

Десятый класс

Решение 10-1 (А. И. Жиров).

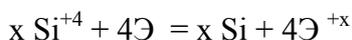
1. Летучий хлорид имеет состав (в общем виде) ЭCl_x , где x имеет целочисленные значения от 1 до 4. При $x = 1$ $M(\text{Э})$ соответствует значениям близкими к $29 \times 6 - 35,5 = 138,5$ г/моль, но CsCl – ионное соединение и при обычной температуре твердое.

$x = 2$. $M(\text{Э}) \approx 103$ г/моль подходящего условию элемента нет.

$x = 3$. $M(\text{Э}) = 174 - 106,5 = 67,5$ г/моль. Среди элементов $\text{Zn} - \text{Ga}$ жидких трихлоридов нет. AsCl_3 не подходит, т.к. соединения мышьяка не так широко распространены в природе

При $x=4$ $M(\text{Э}) = 174 - 142 = 32$ г/моль. Это значение не так уж далеко от атомной массы кремния (погрешность 2.3%), который образует жидкий тетрахлорид кремния. 2. Тогда **I** – оксид кремния SiO_2 , широко распространенное в природе соединение. Второй компонент – восстановитель. При увеличении в интервале 1-8 г массы вещества II масса жидкости возрастает. В интервале 8-20 г масса жидкости остается постоянной, но появляются газообразные продукты реакции. Значит, при использовании 8 г вещество II стехиометрически восстанавливает 10 г оксида кремния до простого вещества.

В общем виде уравнение восстановления может быть записано



Тогда атомная масса восстановителя (Э)

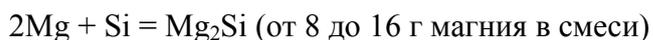
$$M(\text{Э}) = \frac{M(\text{SiO}_2) \cdot 8 \cdot x}{10 \cdot 4} = \frac{60 \cdot 8 \cdot x}{10 \cdot 4} = 12x$$

где x – число электронов, передаваемых Э в окислительно-восстановительном процессе, 4 - число электронов, принимаемых кремнием.

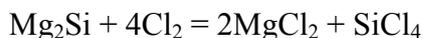
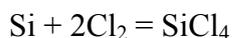
Тогда при $x = 1$ $A(\text{II}) = 12$ г/моль

$x = 2$ $A(\text{II}) = 24$ г/моль, что вполне соответствует магнию. Т.е. **II – Mg**.

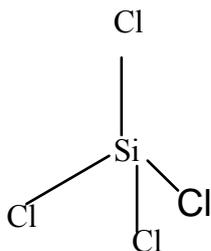
3. Уравнения происходящих реакций:



4. Реакции хлорирования:

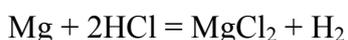
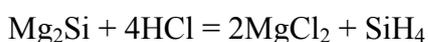


5. Тетрахлорид кремния имеет тетраэдрическое строение молекул.



Полярность ковалентных связей Si-Cl взаимокompенсует друг друга. Суммарный дипольный момент молекулы в целом равен 0 Д. Основной путь межмолекулярного взаимодействия – наведенный диполь, который в свою очередь зависит от длины (поляризуемости) связи. Длина связи является суммой ковалентных радиусов составляющих связь элементов. Значит, $T_{\text{кип}}$ возрастает в ряду Si, Ge, Sn...

6. Реакции продукта прокаливания с соляной кислотой:



Система оценивания:

1. Установление состава летучего продукта хлорирования	5 баллов
2. Установление состава вещества I	3 балла
Установление состава вещества II	3 балла
3. Уравнения реакций по I баллу	2 балла
4. Уравнения реакций хлорирования по 1 баллу	2 балла
5. Строение продукта хлорирования	1 балл
Изменение температуры кипения и обоснование	2 балла
6. Уравнения реакций с соляной кислотой по 1 баллу	2 балла
Итого	20 баллов

Решение 10-2 (С. А. Серяков)

1. Многие нерастворимые соли серебра имеют состав Ag^+Q^- , где Q^- – однозарядный анион. Предположим, что кислотные остатки в составе осажденных солей серебра **A**₂, **B**₂ и **C**₂ однозарядные, определим их молярные массы $M_A - M_C$:

$$\frac{100\% - w(\text{Ag})}{M} = \frac{w(\text{Ag})}{M(\text{Ag})} \quad \text{откуда} \quad M = 108 \cdot \frac{100\% - w(\text{Ag})}{w(\text{Ag})}$$

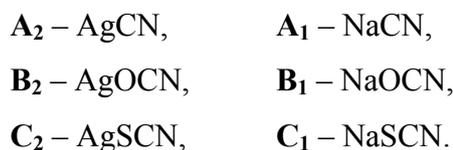
где M – соответствующая молярная масса кислотного остатка.

$$M_{A_2} = 108 \cdot \frac{100\% - 80,6\%}{80,6\%} = 262 \text{ г/моль}, \quad M_{B_2} = 108 \cdot \frac{100\% - 72\%}{72\%} = 422 \text{ г/моль},$$

$$M_{C_2} = 108 \cdot \frac{100\% - 65\%}{65\%} = 582 \text{ г/моль}.$$

Заметим, что молярные массы кислотных остатков серебряных солей A_2 и C_2 отличаются на 32 г/моль, а остатков A_2 и B_2 – на 16 г/моль. Соли A_2 , B_2 и C_2 получены из соответствующих, вероятно, натриевых солей A_1 , B_1 и C_1 . Поскольку соль C_1 образуется при взаимодействии A_1 с серой (32 г/моль), можно предположить, что составы кислотных остатков A_2 и C_2 различаются атомом серы (т.е. $C_2 = S(A_2)$). Рассуждая аналогичным образом о составе кислотных остатков A_2 и B_2 , приходим к выводу, что они отличаются одним атомом кислорода (т.е. $B_2 = O(A_2)$). Попробуем выяснить, что собой представляет кислотный остаток, входящий в состав соли A_2 .

В условии сказано, что неустойчивый $[B]$ разлагается с образованием смеси двух газов, имеющих плотность 1,25 г/л (н.у.), т.е. имеющих молярные массы $1,25 \cdot 22,4 = 28$ г/моль. Газов с такой молярной массой не так уж много – N_2 , C_2H_4 , C_2D_2 , CO . Вряд ли в данном случае речь идет об образовании углеводородов (C_2H_4 , C_2D_2), остается смесь N_2 и CO . Следовательно, вещества **A-D** обязательно должны содержать в своем составе углерод и азот. Сумма относительных атомных масс C и N составляет 26 а.е.м., что численно совпадает с найденной нами ранее молярной массой кислотного остатка в составе соли A_2 . Таким образом:



Разложение солей серебра, как правило, сопровождается выделением металла, поэтому вещество **A** – это цианоген (дициан) $(CN)_2$ (другие C,N – содержащие продукты разложения молекулярного строения вряд ли приведут к цианиду и цианату под действием $NaOH$). Группу веществ, к которой принадлежит цианоген в руководствах по неорганической химии принято называть псевдогалогенами; псевдогалогены проявляют склонность к участию во многих химических реакциях характерных группе галогенов, к которой принадлежат **X** и **Y**. В частности цианоген диспропорционирует в щелочной среде ($NaOH$), подобно хлору или бромю с образованием цианида ($NaCN$) и цианата ($NaOCN$).

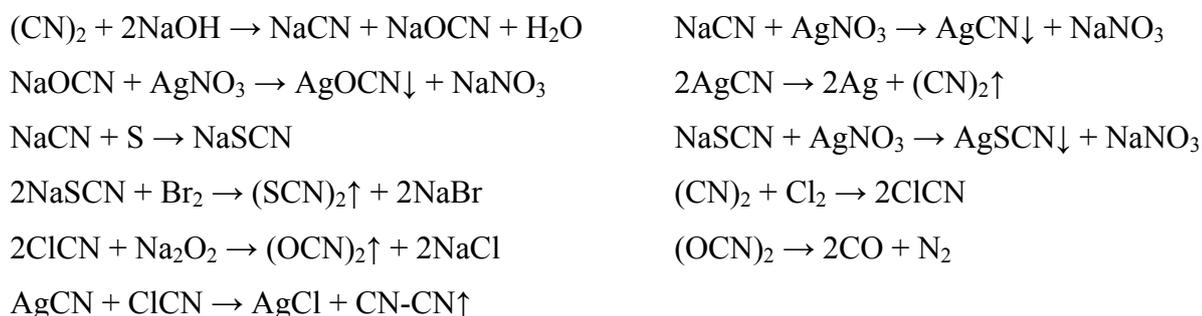
Галоген **Y** – Br_2 (элемент находится в IV периоде). Окисление тиоцианата приводит к дитиоциану **C** – $(SCN)_2$.

Среди галогенов газообразными (н.у.) являются фтор и хлор. Поскольку газообразный фтор является чрезвычайно сильным окислителем, он не будет удовлетворять описанным в схеме превращениям дициана. **X** – Cl₂. Продукт реакции хлора с цианогеном – это газообразный хлорциан (**A**₃ – ClCN).

Нуклеофильное замещение хлора в хлорциане приводит к веществам [**B**] и **D**. Если в качестве нуклеофила используют пероксид-ион, то образуется крайне нестойкий [**B**] – (OCN)₂, содержащий пероксидный мостик и разлагающийся на смесь CO и N₂. Если в качестве нуклеофила используют цианид-ион из AgCN, можно было бы ожидать образования цианогена, однако нуклеофильная атака по атому углерода в хлорциане будет осуществляться атомом азота, а не атомом углерода. Следовательно, продуктом реакции будет изоцианоген **D** – (CN-CN), не содержащий связи C-C. Отметим что, молекула изоцианогена, в отличие от цианогена, имеет нелинейное (зигзагообразное) строение.



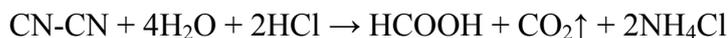
Уравнения представленных на схеме реакций:



2. Уравнения реакций разложения **B**₂ и **C**₂ при нагревании:



3. Уравнения реакций гидролиза **D** и **A**:



Система оценивания:

1. Вещества X , Y , A , A ₂ , A ₃ , [B], B ₂ , C , C ₂ и D	0,5 б. × 10 = 5 баллов
Уравнения реакций, приведенных на схеме	1 б. × 11 = 11 баллов
2. Уравнения реакций разложения B ₂ и C ₂ при нагревании	1 б. × 2 = 2 балла
3. Уравнения реакций кислотного гидролиза	1 б. × 2 = 2 балла
Всего	20 баллов

Решение 10-3 (К. А. Коваленко)

1. Сначала определим металл исходя из массового содержания металла в оксиде, формулу которого можно записать в виде M_2O_x :

$$\omega(O) = 1 - 0,632 = 0,368 = \frac{16x}{2A_r + 16x}, \text{ где } A_r \text{ — атомная масса металла } M.$$

$$\text{Тогда } A_r = \frac{1}{2} \left(\frac{16x}{0,368} - 16x \right) = 13,74x.$$

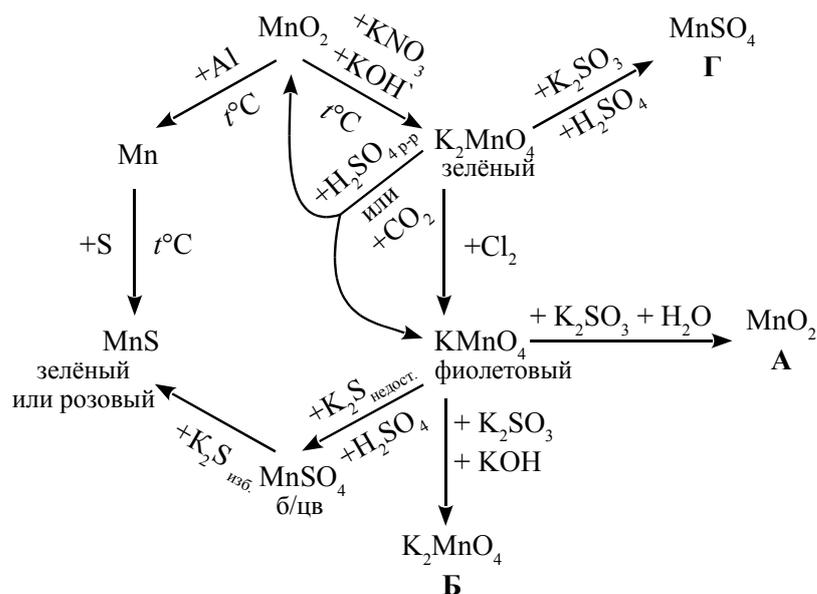
Перебираем различные валентности металла:

М Ar	Формула оксида	мета лл M
13,74	M_2O	—
27,48	$M_2O_2 \equiv MO$	Al?
41,22	M_2O_3	—
54,96	$M_2O_4 \equiv MO_2$	Mn
68,695	M_2O_5	—
82,43	$M_2O_6 \equiv MO_3$	—

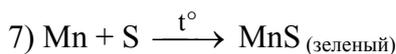
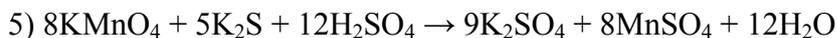
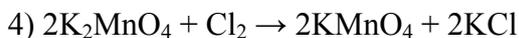
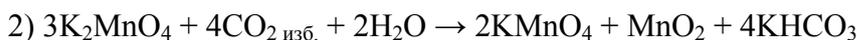
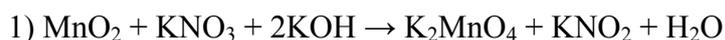
Алюминий не очень хорошо подходит по атомной массе и не дает такого количества окрашенных соединений, как марганец.

Перебирая различные целочисленные значения x , получаем единственный разумный вариант при $x = 4$, $A_r(M) = 55,0$ а.е.м., что очень близко к атомной массе марганца. Тогда:





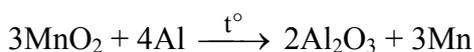
2. Уравнения реакций 1-7:



3. Наиболее распространенный минерал марганца – пиролюзит (MnO_2).

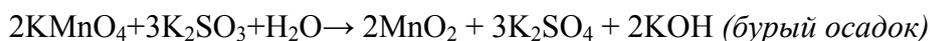
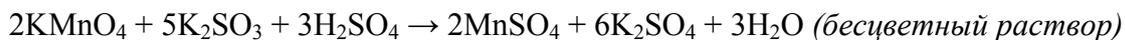
4. Окислительно-восстановительные реакции, в которых одна частица, содержащая элемент, находящийся в промежуточной степени окисления, одновременно выступает и в качестве окислителя, и в качестве восстановителя, называют реакциями *диспропорционирования*.

5. Способ получения чистых металлов путем восстановления алюминием — *алюмотермия*.

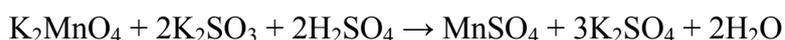


6. «Хамелеон», потому что KMnO_4 по-разному изменяет окраску в разных средах в реакции с восстановителями. В *кислой* – *обесцвечивается*, за счет образования бесцветного раствора соли Mn^{+2} ; в *нейтральной (или слабощелочной)* – образуется *буро-коричневый*

коллоидный раствор MnO_2 , из которого постепенно осаждается оксид; в *сильно щелочной* – происходит образование *зеленого* раствора манганата(VI) калия. Уравнения реакций:



7. Манганат калия – сильный окислитель. Уравнение реакции:



Система оценивания:

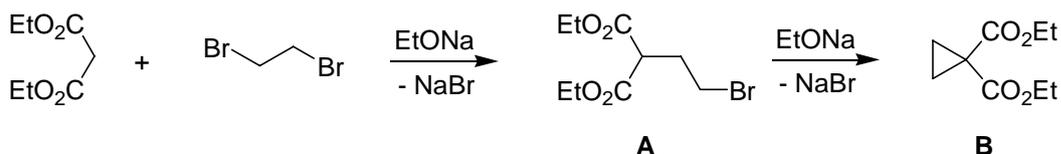
1. Металл <i>M</i> , соединения <i>A–D</i>	1 б. × 6 = 6 баллов
2. Уравнения реакций <i>1-7</i>	1 б. × 7 = 7 баллов
3. Название минерала <i>X</i>	0,5 балла
4. Тип <i>O-V</i> реакции.....	0,5 балла
5. Название метода (алюмотермия).....	0,5 балла
Уравнение реакции.....	1 балл
6. Объяснение названия «хамелеон».....	0,5 балла
Уравнения реакций.....	1 б. × 3 = 3 балла
7. Уравнение реакции с участием K_2MnO_4	1 балл
Всего	20 баллов

Решение 10-4 (С. Г. Бахтин)

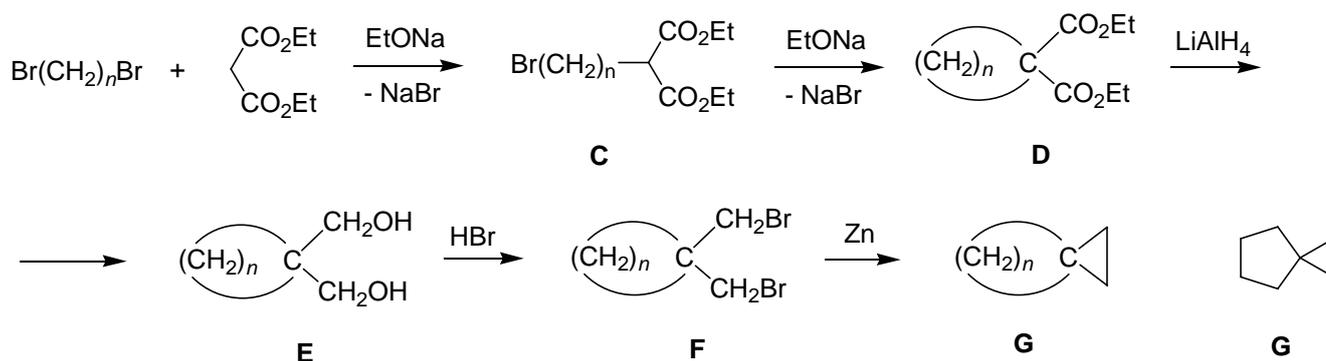
1. Отсутствием напряжения характеризуется, как сказано в условии, наиболее устойчивый циклогексан. Величина напряжения циклодекана незначительна (1.2 ккал/моль) благодаря тому, что цикл имеет большой размер, и углеродный скелет может принять выгодную конформацию, близкую к конформациям обычных *n*-алканов. Наиболее напряженные циклоалканы – циклобутан (6.5) и циклопропан (9.2) вследствие значительного отклонения углов связей от тетраэдрических (для циклопропана отклонение больше).

2. Вероятность сближения реакционных концов дибромида для циклизации зависит от расстояния между реагирующими атомами: чем больше *n*, тем ниже вероятность. С учетом этого, а также ответа на п.1, сравнивая выходы циклоалканов с выходом циклогексана, для которого напряжение отсутствует, устанавливаем, что решающее влияние на эти выходы оказывает фактор: $(CH_2)_3 - b$, $(CH_2)_4 - a$, $(CH_2)_{10} - b$.

3.



4. Получение веществ **C** и **D** основано, очевидно, на реакции 2. Диэфир **D** действием алюмогидрида лития восстанавливается в диол **E**, который действием HBr превращают в дибромид **F**, а последний циклизуют по реакции 1. В продукте **G** две CH_2 группы одинаковы. Тогда чтобы в молекуле было три типа атомов водорода в соотношении 1:1:1 значение n должно быть равно 4.



Система оценивания

- | | |
|--|------------------|
| 1. 3 Вещества – по 1 баллу за правильное отнесение энергий. | Всего 3 балла. |
| 2. 3 Вещества – по 1 баллу за правильный выбор фактора. | Всего 3 балла. |
| 3. Структурные формулы A и B – по 2 балла за каждую. | Всего 4 балла. |
| 4. Структурные формулы C-G – по 2 балла за каждую. | Всего 10 баллов. |
| ИТОГО | 20 баллов |

Решение 10-5 (С. И. Каргов)

1. Согласно уравнению Клапейрона–Менделеева,

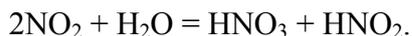
$$pV = \frac{m}{M}RT, \text{ откуда } \rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}.$$

Соответственно, при указанных условиях (1 бар = 100 кПа) плотность NO_2 была бы равна

$$\rho = \frac{pM}{RT} = \frac{100 \cdot 46}{8.314 \cdot 298.15} = 1.856 \text{ г/л,}$$

то есть была бы существенно ниже, чем наблюдаемая плотность.

2. Если бы в NO_2 содержался водяной пар, то в колбе могла бы протекать реакция

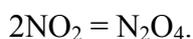


Равновесие этой реакции при указанных условиях сильно сдвинуто влево. Однако даже если бы эта реакция протекала в существенной степени, средняя молярная масса продуктов реакции была бы ниже, чем реально наблюдаемая Колей и Таней:

$$M = \frac{mRT}{Vp} = \frac{\rho RT}{p} = \frac{3.130 \cdot 8.314 \cdot 298.15}{100} = 77.59 \text{ г/моль.}$$

Соответственно, плотность смеси в этом случае всё равно была бы ниже наблюдаемой.

3. В колбе протекает реакция димеризации NO_2 , то есть молекулы NO_2 реагируют между собой:



4. Средняя молярная масса газа при 25.0°C и давлении 1.00 бар равна 77.59 г/моль.

Пусть мольная доля NO_2 равна a , а мольная доля N_2O_4 равна $(1 - a)$. Тогда

$$46a + 92(1 - a) = 77.59,$$

откуда $a = 0.313$. Следовательно, мольные доли газов равны

$$x(\text{NO}_2) = 0.313, x(\text{N}_2\text{O}_4) = 0.687,$$

а их парциальные давления равны 0.313 бар и 0.687 бар соответственно.

Тогда константа равновесия реакции равна

$$K_p(298) = \frac{p(\text{N}_2\text{O}_4)}{p(\text{NO}_2)^2} = \frac{0.687}{0.313^2} = 7.00 \text{ бар}^{-1}.$$

Средняя молярная масса газа при 35.0°C и давлении 1.00 бар равна

$$M = \frac{mRT}{Vp} = \frac{\rho RT}{p} = \frac{2.840 \cdot 8.314 \cdot 308.15}{100} = 72.76 \text{ г/моль.}$$

Мольные доли газов равны

$$x(\text{NO}_2) = 0.418, x(\text{N}_2\text{O}_4) = 0.582,$$

а их парциальные давления – 0.418 бар и 0.582 бар соответственно.

Тогда константа равновесия реакции равна

$$K_p(308) = \frac{p(\text{N}_2\text{O}_4)}{p(\text{NO}_2)^2} = \frac{0.582}{0.418^2} = 3.33 \text{ бар}^{-1}.$$

5. Стандартные энергии Гиббса реакции при указанных температурах равны:

$$\Delta G_{298}^\circ = -RT \ln K_p(298) = -8.314 \cdot 298.15 \cdot \ln 7.00 = -4820 \text{ Дж/моль.}$$

$$\Delta G_{308}^{\circ} = -RT \ln K_p(308) = -8.314 \cdot 308.15 \cdot \ln 3.33 = -3080 \text{ Дж/моль.}$$

6. Определить знак ΔH° и ΔS° реакции можно следующим образом.

С увеличением температуры константа равновесия уменьшается, то есть равновесие реакции смещается влево. Из принципа Ле Шателье следует, что реакция экзотермическая, то есть $\Delta H^{\circ} < 0$.

Другое возможное объяснение: связь N–N образуется, а никаких связей не разрывается, поэтому теплота выделяется, то есть $\Delta H^{\circ} < 0$.

При протекании реакции димеризации количество молекул в газовой фазе уменьшается, следовательно, $\Delta S^{\circ} < 0$.

Для расчёта ΔH° и ΔS° реакции запишем систему из двух уравнений:

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H^{\circ} - 298.15 \cdot \Delta S^{\circ},$$

$$\Delta G_{308}^{\circ} = \Delta H^{\circ} - 308.15 \cdot \Delta S^{\circ},$$

или

$$-4820 = \Delta H^{\circ} - 298.15 \cdot \Delta S^{\circ},$$

$$-3080 = \Delta H^{\circ} - 308.15 \cdot \Delta S^{\circ},$$

откуда после решения системы получаем

$$\Delta H^{\circ} = -56700 \text{ Дж/моль, } \Delta S^{\circ} = -174 \text{ Дж/моль/К.}$$

Система оценивания:

1. За расчёт плотности газа	1 балл
2. За оценку величины плотности газа с объяснением	1 балл
3. За уравнение реакции	2 балла
4. За расчёт состава газа при двух температурах 2 + 2 балла, за расчёт парциальных давлений веществ при двух температурах 1 + 1 балл, за расчёт константы равновесия при двух температурах 2 + 2 балла	10 баллов
5. За расчёт стандартной энергии Гиббса при двух температурах 1 + 1 балл	2 балла
6. За правильное определение знака ΔH° и ΔS° 1 + 1 балл, за расчёт ΔH° и ΔS° 1 + 1 балл,	4 балла.
Итого	20 баллов