) = 0,6336; \quad 7,135x = 85,71; \quad x = 12. \quad \text{Состав кристаллогидрата — Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}.$$

4. При прокаливании до 250 ° образуется пиррофосфат натрия – Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:



5. Если упаривать раствор при +31 °, гидрофосфат образует другой кристаллогидрат —  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

6. Не должен содержать примеси карбоната:

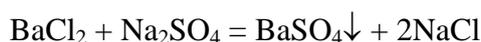
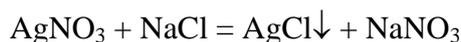


7. Должны отсутствовать примеси, дающие окрашенные осадки при действии сероводорода в кислой среде (мышьяк, свинец, медь, ртуть), а также ионы металлов, дающие окрашенные осадки в менее кислом растворе (железо, кобальт, кадмий и т.д.).

8. Осадки, получаемые при действии растворов нитрата серебра, хлористого бария :



растворяются в разбавленной азотной кислоте. Служат реакцией на отсутствие примесей хлоридов (нитрат серебра) и сульфатов (хлорид бария).



9. Осаждается смешанный фосфат магния и аммония (гексагидрат), при прокаливании которого образуется пиррофосфат магния (как следует из данных потери массы):



Масса выпадающего осадка составит:  $20 / 358 / 50 \cdot 245,4 = 0,274$  (г).

10. При 38 ° додекагидрат “плавится” в своей кристаллизационной воде, образуя насыщенный раствор. Тогда растворимость составляет  $142 \times 100 : 216 = 65,8$  (г  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  в 100 г воды).

**Система оценивания.**

- 1. 1
- 2. 1
- 3. 1
- 4. 1
- 5. 1
- 6. 1
- 7. 1
- 8. 1
- 9. 1
- 10. 1

Всего 10 баллов

**Задача 9 – 6. (Автор О. Кагур).**

1. Исходя из способов получения (см. п.2), плотности в газовой фазе  $2,763 \times 29 = 80$  (г/моль), можно заключить, что речь в данном фрагменте текста идет о  $\text{SO}_3$  – оксиде серы (VI).

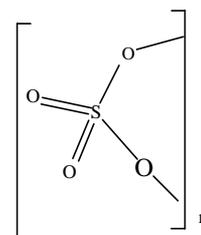
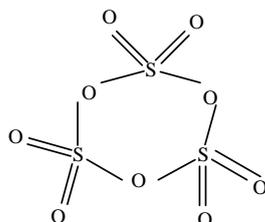
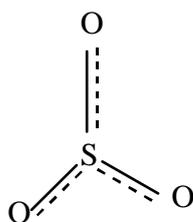
2.



3.



4.



Строение  $\text{SO}_3$  в газовой фазе

Строение  $\text{SO}_3$  в жидкой фазе

Строение  $\text{SO}_3$  в твердой фа-

зе

**Система оценивания.**

$$1. 2 \times 1 = 2$$

$$2. 3 \times 1 = 3$$

$$3. 2 \times 1 = 2$$

$$4. 3 \times 1 = 3$$

Всего 10 баллов