

МАТЕРИАЛЫ ФИНАЛЬНЫХ ТУРОВ

ХII ОЛИМПИАДЫ ПО ХИМИИ «ЮНЫЕ ТАЛАНТЫ»

Оглавление

Задания теоретического тура.....	3
Задания экспериментального тура.....	14
Решение заданий теоретического тура.....	17
Решение заданий экспериментального тура.....	41

Задания теоретического тура

Задания 9 класса

Задача №9-1

Однажды молодой химик нашёл в лаборатории пакетик с бесцветными кристаллами, подписанный как “Соли углеаммонийные”. Для определения их состава он взвесил 1,026 г вещества и растворил навеску в 10 мл раствора HCl с концентрацией 2 моль/л, объём выделившегося газа составил 322,6 мл при давлении 98,6 кПа и температуре 25 °C. Далее раствор был оттитрован раствором NaOH концентрации 0,279 моль/л в присутствии метилового оранжевого (считайте, что весь аммиак в точке эквивалентности находился в форме NH_4^+), объём титранта был равен 4,0 мл.

1. *Определите состав “Солей углеаммонийных” в виде массовых долей (в процентах с точностью до второго знака после запятой) каждого компонента “Солей” – аммиака, диоксида углерода и воды. Установите массовые доли именно солей в смеси, если известно, что в состав “Солей углеаммонийных” входят карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, гидрокарбонат аммония NH_4HCO_3 и карбамат аммония $\text{H}_2\text{NCOONH}_4$.*
2. *Напишите уравнения протекающих реакций.*
3. *Известно, что водный раствор “Солей” имеет слабощелочную среду. Как влияют “Соли” на pH почвы в зависимости от времени воздействия? Приведите уравнение характерной для этого процесса реакции.*
4. *Какие реакции лежат в основе производства “Солей”?*

Задача №9-2

Эквимольная смесь, состоящая из оксида свинца и оксида железа (II), массой 98,41 г была полностью восстановлена избытком угарного газа. Газовую смесь, образовавшуюся после реакции, пропустили через 224,00 г 20,00% раствора едкого кали и получили раствор, содержащий 19,79% кислой соли.

1. *Определите степень окисления свинца в оксиде входящем в смесь.*
2. *Напишите уравнения реакций, описанных в тексте задачи.*
3. *Вычислите массовую долю оксида железа (II) в исходной смеси.*

Задача №9-3

Перекись свинца представляет собой темно-коричневый порошок практически нерастворимый в воде, растворах кислот и щелочей. Лишь концентрированные растворы щелочей способны растворить ее с образованием комплексно-

го соединения, устойчивого лишь в растворах. Растворение *перекиси свинца* в концентрированной хлороводородной кислотой приводит к выделению хлора, а взаимодействие с серной кислотой сопровождается выделением кислорода. Добавление порошка *перекиси свинца* к подкисленному раствору сульфата марганца (II) приводит к появлению фиолетовой окраски, что свидетельствует о высокой окислительной способности *перекиси свинца*.

1. *Определите формулу перекиси свинца, если она содержит 86,61 мас. % Pb. К какому классу химических соединений относится перекись свинца, если известно, что пероксидные группы в соединении отсутствуют?*
2. *Напишите уравнения реакций перекиси свинца с концентрированной хлороводородной кислотой, серной кислотой и подкисленным серной кислотой раствором сульфата марганца (II).*

В лаборатории перекись свинца получают взаимодействием тетрагидроксоплюмбата (II) свинца и гипохлорита натрия, а в промышленности растворением свинцового сурика в азотной кислоте с последующим отделением, промывкой и сушкой образующегося осадка. Сам свинцовый сурик может быть получен при пропускании кислорода через расплавленный свинец или при нагревании перекиси свинца до 500°C.

3. *Определите формулу свинцового сурика, если он содержит 90,66 мас. % Pb. К какому классу химических соединений он относится?*
4. *Напишите химические реакции получения перекиси свинца и свинцового сурика, описанные выше.*

Задача №9-4

В результате сжигания паров этилацетата $C_4H_8O_2$ в кислороде выделилось 410,9 кДж теплоты, и осталось 12,2 л кислорода (измерено при давлении 105 кПа и температуре 35,3°C).

1. *Запишите уравнение горения этилацетата. Теплоты образования оксида углерода (IV), паров воды и паров этилацетата равны 393,5, 241,8 и 486,6 кДж/моль соответственно. Рассчитайте тепловой эффект реакции горения этилацетата и напишите термохимическое уравнение горения.*
2. *Определите количество вещества (моль) и массу (г) этилацетата, вступившего в реакцию горения. Рассчитайте массовые доли компонентов в исходной смеси (этилацетат + кислород).*

3. Приведите сокращенную структурную формулу этилацетата (RCOOR) и формулы всех его возможных изомеров, относящихся к классам карбоновых кислот и сложных эфиров.

Задача №9-5

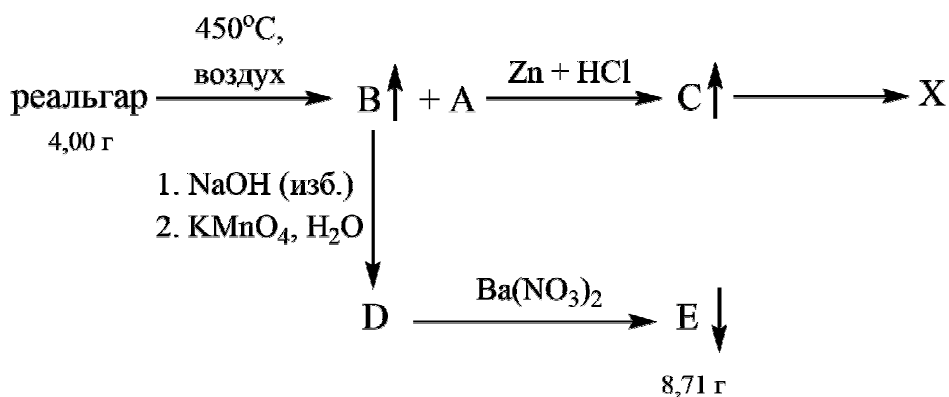
Изучая старую минералогическую коллекцию, химик Миша наткнулся на образец изумительной красоты – рубиново-красные крупные кристаллы, вкрапленные в руду. «Реальгар» – гласила надпись на ячейке. К сожалению, химическая формула на ней отсутствовала, и Миша решил подробнее изучить состав и свойства минерала с помощью серии экспериментов.

Для начала наш герой обжёг на воздухе небольшой кусочек минерала массой 4,00 г и получил белый порошок вещества **A** и бесцветный газ **B**.

Вещество **A** было обработано цинковой пылью в кислой среде при 760 мм.рт.ст. и температуре 25°C с образованием 914,5 мл очень неустойчивого газа **C**, который далее был собран в инертной атмосфере. При термическом разложении **C** количественно образовалось простое вещество **X** чёрного цвета.

Тем временем, газ **B** поглотили избытком раствора щелочи. К полученному раствору добавили водный раствор перманганата калия и наблюдали обесцвечивание и выпадение бурого осадка; в растворе же осталась соль **D**. При добавлении раствора нитрата бария к **D** выпадает белый осадок **E**, нерастворимый в азотной кислоте.

Все превращения и результаты количественных измерений указаны на схеме:



1. Определите формулу минерала и веществ **A-X**, если известно, что из 1 моля минерала образуется 4 моль вещества **E**, нарисуйте структурную формулу исходного минерала.
2. Составьте уравнения реакций, представленных на схеме.
3. Запишите уравнения реакции растворения минерала в азотной кислоте и нейтрализации полученного раствора щелочью.

Задания 10 класса

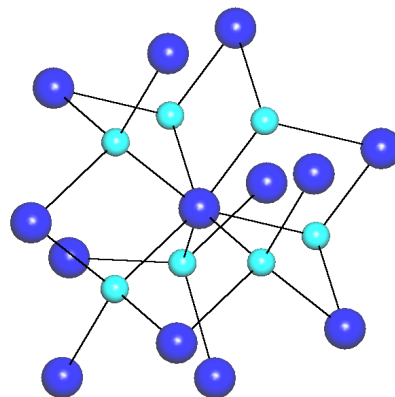
Задача №10-1

Однажды молодой химик нашёл в лаборатории пакетик с бесцветными кристаллами, подписанный как “Соли углеаммонийные”. Для определения их состава он взвесил 1,026 г вещества и растворил навеску в 10 мл раствора HCl с концентрацией 2 моль/л, объём выделившегося газа составил 322,6 мл при давлении 98,6 кПа и температуре 25 °C. Далее раствор был оттитрован раствором NaOH концентрации 0,279 моль/л в присутствии метилового оранжевого (считайте, что весь аммиак в точке эквивалентности находился в форме NH_4^+), объём титранта был равен 4,0 мл.

1. *Определите состав “Солей углеаммонийных” в виде массовых долей (в процентах с точностью до второго знака после запятой) каждого компонента “Солей” – аммиака, диоксида углерода и воды. Установите массовые доли именно солей в смеси, если известно, что в состав “Солей углеаммонийных” входят карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, гидрокарбонат аммония NH_4HCO_3 и карбамат аммония $\text{H}_2\text{NCOONH}_4$.*
2. *Напишите уравнения протекающих реакций.*
3. *Известно, что водный раствор “Солей” имеет слабощелочную среду. Как влияют “Соли” на pH почвы в зависимости от времени воздействия? Приведите уравнение характерной для этого процесса реакции.*
4. *Какие реакции лежат в основе производства “Солей”?*

Задача №10-2

Одна из полиморфных модификаций (модификация высокого давления) простого вещества **X** характеризуется кубической объемноцентрированной элементарной ячейкой (атомы расположены в вершинах и в центре куба), причем кратчайшее межатомное расстояние **X–X** составляет 2.847 Å. Плотность этой модификации – 11.0994 г/см³. При комнатной температуре и обычном давлении устойчива другая модификация – тетрагональная. Охлаждение тетрагональной модификации приводит к образованию алмазоподобной кристаллической решетки и сопровождается



значительным увеличением объема. Элемент **X** образует хлорид (**A**), фрагмент структуры которого приведен на рисунке (**X** – темные кружки, указано ближайшее окружение атома **X** и связанных с ним атомов хлора).

1. *Определите элемент **X** исходя из данных о структуре модификации высокого давления.*
2. *Определите формулу хлорида **A** исходя из данных о его структуре.*
3. *Взаимодействие **X** с серой приводит к образованию сульфида **Б**, (реакция 1), который способен окисляться полисульфидами щелочных металлов или аммония (например, Na_2S_2), образуя тиосоли **В** (реакция 2). Подкисление тиосоли соляной кислотой приводит к ее разложению (реакция 3) с образованием сульфида **Г**. Взаимодействие полученного сульфида с сульфидом натрия приводит к образованию упомянутой выше тиосоли **В** (реакция 4).*
4. *Хлорид **A** растворяется в концентрированной соляной кислоте (реакция 5), а также в концентрированных щелочах без образования осадка (реакция 6).*
5. *Хлорид **A** при обработке хлором превращается в хлорид **Д** (реакция 7), представляющий из себя маслообразную жидкость, “дымящую” во влажном воздухе (реакция 8). Приведите уравнения упомянутых реакций.*

Задача №10-3

Два химических элемента **X** и **Y** расположены в одном периоде Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева. В виде простого вещества **X** представляет собой твердое белое вещество **A** с желтым отливом, мягкое и легко окисляющееся на воздухе, а **Y** – желто-зеленый газ **Б** с резким запахом. Молекулярные массы **A** и **Б** различаются в 1,75 раз. Вещества **A** и **Б** реагируют друг с другом, причем при недостатке **Б** образуется жидкое вещество **В** (реакция 1), а при избытке **Б** – твердое вещество **Г** (реакция 2). Массовая доля элемента **X** в веществе **В** составляет 22.55%, а в веществе **Г** – 14.87%. Вещества **В** и **Г** реагируют с водой, при гидролизе **В** образуется кислота **Д** (реакция 3), а при гидролизе **Г** – кислота **Е** ($\omega(\text{H}) = 3.06\%$) (реакция 4). Кроме того, в обеих реакциях выделяется газообразное вещество **Ж**. При реакции кислоты **Е** с гидроксидом кальция (реакция 5) образуется соль **З**, которая является основной составной частью минералов, из которых получают **X** и его соединения.

1. *Определите элементы **X** и **Y**, напишите их символы и конфигурации электронных оболочек в виде $1s^2 \dots$. Укажите, атом какого из элемен-*

тов имеет больший радиус и у которого из них сильнее выражены неметаллические свойства.

- 2. Напишите формулы веществ А – З, ответ подтвердите расчетом. Как называется аллотропная модификация Х, описанная в задаче?*
- 3. Для кислот Д и Е изобразите структурные формулы.*
- 4. Напишите уравнения реакций 1–5, а также уравнение реакции, лежащее в основе лабораторного способа получения вещества Ж.*
- 5. Рассчитайте массу 5% водного раствора кислоты Е, который можно получить из 31 г простого вещества А по описанным в условии реакциям. Чему равна молярная концентрация полученного раствора, если его плотность равна 1,025 г/мл?*

Задача №10-4

Темно-фиолетовое вещество А содержит 24,68 масс.% калия и 34,81 масс.% марганца. Навеску 7,9 г вещества А прокалили (реакция 1), а выделяющийся при этом газ Х собрали в специальный прибор, где подействовали на него электрическим током (реакция 2), при этом была получена газовая смесь У, плотность которой увеличилась в 1,2 раза по сравнению с плотностью газа Х. Газ У пропустили через водный раствор иодида калия, подкисленного серной кислотой, в результате чего раствор побурел (реакция 3).

- 1. Установите брутто-формулу вещества А, ответ подтвердите расчетом, назовите это вещество.*
- 2. Напишите уравнение реакции 1. Определите химическую формулу Х. Рассчитайте, какой объем газа Х (при н.у.) был получен при разложении 7,9 г А.*
- 3. Напишите уравнение реакции 2. Рассчитайте состав газовой смеси У (в об. %), назовите более тяжелый компонент смеси. Напишите реакцию этого компонента с надпероксидом калия.*
- 4. Напишите уравнение реакции 3. Для какой цели можно использовать данную реакцию?*

Задача №10-5

Одним из пропеллентов, используемых в аэрозольных дезодорантах, является углеводород Х. При сжигании 5,6 л Х (н.у.) было получено 22,5 г воды и газ У, который при пропускании через избыток известковой воды (реакция 1) дал 100 г осадка. Вещество Х существует в виде двух изомеров - Х₁ (линейного строения) и Х₂. При полном сгорании 5,6 л изомера Х₁ (реакция 2) выделяется

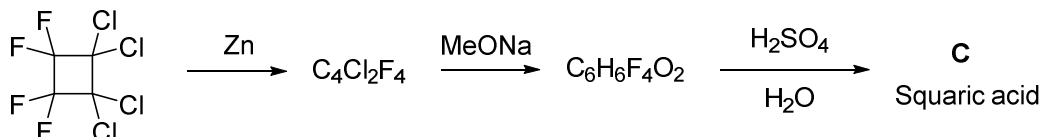
670 кДж теплоты, а при сгорании такого же количества изомера X_2 (реакция 3) выделяется 665 кДж.

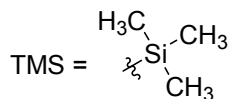
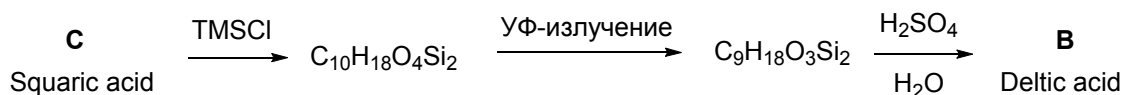
1. Установите формулу углеводорода X , рассчитайте массу сожженной навески X . Напишите уравнение реакции 1. Изобразите структурные формулы X_1 и X_2 .
2. Рассчитайте тепловые эффекты реакций сгорания изомеров X_1 и X_2 на 1 моль и напишите термохимические уравнения сгорания (уравнения 2-3, при написании используйте брутто-формулу вещества X).
3. Из некоторого пропеллента была выделена смесь, содержащая 20% X_1 и 80% X_2 . Данную смесь подвергли фотохимическому бромированию при 200°C (реакции 4,5), при этом было получено четыре монобромпроизводных. Напишите схемы реакций бромирования каждого из изомеров, обведите в каждом случае основной продукт. Рассчитайте состав полученной смеси монобромпроизводных (мольные %), если относительные скорости замещения при третичных, вторичных и первичных атомах углерода в этих условиях относятся как 200 : 50 : 1.
4. Известно, что при нагревании индивидуального изомера X_1 в присутствии хлорида алюминия (реакция 6) образуется смесь изомеров, реакция изомеризации обратима. Так, в одном из опытов при нагревании до 300°C была получена смесь, содержащая 95% X_2 и 5% X_1 . Рассчитайте константу равновесия изомеризации в этих условиях и изменение свободной энергии Гиббса ($\Delta G = -RT \cdot \ln K$).

Задания 11 класса

Задача №11-1

История открытия этих кислот началась чуть менее 200 лет назад с открытия калиевой соли кислоты D . С тех пор известны 5 двухосновных кислот схожих по строению. Кислота A является неустойчивой и существует в виде таутомера A' . Кислоты B - E более устойчивы, могут быть выделены в твердом виде. Схема получения кислот B и C представлена ниже:





Задание:

1. Определите структуры **кислот А-Е** и **А'**. Известно, что по данным масс-спектрометрии массы молекулярных ионов для соединений составляют:
 - m/z $[\text{A-H}]^-$: 57;
 - m/z $[\text{A}'+\text{H}]^+$: 59
 - m/z $[\text{B-H}]^-$: 85;
 - m/z $[\text{C-H}]^-$: 113;
 - m/z $[\text{D-H}]^-$: 141;
 - m/z $[\text{E-H}]^-$: 169.
2. Напишите уравнения реакции получения **В** и **С**, представленные в схеме.
3. Объясните сильные кислотные свойства **кислот В-Е**.

Задача №11-2

Гидроксипропилметилцеллюлоза (ГПМЦ) – пищевая добавка, применяющаяся в качестве стабилизатора. Зарегистрирована под кодом Е-464. Благодаря свойствам пищевого стабилизатора Е-464 гидроксипропилметилцеллюлоза обладает способностью сохранять и улучшать консистенцию и вязкость продуктов питания.

ГПМЦ получают следующим образом: первоначально целлюлозу обрабатывают NaOH, а затем метилхлоридом и окисью пропилена.

Для оценки количества введенных заместителей в ГПМЦ используют метод расщепления простых эфирных связей с помощью HI с последующим определением количества образующихся алкилиодидов.

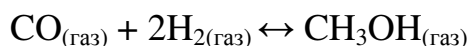
1. Выскажите свои соображения на вопрос почему при введении в молекулу целлюлозы гидрофобных метил- или этильных радикалов растворимость в воде полученных эфиров по сравнению с целлюлозой увеличивается?
2. Напишите структурный фрагмент ГПМЦ, содержащий на одно глюпиранозное звено один метильный и один гидроксипропильный радикал. Приведите уравнение реакции получения ГПМЦ такого строения.

3. Определите весовое содержание метильных и гидроксипропильных радикалов по следующим данным. При расщеплении 10 г ГПМЦ с помощью избытка HI было получено 6,42 г иодметана и 8,5 г 1,2-диiodпропана. Приведите уравнение реакции расщепления ГПМЦ.

Задача №11-3

Представьте, что Вы оказались на стажировке в крупном заводе промышленного органического синтеза, и как настоящему инженеру Вам поручили решить несколько важных производственных задач.

Один из основных технологических процессов в промышленной органической химии – получение метанола из синтез-газа.

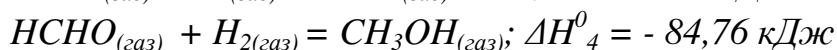
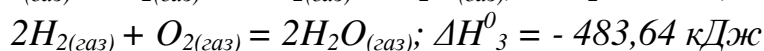
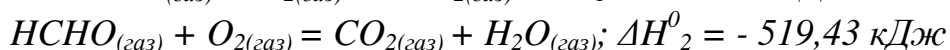


На первом этапе было необходимо отрегулировать давление в реакторе таким образом, чтобы выход метанола достиг 90%. Коллеги помогли со справочной информацией и сообщили, что при 500 К константа равновесия данной реакции равна $K_p = 6,09 \cdot 10^{-3}$.

1. Рассчитайте общее давление в реакторе, необходимое для получения метанола, если CO и H₂ поступают в реактор в соотношении 1:3.

На втором этапе возникли сложности с термохимией процесса.

2. Используя данные термохимические уравнения, вычислите тепловой эффект реакции получения метанола.



3. Объясните, как изменится выход метанола при:

а) увеличении давления в реакторе;

б) повышении температуры реакционной смеси.

В ходе третьего этапа Вам предложили проверить состав катализатора для оптимального проведения синтеза.

Катализатор представляет собой смесь двух оксидов металлов в мольном отношении 1:8. В навеске 1,488 г металла, составляющего оксид с большей мольной долей, содержится $1,37 \cdot 10^{22}$ атомов. Массовая доля другого металла в катализаторе равна 13%, а его степень окисления равна +3.

4. Установите состав катализатора. Во сколько раз его наличие повышает скорость реакции, если известно, что энергия активации уменьшается на 15 кДж/моль?

Задача №11-4

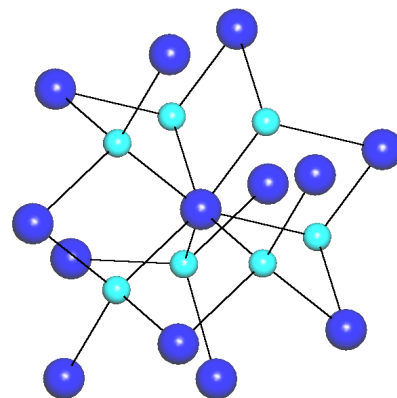
Через растворы сульфида калия и нитрата ртути (II) каждый объемом 1,000 л непродолжительное время пропускали постоянный электрический ток разной силы. Известно, что масса раствора нитрата ртути (II) уменьшилась на 10,850 г. После электролиза получившиеся растворы слили, в результате выпал черный осадок, цвет которого меняется на красный при перетирании, массой 11,650 г, рН нового раствора равен 13,4. Чтобы полностью осадить сульфид ионы получившегося раствора необходимо 100,000 г 20,250% раствора хлорида меди (II).

Процессом гидролиза солей и изменением объемов растворов при выпадении осадков или выделении газов пренебречь.

1. *Напишите уравнения описанных реакций. Для электролиза напишите уравнения, происходящие на каждом электроде, и результирующее уравнение реакции*
2. *Определите содержание T (г/л) солей в исходных растворах.*
3. *Почему в условиях данной задачи можно пренебречь гидролизом K_2S в получившемся при сливании растворе?*

Задача №11-5

Одна из полиморфных модификаций (модификация высокого давления) простого вещества **X** характеризуется кубической объемноцентрированной элементарной ячейкой (атомы расположены в вершинах и в центре куба), причем кратчайшее межатомное расстояние **X–X** составляет 2.847 Å. Плотность этой модификации – 11.0994 г/см³. При комнатной температуре и обычном давлении устойчива другая модификация – тетрагональная. Охлаждение тетрагональной модификации приводит к образованию алмазоподобной кристаллической решетки и сопровождается значительным увеличением объема. Элемент **X** образует хлорид (**A**), фрагмент структуры которого приведен на рисунке (**X** – темные кружки, указано ближайшее окружение атома **X** и связанных с ним атомов хлора).



1. *Определите элемент **X** исходя из данных о структуре модификации высокого давления.*
2. *Определите формулу хлорида **A** исходя из данных о его структуре.*
3. *Взаимодействие **X** с серой приводит к образованию сульфида **B**, (реакция 1), который способен окисляться полисульфидами щелочных*

металлов или аммония (например, Na_2S_2), образуя тиосоли **В** (реакция 2). Подкисление тиосоли соляной кислотой приводит к ее разложению (реакция 3) с образованием сульфида **Г**. Взаимодействие полученного сульфида с сульфидом натрия приводит к образованию упомянутой выше тиосоли **В** (реакция 4).

4. Хлорид **А** растворяется в концентрированной соляной кислоте (реакция 5), а также в концентрированных щелочах без образования осадка (реакция 6).
5. Хлорид **А** при обработке хлором превращается в хлорид **Д** (реакция 7), представляющий из себя маслообразную жидкость, “дымящую” во влажном воздухе (реакция 8). Приведите уравнения упомянутых реакций.

Задания экспериментального тура

Задание 9 класса

Металлический цинк широко используется в качестве электродов в химических источниках тока, входит в состав латуней и используется в металлургии в качестве восстановителя. В промышленности металлический цинк получают из полиметаллических сульфидных руд, содержащих помимо цинка кадмий, свинец, висмут, золото, серебро, медь и другие элементы. Выделение цинка из такой смеси – сложная технологическая задача, ее можно решить, используя различия в химических свойствах элементов, входящих в состав полиметаллических руд.

Несмотря на то, что данная задача решена в промышленности попробуем изучить свойства некоторых элементов полиметаллических руд и предложить способ их разделения.

Вам выданы два комплекта пробирок:

Комплект 1, обозначенных **А, Б, В, Г** и содержащих растворы гидроксида натрия, аммиака, сульфида натрия и иодида калия.

Комплект 2, обозначенных номерами **1–5**, и содержащих растворы нитратов цинка, меди (II), кадмия, свинца и серебра.

1. Не используя других реактивов, определите соответствие между обозначениями пробирок и растворами веществами, которые в них находятся.

2. Напишите уравнения всех химических реакций между веществами первого и второго комплекта, которые сопровождаются визуальными изменениями.

Оборудование: штатив с пробирками.

Задание 10 класса

Один из промышленных способов производства сульфида натрия основан на восстановлении сульфата натрия углеродом с последующим выщелачиванием и упариванием полученного раствора. Количественное определение сульфида натрия в образующемся при выщелачивании растворе, необходимое для контроля производственного процесса, основано на его взаимодействии с избыточным количеством титрованного раствора иода и обратном титровании непрореагировавшего иода стандартизованным раствором тиосульфата натрия.

Методика определения содержания сульфида натрия

В коническую колбу для титрования наливают пипеткой 20,0 мл 0,025 моль/л раствора йода, 10 мл 10 % раствора уксусной кислоты и разбавляют дистиллированной водой до объема примерно 70–100 мл. Затем при перемешивании приливают 10,0 мл анализируемого раствора, колбу закрывают пробкой, хорошо перемешивают и оставляют на 5 минут в темном месте. Избыток йода титруют 0,050 моль/л раствором тиосульфата натрия до светло-желтой окраски раствора, после чего добавляют 5–6 капель раствора крахмала и титруют до полного обесцвечивания раствора. Титрование повторяют до получения двух результатов, отличающихся не более чем на 0,1 мл.

1. Напишите уравнения химических реакций, используемых для получения сульфида натрия и определения его количества в технологическом растворе.

2. Определите содержание сульфида натрия в выданном вам образце технологического раствора (в г/л) и массу моногидрата сульфида натрия, которую можно получить при упаривании 1 т технологического раствора. Плотность технологического раствора примите равной 1000 кг/м³.

Реактивы: 0,025 моль/л I₂, 0,050 моль/л Na₂S₂O₃, 10% CH₃COOH, 1% крахмал

Оборудование: колба мерная на 100 мл, пипетка на 10 мл, конические колбы для титрования с пробкой, бюретка, воронка, стаканчик на 50–100 мл.

Задание 11 класса

Гидроксид натрия – важное химическое сырье в промышленности получают несколькими способами:

1. Электролизом водных растворов хлорида натрия.
2. Спеканием кальцинированной соды с оксидом железа (III) с последующим выщелачиванием полученного плава горячей водой (ферритный способ).
3. Обработкой растворов соды негашеной известью при 70–90°C (известковый метод).

После отделения осадка карбоната кальция в известковом методе, образовавшийся маточный раствор содержащий карбонат и гидроксид натрия подвергают упариванию для получения целевого продукта. Количественный анализ маточного раствора основан на его ацидометрическом титровании.

Определение содержания гидроксида и карбоната натрия

Навеску маточного раствора массой 1,000 г переносят в мерную колбу на 100 мл и разбавляют до метки дистиллированной воды, получая анализируемый раствор.

Аликвоту анализируемого раствора объемом 10 мл переносят в коническую колбу и разбавляют дистиллированной водой до объема 70–100 мл, добавляют 2–3 капли фенолфталеина, тщательно перемешивают и титруют 0,100 моль/л раствором хлороводородной кислоты до обесцвечивания раствора. Объем раствора хлороводородной кислоты затраченный на титрование записывают, к титруемому раствору прибавляют несколько капель индикатора метилового оранжевого и продолжают титровать 0,1 моль/л раствором хлороводородной кислоты до перехода окраски из желтой в оранжевую и записывают общий объем затраченного раствора кислоты.

Титрование повторяют до получения двух результатов отличающихся не более чем на 0,1 мл по обоим объемам.

- 1. Напишите уравнения реакций, используемых для получения гидроксида натрия приведенными в задаче методами.*
- 2. С помощью описанного методики, используя имеющееся на столе оборудование, определите массовую долю гидроксида и карбоната натрия в маточном растворе процесса каустификации, если карбонат натрия в присутствии фенолфталеина титруется до гидрокарбоната, а в присутствии метилоранжа – гидрокарбонат натрия титруется до хлорида натрия. Обратите внимание, что вам выдан анализируемый раствор приготовленный из маточного раствора каустификации.*
- 3. Рассчитайте массу технического гидроксида натрия, которую можно получить при упаривании 1 т маточного раствора каустификации, если в готовом продукте содержится 8 мас.% воды и 4 мас.% карбоната натрия. Остальное количество карбоната калия отделяется от маточного раствора в процессе упарки.*

Реактивы: 0,100 моль/л HCl, метиловый оранжевый, фенолфталеин

Оборудование: колба мерная на 100 мл, пипетка на 10 мл, конические колбы для титрования, бюретка, воронка, стаканчик на 50 мл.

Решение заданий теоретического тура

Представлен один из возможных вариантов решения

Задания 9 класса

Задача №9-1

1) Для определения количественного состава воспользуемся данными задачи:

В реакции “Солей” с раствором соляной кислоты выделяется газ – CO₂. Определим его количество по уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$v(\text{CO}_2) = \frac{0,3226 \text{ л} \times 98,6 \text{ кПа}}{298 \text{ К} \times 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \times \text{К}}} = 0,012839 \text{ моль},$$

$$m(\text{CO}_2) = 44 \text{ г/моль} \times 0,012839 \text{ моль} = 0,5649 \text{ г},$$

$$\omega(\text{CO}_2) = \frac{0,5649 \text{ г}}{1,026 \text{ г}} = 0,5506 = 55,06 \%$$

Для конечного раствора $v(\text{NH}_4^+) + v(\text{Na}^+) = v(\text{Cl}^-)$, $v(\text{NH}_4^+) = 2 \text{ моль/л} \times 0,01 \text{ л} - 0,279 \text{ моль/л} \times 0,004 \text{ л} = 0,018884 \text{ моль}$.

$$v(\text{NH}_3) = v(\text{NH}_4^+) = 0,018884 \text{ моль}.$$

$$m(\text{NH}_3) = 17 \text{ г/моль} \times 0,018884 \text{ моль} = 0,321 \text{ г}.$$

$$\omega(\text{NH}_3) = \frac{0,321 \text{ г}}{1,026 \text{ г}} = 0,3129 = 31,29\%$$

$$\text{Тогда } \omega(\text{H}_2\text{O}) = 1 - \omega(\text{CO}_2) - \omega(\text{NH}_3) = 0,1365 = 13,65 \%$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,1365 \times 1,026 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 0,00778 \text{ моль}.$$

Установить солевой состав можно

а) расчётом с использованием массовых долей NH₃, CO₂ и H₂O в составе карбоната, гидрокарбоната и карбамата аммония, а также

б) материальным балансом по Н, С, N и О:

а) (NH₄)₂CO₃:

$$\omega(\text{NH}_3) = \frac{2 \times 17 \text{ г/моль}}{96 \text{ г/моль}} = 17/48,$$

$$\omega(\text{CO}_2) = \frac{44 \text{ г/моль}}{96 \text{ г/моль}} = 11/24,$$

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18 \text{ г/моль}}{96 \text{ г/моль}} = 3/16;$$

NH₄HCO₃:

$$\omega(\text{NH}_3) = \frac{17 \text{ г/моль}}{79 \text{ г/моль}} = 17/79,$$

$$\omega(\text{CO}_2) = \frac{44 \text{ г/моль}}{79 \text{ г/моль}} = 44/79,$$

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18 \text{ г/моль}}{79 \text{ г/моль}} = 18/79;$$

H₂NCOONH₄:

$$\omega(\text{NH}_3) = \frac{2 \times 17 \text{ г/моль}}{78 \text{ г/моль}} = 17/39,$$

$$\omega(\text{CO}_2) = \frac{44 \text{ г/моль}}{78 \text{ г/моль}} = 22/39.$$

Составляем систему уравнений:

$$\omega(\text{NH}_3) = 0,3129 = 17/48 \times \omega((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) + 17/79 \times \omega(\text{NH}_4\text{HCO}_3) + 17/39 \times \omega(\text{H}_2\text{NCOONH}_4),$$

$$\omega(\text{CO}_2) = 0,5506 = 11/24 \times \omega((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) + 44/79 \times \omega(\text{NH}_4\text{HCO}_3) + 22/39 \times \omega(\text{H}_2\text{NCOONH}_4),$$

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = 0,1365 = 3/16 \times \omega((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) + 18/79 \times \omega(\text{NH}_4\text{HCO}_3).$$

Решение системы:

$$\omega((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) = 0,0923 = \mathbf{9,23 \%},$$

$$\omega(\text{NH}_4\text{HCO}_3) = 0,5231 = \mathbf{52,31 \%},$$

$$\omega(\text{H}_2\text{NCOONH}_4) = 0,3846 = \mathbf{38,46 \%}$$

Аналогично – решение через массы солей с последующим определением долей.

б) Составляем систему уравнений (одно из них окажется лишним):

$$\nu(\text{H}) = 3\nu(\text{NH}_3) + 2\nu(\text{H}_2\text{O}) = 8\nu((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) + 5\nu(\text{NH}_4\text{HCO}_3) + 6\nu(\text{H}_2\text{NCOONH}_4),$$

$$\nu(\text{C}) = \nu(\text{CO}_2) = \nu((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) + \nu(\text{NH}_4\text{HCO}_3) + \nu(\text{H}_2\text{NCOONH}_4),$$

$$\nu(\text{N}) = \nu(\text{NH}_3) = 2\nu((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) + \nu(\text{NH}_4\text{HCO}_3) + 2\nu(\text{H}_2\text{NCOONH}_4),$$

$$\nu(\text{O}) = 2\nu(\text{CO}_2) + \nu(\text{H}_2\text{O}) = 3\nu((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) + 3\nu(\text{NH}_4\text{HCO}_3) + 2\nu(\text{H}_2\text{NCOONH}_4)$$

Решение системы:

$$\nu(\text{NH}_4\text{HCO}_3) = 2\nu(\text{CO}_2) - \nu(\text{NH}_3) = 0,006794 \text{ моль},$$

$$\nu((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) = \nu(\text{H}_2\text{O}) + \nu(\text{NH}_3) - 2\nu(\text{CO}_2) = 0,000986 \text{ моль},$$

$$\nu(\text{H}_2\text{NCOONH}_4) = \nu(\text{CO}_2) - \nu(\text{H}_2\text{O}) = 0,005059 \text{ моль},$$

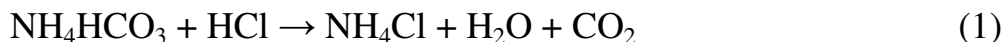
что соответствует

$$\omega(\text{NH}_4\text{HCO}_3) = 0,5231 = 52,31 \%,$$

$$\omega((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) = 0,0923 = 9,23 \%,$$

$$\omega(\text{H}_2\text{NCOONH}_4) = 0,3846 = 38,46 \%$$

2)



3) При внесении “Солей” в почву реакция среды сначала становится слабощелочной, но после этого под воздействием бактерий аммоний-ионы окисляются в нитрат-ионы:



и в результате этого процесса (нитрификации) почва закисляется.

4) “Соли углеаммонийные” получают:

1. Реакцией газообразных аммиака и углекислого газа в присутствии паров воды в охлаждаемых камерах, выложенных изнутри алюминиевыми листами:



1. Продуктами этого процесса также являются сесквикарбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{HCO}_3$ и моногидраты карбоната и сесквикарбоната аммония (при избытке паров воды). Подсушивание продукта целесообразно в связи с его большей устойчивостью в сравнении с сырой смесью.

2. Насыщением аммиачной воды углекислым газом (реакции 5-8) с последующей обработкой раствора горячим водяным паром, а дальше – как в п. 1.

3. Реакцией газообразных аммиака и углекислого газа в присутствии жидкой воды (реакции 7, 8) с дальнейшими охлаждением раствора и реакцией с углекислым газом, при охлаждении продукт выпадает в осадок (получение NH_4HCO_3 с примесью $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$):



Разбалловка

Расчет массовых долей аммиака, диоксида углерода и воды.	3×0,5 б. = 1,5 б.
Расчет массовых долей карбоната, гидрокарбоната и карбамата аммония.	3×0,75 б. = 2,25 б.
Написание уравнений (1) – (4).	4×0,75 б. = 3 б.
Объяснение слабощелочной среды,	0,25 б.
её переход в кислую,	0,5 б.
реакция нитрификации.	0,5 б.
Написание уравнений (5) – (8) или уравнений (7) – (10).	4×0,5 б. = 2 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №9-2



На первой стадии при взаимодействии гидроксида калия с углекислым газом образуется карбонат калия по реакции (1):

$$m(\text{KOH}) = m_{\text{р-ра}} \cdot \omega(\text{KOH}) = 224 \cdot 0,2 = 44,8 \text{ г}$$

$$n(\text{KOH}) = m(\text{KOH}) / M(\text{KOH}) = 44,8 / 56 = 0,8 \text{ моль}$$

$$n(\text{K}_2\text{CO}_3) = n_1(\text{CO}_2) = n(\text{KOH}) / 2 = 0,8 / 2 = 0,4 \text{ моль}$$

Далее карбонат калия реагирует с углекислым газом с образованием гидрокарбоната калия по реакции (2). Вычислим количество углекислого газа, расходуемого на образование гидрокарбоната калия – $n_2(\text{CO}_2)$:

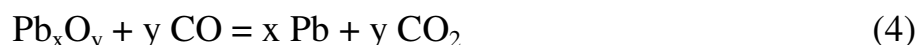
$$w(\text{KHCO}_3) = \frac{2n_2(\text{CO}_2) \cdot M(\text{KHCO}_3)}{m_{\text{p-ра}}(\text{KOH}) + [n_1(\text{CO}_2) + n_2(\text{CO}_2)] \cdot M(\text{CO}_2)} = \frac{2n_2(\text{CO}_2) \cdot 100}{224 + [0,4 + n_2(\text{CO}_2)] \cdot 44} = 0,1979$$

$$n_2(\text{CO}_2) = 0,25 \text{ моль}$$

Таким образом, в реакцию с гидроксидом калия вступило:

$$n(\text{CO}_2) = n_1(\text{CO}_2) + n_2(\text{CO}_2) = 0,40 + 0,25 = 0,65 \text{ моль}$$

Напишем уравнения реакций восстановления оксидов в смеси:



Примем, что $n(\text{FeO}) = n(\text{Pb}_x\text{O}_y) = n$ моль

Тогда общая масса смеси оксидов равна:

$$\begin{aligned} n(\text{FeO}) + n(\text{PbO}_x) &= m(\text{смеси}) \\ 72n + (207x + 16y)n &= 98,41 \\ (72 + 207x + 16y)n &= 98,41 \end{aligned}$$

По уравнениям реакции вычислим количество углекислого газа, которое выделилось в реакциях восстановления:

$$\begin{aligned} n(\text{CO}_2 \text{ в реакции 3}) + n(\text{CO}_2 \text{ в реакции 4}) &= n(\text{CO}_2) \\ n + ny &= 0,65 \\ (1+y)n &= 0,65 \end{aligned}$$

Решая полученную систему уравнений, сможем найти n и x и y .

$$\begin{cases} (72 + 207x + 16y)n = 98,41 \\ (1 + y)n = 0,65 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} (72 + 207x + 16y)n = 98,41 \\ n = 0,65/(1 + y) \end{cases}$$

$$\begin{aligned} 0,65(72 + 207x + 16y) &= 98,41(1 + y) \\ 46,8 + 134,55x + 10,4y &= 98,41 + 98,41y \\ x &= 0,384 + 0,654y \end{aligned}$$

если $y = 1$, то $x = 1,038$

$y = 2$, то $x = 1,692$

$y = 3$, то $x = 2,346$

$y = 4$, то $x = 3$, что соответствует Pb_3O_4

$$n = 0,65 / (1 + 4) = 0,13$$

Вычисляем массовую долю оксида железа в смеси:

$$w(\text{FeO}) = \frac{m(\text{FeO})}{m(\text{смеси})} = \frac{0,13 \cdot 72}{98,41} = 0,095$$

Разбалловка

Написание уравнений реакций (1)–(4).	4×1 б.=4 б.
Расчет количества выделившегося углекислого газа.	2 б.
Выведена формула оксида свинца (если выбран PbO, то оценивать в 1 б.).	3б.
Расчет массовой доли оксида железа (II) в исходной смеси.	1 б.
ИТОГО	10 б.

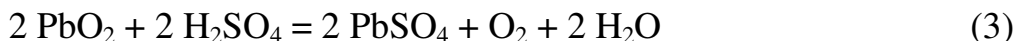
Задача №9-3

Исходя из названия, хоть и ошибочного, перекись свинца должна содержать помимо свинца еще один элемент кислород. Вычислим ее формулу, предположив, что формула перекиси свинца Pb_xO_y :

$$x : y = \frac{86.61}{207} : \frac{13.39}{16} = 0.418 : 0.837 = 1 : 2$$

То есть формула перекиси свинца – PbO_2 . Раз пероксидные группы в соединении отсутствуют, то можно предположить, что это оксид свинца (IV), то есть класс химических соединений – оксиды.

Оксид свинца (IV) – высший оксид свинца, обладающий амфотерными свойствами и являющийся сильным окислителем:



Очевидно, свинцовый сурик также содержит свинец и кислород, раз его можно получить взаимодействуем указанных простых веществ. Предположив, что он имеет формулу Pb_xO_y , найдем величины x и y :

$$x : y = \frac{90.66}{207} : \frac{9.34}{16} = 0.438 : 0.584 = 3 : 4$$

Таким образом, свинцовый сурик имеет формулу Pb_3O_4 – смешанный оксид свинца (II, IV) или плюмбат свинца (Pb_2PbO_4). Таким образом, его можно отнести к классу оксидов или, исходя из второго способа написания, к соли.

Напишем реакции получения оксида свинца (IV) и оксида свинца (II, IV):

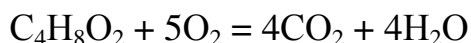


Разбалловка

Определение формул перекиси свинца и свинцового сурика (без подтверждения расчетами – по 0,5 б.).	2×1 б. = 2 б.
Указание класса, к которому относится Pb_3O_4 и PbO_2 .	2×0,5 б. = 1 б.
Уравнения реакций (1) – (6).	6×1 б. = 6 б.
Уравнения реакций (7) – (8).	2×0,5 б. = 1 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №9-4

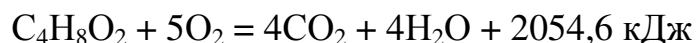
1. Уравнение горения этилацетата:



Расчет теплового эффекта по уравнению реакции:

$$Q_r = 4Q_f(CO_2) + 4Q_f(H_2O) - Q_f(C_4H_8O_2) = 4 \times 393,5 + 4 \times 241,8 - 486,6 = 2054,6 \text{ кДж}$$

Термохимическое уравнение:



2. Найдем количество $C_4H_8O_2$, вступившего в реакцию

$$1 \text{ моль } C_4H_8O_2 - 2054,6 \text{ кДж}$$

$$X \text{ моль } C_4H_8O_2 - 410,9 \text{ кДж}$$

$$X = n(C_4H_8O_2) = 0,2 \text{ моль}$$

$$m(C_4H_8O_2) = 0,2 \times 88 = 17,6 \text{ г}$$

Найдем объем оставшегося кислорода при н.у.

$$V = pVT_0 / p_0T = 105 \times 12,2 \times 273 / 101,325 \times 308,3 = 11,2 \text{ л}$$

$$n(O_2) = 11,2 / 22,4 = 0,5 \text{ моль}$$

Количество кислорода по уравнению $n(O_2) = 0,2 \times 5 = 1 \text{ моль}$

Общее количество кислорода $n(O_2) = 1,5 \text{ моль}$,

$$m(O_2) = 1,5 \times 32 = 48 \text{ г}$$

$$\text{Масса смеси } m = 17,6 + 48 = 65,6 \text{ г}$$

$$\omega(C_4H_8O_2) = 17,6 / 65,6 = 0,268 \text{ (26,8 \%)}$$

$$\omega(O_2) = 73,2 \%$$

3. Этилацетат $CH_3COOC_2H_5$

Изомеры этилацетата:

метилпропионат	$C_2H_5COOCH_3$
пропилформиат	$HCOO n-C_3H_7$
изопропилформиат	$HCOOCH(CH_3)_2$
н-бутановая кислота	$n-C_3H_7-COOH$
2-метилпропановая кислота	$(CH_3)_2CH-COOH$

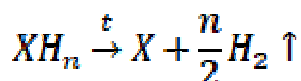
Разбалловка

Написаны уравнение горения этилацетата, расчет теплового эффекта, термохимическое уравнение.	3×1 б. = 3 б.
Найдено количество и масса этилацетата.	2×1 б. = 2 б.
Найдены массовые доли этилацетата и кислорода в исходной смеси	2×1 б. = 2 б.
Написана формула этилацетата, написаны формулы его возможных изомеров (0,5 б. за каждую формулу).	6×0,5 б. = 3 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №9-5

Осадок **Е**, нерастворимый в азотной кислоте и выпадающий при добавлении соли бария, - вероятнее всего, сульфат бария **BaSO₄**, тогда **D** – сульфат натрия **Na₂SO₄**, образующийся из сульфита при окислении перманганатом калия. Значит, **В** – поглощенный щелочным раствором сернистый газ, **SO₂**.

Газ **С**, образующийся при восстановлении водородом «в момент выделения» ($\text{Zn} + \text{HCl}$) вещества **А**, – вероятнее всего, летучее водородное соединение XH_n . По уравнению разложения видно, что $\nu(\text{X}) = \nu(\text{C})$, следовательно, можно легко рассчитать молярную массу **X**:



$$\nu_c = \frac{pV_c}{RT} = \frac{101,32 \text{ кПа} \cdot 0,9145 \text{ л}}{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 298 \text{ К}} = 0,0374 \text{ моль}$$

$$M_X = \frac{m_X}{\nu_X} = \frac{2,80 \text{ г}}{0,0374 \text{ моль}} = 75 \frac{\text{г}}{\text{моль}},$$

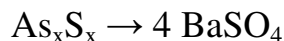
что соответствует мышьяку **As**, тогда **С**–газ арсин **AsH₃**.

Образование сернистого газа при обжиге позволяет предположить, что реальгар относится к классу сульфидов X_aS_b . Рассчитаем его формулу:

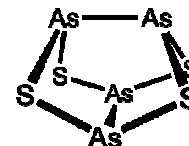
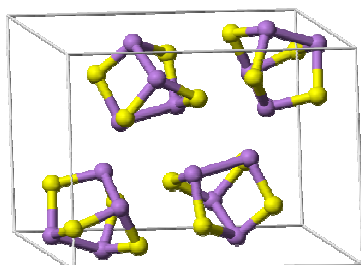
$$\nu_S = \nu_{\text{BaSO}_4} = \frac{8,71 \text{ г}}{233 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0,0374 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{As}) : \nu(\text{S}) = 0,0374 : 0,0374 = 1 : 1 \Rightarrow \text{AsS} ?$$

Мышьак не проявляет валентности II и не образует веществ подобного состава. Скорее всего, это *простейшая* формула минерала, и её необходимо уточнить до истинной. В этом поможет условие из пункта 1 задачи.



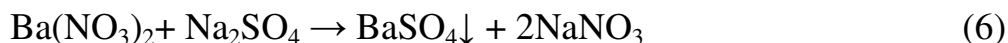
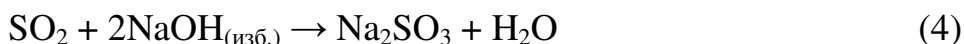
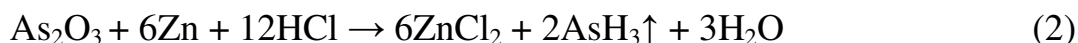
Для того чтобы это условие выполнялось, необходимо, чтобы одна



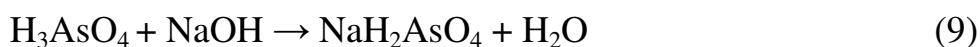
формульная единица реальгара (1 моль) содержала четыре атома (4 моль) серы. Значит, простейшую формулу нужно умножить на 4, тогда истинная формула минерала примет вид **As₄S₄**.

Кристаллическая структура минерала построена из отдельных молекул As₄S₄; ионы серы образуют квадрат, а мышьяка — тетраэдр; центры квадрата и тетраэдра совпадают. Форма молекулы прекрасно согласуется с типичными валентностями серы (II) и мышьяка (III).

Уравнения реакций:



Растворение минерала в азотной кислоте и нейтрализация:



(кислота слабая по 2 и 3 стадии диссоциации, $\text{pK}_a^{\text{I}} = 2,26$, $\text{pK}_a^{\text{II}} = 6,97$, $\text{pK}_a^{\text{III}} = 11,52$)

Разбалловка

Написание формулы минерала*	2 б.
Написание формул веществ А – Х	6×0,5 б. = 3 б.
Написание уравнений реакций (1) – (6)	6×0,5 б. = 3 б.
Написание уравнений растворения (7) и (8), (9)**	1 б. + 2×0,5 б. = 2 б.
ИТОГО:	10 баллов

*За формулу AsS балл не ставить, уравнение обжига и растворения в азотной кислоте вещества с такой формулой также не оценивать.

** За нейтрализацию с образованием арсената или гидроарсената натрия баллы не ставить.

Задания 10 класса

Задача №10-1

1) Для определения количественного состава воспользуемся данными задачи:

В реакции “Солей” с раствором соляной кислоты выделяется газ – CO_2 . Определим его количество по уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$v(\text{CO}_2) = \frac{0,3226 \text{ л} \times 98,6 \text{ кПа}}{298 \text{ К} \times 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \times \text{К}}} = 0,012839 \text{ моль},$$

$$m(\text{CO}_2) = 44 \text{ г/моль} \times 0,012839 \text{ моль} = 0,5649 \text{ г},$$

$$\omega(\text{CO}_2) = \frac{0,5649 \text{ г}}{1,026 \text{ г}} = 0,5506 = 55,06 \%$$

Для конечного раствора $v(\text{NH}_4^+) + v(\text{Na}^+) = v(\text{Cl}^-)$, $v(\text{NH}_4^+) = 2 \text{ моль/л} \times 0,01 \text{ л} - 0,279 \text{ моль/л} \times 0,004 \text{ л} = 0,018884 \text{ моль}$.

$$v(\text{NH}_3) = v(\text{NH}_4^+) = 0,018884 \text{ моль}.$$

$$m(\text{NH}_3) = 17 \text{ г/моль} \times 0,018884 \text{ моль} = 0,321 \text{ г}.$$

$$\omega(\text{NH}_3) = \frac{0,321 \text{ г}}{1,026 \text{ г}} = 0,3129 = 31,29\%$$

$$\text{Тогда } \omega(\text{H}_2\text{O}) = 1 - \omega(\text{CO}_2) - \omega(\text{NH}_3) = 0,1365 = 13,65 \%$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,1365 \times 1,026 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 0,00778 \text{ моль}.$$

Установить солевой состав можно

а) расчётом с использованием массовых долей NH_3 , CO_2 и H_2O в составе карбоната, гидрокарбоната и карбамата аммония, а также

б) материальным балансом по Н, С, N и О:

а) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:

$$\omega(\text{NH}_3) = \frac{2 \times 17 \text{ г/моль}}{96 \text{ г/моль}} = 17/48,$$

$$\omega(\text{CO}_2) = \frac{44 \text{ г/моль}}{96 \text{ г/моль}} = 11/24,$$

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18 \text{ г/моль}}{96 \text{ г/моль}} = 3/16;$$

NH_4HCO_3 :

$$\omega(\text{NH}_3) = \frac{17 \text{ г/моль}}{79 \text{ г/моль}} = 17/79,$$

$$\omega(\text{CO}_2) = \frac{44 \text{ г/моль}}{79 \text{ г/моль}} = 44/79,$$

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18 \text{ г/моль}}{79 \text{ г/моль}} = 18/79;$$

$\text{H}_2\text{NCOONH}_4$:

$$\omega(\text{NH}_3) = \frac{2 \times 17 \text{ г/моль}}{78 \text{ г/моль}} = 17/39,$$

$$\omega(\text{CO}_2) = \frac{44 \text{ г/моль}}{78 \text{ г/моль}} = 22/39.$$

Составляем систему уравнений:

$$\omega(\text{NH}_3) = 0,3129 = 17/48 \times \omega((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) + 17/79 \times \omega(\text{NH}_4\text{HCO}_3) + 17/39 \times \omega(\text{H}_2\text{NCOONH}_4),$$

$$\omega(\text{CO}_2) = 0,5506 = 11/24 \times \omega((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) + 44/79 \times \omega(\text{NH}_4\text{HCO}_3) + 22/39 \times \omega(\text{H}_2\text{NCOONH}_4),$$

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = 0,1365 = 3/16 \times \omega((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) + 18/79 \times \omega(\text{NH}_4\text{HCO}_3).$$

Решение системы:

$$\omega((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) = 0,0923 = \mathbf{9,23 \%,}$$

$$\omega(\text{NH}_4\text{HCO}_3) = 0,5231 = \mathbf{52,31 \%,}$$

$$\omega(\text{H}_2\text{NCOONH}_4) = 0,3846 = \mathbf{38,46 \%,}$$

Аналогично – решение через массы солей с последующим определением долей.

б) Составляем систему уравнений (одно из них окажется лишним):

$$\nu(\text{H}) = 3\nu(\text{NH}_3) + 2\nu(\text{H}_2\text{O}) = 8\nu((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) + 5\nu(\text{NH}_4\text{HCO}_3) + 6\nu(\text{H}_2\text{NCOONH}_4),$$

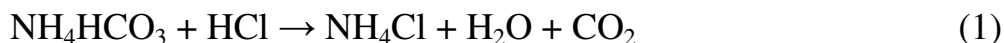
$$\nu(\text{C}) = \nu(\text{CO}_2) = \nu((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) + \nu(\text{NH}_4\text{HCO}_3) + \nu(\text{H}_2\text{NCOONH}_4),$$

$$\nu(\text{N}) = \nu(\text{NH}_3) = 2\nu((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) + \nu(\text{NH}_4\text{HCO}_3) + 2\nu(\text{H}_2\text{NCOONH}_4),$$

$$\nu(\text{O}) = 2\nu(\text{CO}_2) + \nu(\text{H}_2\text{O}) = 3\nu((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) + 3\nu(\text{NH}_4\text{HCO}_3) + 2\nu(\text{H}_2\text{NCOONH}_4)$$

Решение системы: $\nu(\text{NH}_4\text{HCO}_3) = 2\nu(\text{CO}_2) - \nu(\text{NH}_3) = 0,006794$ моль,
 $\nu((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) = \nu(\text{H}_2\text{O}) + \nu(\text{NH}_3) - 2\nu(\text{CO}_2) = 0,000986$ моль, $\nu(\text{H}_2\text{NCOONH}_4) =$
 $\nu(\text{CO}_2) - \nu(\text{H}_2\text{O}) = 0,005059$ моль, что соответствует $\omega(\text{NH}_4\text{HCO}_3) = 0,5231 =$
 $52,31 \%, \omega((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) = 0,0923 = 9,23 \%$ и $\omega(\text{H}_2\text{NCOONH}_4) = 0,3846 = 38,46 \%$

2)



3) При внесении “Солей” в почву реакция среды сначала становится слабощелочной, но после этого под воздействием бактерий аммоний-ионы окисляются в нитрат-ионы:



и в результате этого процесса (нитрификации) почва закисляется.

4) “Соли углеаммонийные” получают:

1. Реакцией газообразных аммиака и углекислого газа в присутствии паров воды в охлаждаемых камерах, выложенных изнутри алюминиевыми листами:



1. Продуктами этого процесса также являются сесквикарбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{HCO}_3$ и моногидраты карбоната и сесквикарбоната аммония (при избытке паров воды). Подсушивание продукта целесообразно в связи с его большей устойчивостью в сравнении с сырой смесью.

2. Насыщением аммиачной воды углекислым газом (реакции 5-8) с последующей обработкой раствора горячим водяным паром, а дальше – как в п. 1.

3. Реакцией газообразных аммиака и углекислого газа в присутствии жидкой воды (реакции 7, 8) с дальнейшими охлаждением раствора и реакцией с углекислым газом, при охлаждении продукт выпадает в осадок (получение NH_4HCO_3 с примесью $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$):



Разбалловка

За расчёт массовых долей аммиака, диоксида углерода и воды	3×0,5 б. = 1,5 б.
За расчёт массовых долей карбоната, гидрокарбоната и карбамата аммония	3×0,75 б. = 2,25 б.
Написание уравнений (1) – (4)	4×0,75 б. = 3 б.
Объяснение слабощелочной среды, её переход в кислую, реакция нитрификации.	0,25 б. 0,5 б. 0,5 б.
Написание уравнений (5) – (8) или уравнений (7) – (10)	4×0,5 б. = 2 б.
ИТОГО	10 б.

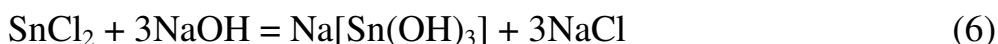
Задача №10-2

$$\rho = \frac{1.66 \cdot M \cdot Z}{V}, \text{ где } \rho - \text{плотность кристаллического вещества, г/см}^3;$$

M – молярная масса вещества, г/моль; Z – число формульных единиц, содержащихся в одной элементарной ячейке; V – объем элементарной ячейки, $\text{\AA}^3$. $Z = 2$, Кратчайшее расстояние соответствует половине телесной диагонали куба, $V = 35.51 \text{ \AA}^3$, $M = 119$, $X = \text{Sn}$.

Определение формулы хлорида. Центральный атом Sn связан с 7 атомами хлора, 4 из которых образуют по 4 связи Cl–Sn, а 3 – по 3 таких связи (рис.), тогда на 1 атом Sn приходится $4 \times 1/4 + 3 \times 1/3 = 2$ атома хлора. SnCl_2

Уравнения реакций:





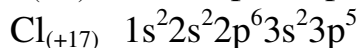
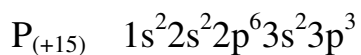
Разбалловка

Определен элемент <i>X</i> (без расчета – 0,5 б.)	2 б.
Определена формула хлорида <i>A</i> (без расчета – 0,5 б.)	2 б.
Написание уравнений (1), (4), (7), (8)	4×0,5 б. = 2 б.
Написание уравнений (2), (3), (5), (6)	4×1 б. = 4 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №10-3

По описанию простых веществ можно догадаться, что **X–фосфор P**, а **Y–хлор Cl**, которые расположены в 3 периоде ПСХЭ.

Электронные конфигурации атомов этих химических элементов:



По периоду ПСХЭ слева направо происходит уменьшение радиусов атомов, следовательно, у фосфора, расположенного левее хлора, радиус атома больше. С уменьшением радиуса атома происходит увеличение электроотрицательности и усиление неметаллических свойств. Поэтому у хлора, расположенного правее в периоде ПСХЭ, неметаллические свойства выражены сильнее.

Хлор образует только одно простое вещество **Cl₂**(вещество **Б**), а фосфор способен существовать в виде нескольких аллотропных модификаций. Описанные в задаче физические свойства характерны для **белого фосфора P₄**(вещество **А**). Докажем это расчетом:

$$M(\text{P}_4) / M(\text{Cl}_2) = 124 / 71 = 1.75 \text{ – что соответствует условию.}$$

При взаимодействии фосфора с хлором в зависимости от их соотношения могут получаться галогениды фосфора **PCl_n** (*n* = 3, 5).

$$M(\text{B}) = 31 / 0.2255 = 137.5 \text{ г/моль, что соответствует } \text{PCl}_3$$

$$M(\text{Г}) = 31 / 0.1487 = 208.5 \text{ г/моль, что соответствует } \text{PCl}_5$$

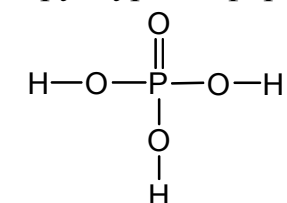
При взаимодействии бинарных соединений металлов с водой происходит их необратимый гидролиз (реакции протекают без изменения степеней окисления). Тогда гидролиз хлорида **В** приведет к образованию фосфористой кислоты **H₃PO₃** (соединение **Д**), а гидролиз хлорида **Г**– к образованию ортофосфорной кислоты **H₃PO₄** (соединение **Е**) (при недостатке воды может получаться мета-

фосфорная кислота HPO_3 , но с учетом данной в задаче массовой доли водорода написание этой кислоты исключается). Кроме того, в обеих реакциях выделяется хлороводород **Ж** (соединение **Ж**). При взаимодействии ортофосфорной кислоты с гидроксидом кальция образуется ортофосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (соединение **З**), являющийся основой минералов группы фосфоритов.

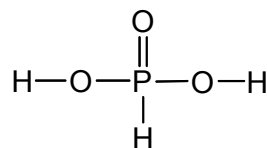
Таким образом,

А	P_4	Б	Cl_2
В	PCl_3	Г	PCl_5
Д	H_3PO_3	Е	H_3PO_4
Ж	HCl	З	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

1. Структурные формулы кислот:

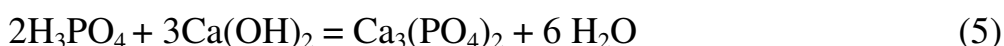
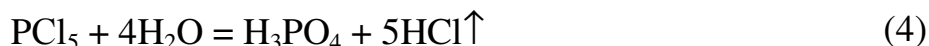
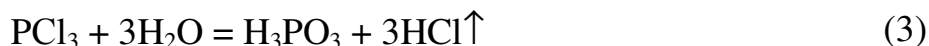


фосфорная кислота



фосфористая кислота

2. Уравнения реакций:



(допускается написание Na_2SO_4)

3. Расчет массы и концентрации 5% водного раствора кислоты **Е**

$$n(\text{P}_4) = 31 / 124 = 0.25 \text{ моль}$$

По уравнениям *реакций 2* и $4n(\text{H}_3\text{PO}_4) = n(\text{PCl}_5) = 4n(\text{P}_4) = 1 \text{ моль}$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \times 1 = 98 \text{ г}$$

$$m(\text{р-ра } \text{H}_3\text{PO}_4) = 98 / 0.05 = \mathbf{1960 \text{ г}}$$

$$C(\text{H}_3\text{PO}_4) = n(\text{H}_3\text{PO}_4) / V(\text{р-ра})$$

$$V(\text{р-ра}) = 1960 / 1.025 = 1912.2 \text{ мл} = 1.9122 \text{ л}$$

$$C(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1 / 1.9122 = \mathbf{0.523 \text{ моль/л}}$$

Разбалловка

Определение элементы X, Y	2×0,5 б.= 1 б.
Написание электронные конфигурации элементов X,Y	2×0,5 б.= 1 б.
Сравнение свойств элементов X, Y	0,5 б.
Название аллотропной модификации вещества A	0,5 б.
Написание формул веществ A – Z	8×0,25 б. = 2 б.
Изображены структурные формулы кислот	2×0,5 б.= 1 б.
Написание уравнений реакций (1) – (6)	6×0,5 б. = 3 б.
Вычисление массы раствора кислоты и его молярной концентрации	2×0,5 б.= 1 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №10-4

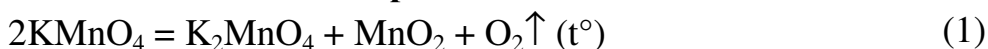
Наиболее вероятно, что в состав вещества **A** кроме калия и марганца входит кислород, то формулу этого вещества можно представить в виде $K_xMn_yO_z$

$$\omega(O) = 100 - 24,68 - 34,81 = 40,51.$$

$$x : y : z = 24,68/39 : 34,81/55 : 40,51/16 = 0,633 : 0,633 : 2,53 = 1 : 1 : 4,$$

тогда искомая формула **A**:

KMnO₄ – перманганат калия



Разложение перманганата калия – это лабораторный способ получения кислорода, газ **X–O₂** (кислород)

$$n(KMnO_4) = 7,9 / 158 = 0,05 \text{ моль}$$

По уравнению реакции 1

$$n(O_2) = 1/2n(KMnO_4) = 0,025 \text{ моль}$$

$$V(O_2) = 0,025 \times 22,4 = \mathbf{0,56 \text{ л}}$$

При пропускании электрического тока кислород превращается в озон. Прибор, в котором проводят эту реакцию, называется озонатором.



Y– смесь **O₂** и **O₃**.

Более тяжелый компонент смеси - **озон**

$$M(Y) = 1,2 \times 32 = 38,4 \text{ г/моль}$$

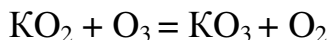
Пусть **x** – объемная доля кислорода в смеси, тогда (1–**x**) – объемная доля озона. Составим уравнение:

$$32x + 48(1-x) = 38,4, \text{ из которого следует } x = 0,6$$

Состав газовой смеси Y:

$$\varphi(\text{O}_2) = 60\%, \varphi(\text{O}_3) = 40\%$$

При реакции надпероксида калия с озоном образуется озонид калия:



Озон является сильным окислителем, поэтому при пропускании его через раствор иодида калия протекает ОВР с выделением иода:



допускается написание в продуктах KI₃

Данную реакцию можно использовать для обнаружения примеси озона в воздухе (качественная реакция на озон).

Разбалловка

Определение вещества А	1 б.
Название вещества А	0,5 б.
Написание уравнения реакции (1)	1 б.
Определение химической формулы вещества X	0,5 б.
Определение объема газа X	1 б.
Написание уравнения реакции (2)	1 б.
Определение более тяжелого компонента смеси веществ Y	0,5 б.
Расчет массовых долей кислорода и озона в газовой смеси	2×1б. = 2б.
Написание уравнение реакции (3)	1 б.
Применение реакции (3)	0,5 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №10-5

$$1. n(\text{X}) = 5,6/22,4 = 0,25 \text{ моль}$$

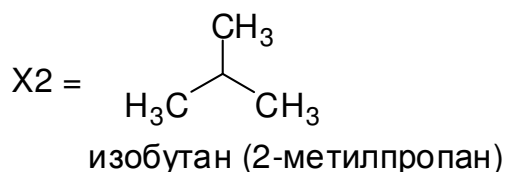
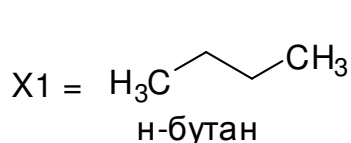
$$n(\text{H}_2\text{O}) = 22,5/18 = 1,25 \text{ моль}$$

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{CaCO}_3) = 100/100 = 1 \text{ моль}$$

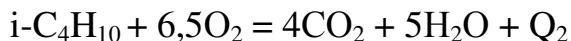
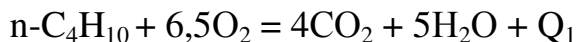
поскольку $n(\text{CO}_2) = 4n(\text{X})$, то в X содержится четыре атома углерода



$$m(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 0,25 \times 58 = 14,5 \text{ г}$$



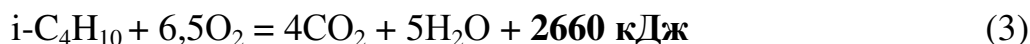
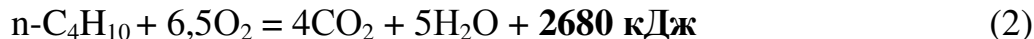
2.



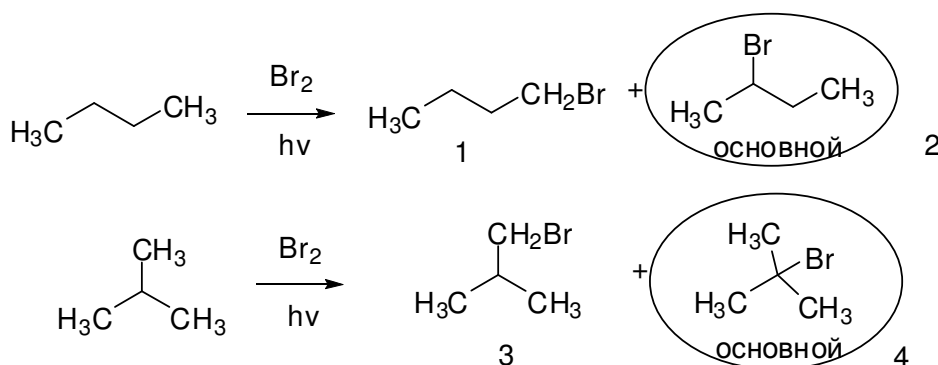
(допускается написание термохим. уравнений с использованием структурных формул)

$$Q1 = 670 / 0,25 = \mathbf{2680 \text{ кДж}} \text{ (на 1 моль)}$$

$$Q2 = 665 / 0,25 = \mathbf{2660 \text{ кДж}} \text{ (на 1 моль)}$$



3. Схемы реакций бромирования изомеров X (схемы 4,5)



Возьмем 1 моль смеси изомеров $X_1 + X_2$.

В ней содержится 0,2 моль X_1 и 0,8 моль X_2

Рассчитаем пропорциональные количества изомеров 1-4 ($N_1 - N_4$):

Для изомера 1 с учетом шести первичных водородов:

$$N_1 = 1 \times 6 \times 0,2 = 1,2$$

Для изомера 2 с учетом четырех вторичных водородов:

$$N_2 = 50 \times 4 \times 0,2 = 40$$

Для изомера 3 с учетом девяти первичных водородов:

$$N_3 = 1 \times 9 \times 0,8 = 7,2$$

Для изомера 4 с учетом одного третичного водорода:

$$N_4 = 200 \times 1 \times 0,8 = 160$$

$$\text{Общее } N = 1,2 + 40 + 7,2 + 160 = 208,4$$

Мольное содержание изомеров бромпроизводных в смеси:

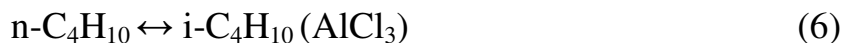
$$\chi_1 = 1,2 / 208,4 = \mathbf{0,58\%}$$

$$\chi_2 = 40 / 208,4 = \mathbf{19,19\%}$$

$$\chi_3 = 7,2 / 208,4 = \mathbf{3,45\%}$$

$$\chi_4 = 160 / 208,4 = \mathbf{76,78\%}$$

4.



$$K = 95/5 = \mathbf{19}$$

$$\Delta G = -8,31 \times 573 \cdot \ln 19 = -14020,3 \text{ Дж/моль} = \mathbf{-14,02 \text{ кДж/моль}}$$

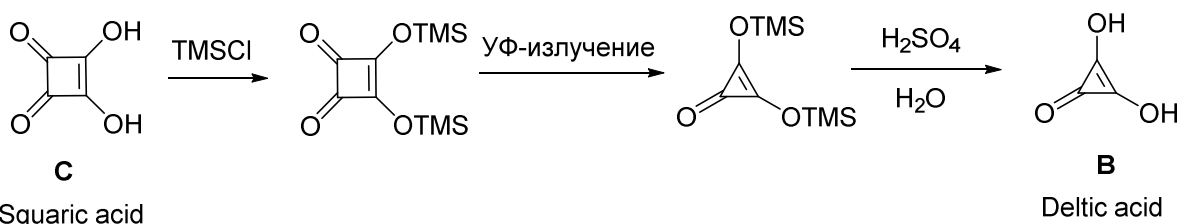
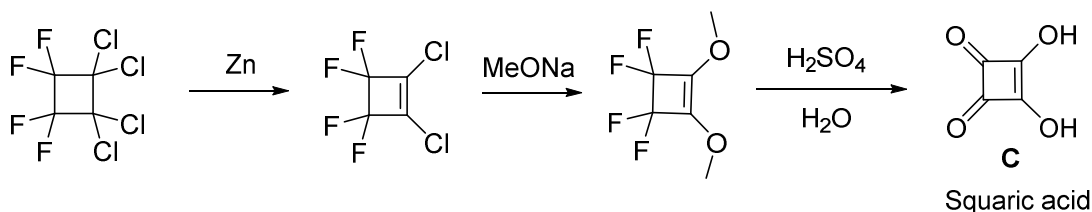
Разбалловка

Установление формулы углеводорода X_1	1 б.
Расчет массы сожженной навески	0,5 б.
Написание уравнения реакции (1)	0,5 б.
Изображение структурных формул X_1 и X_2	$2 \times 0,5 \text{ б.} = 1 \text{ б.}$
Расчет тепловых эффектов сгорания изомеров X_1 и X_2	$2 \times 0,5 \text{ б.} = 1 \text{ б.}$
Написание уравнений реакций (2), (3)	$2 \times 0,5 \text{ б.} = 1 \text{ б.}$
Написание уравнений реакций (4), (5)	$2 \times 1 \text{ б.} = 2 \text{ б.}$
Расчет мольного содержания изомеров бромпроизводных в смеси	$4 \times 0,5 \text{ б.} = 2 \text{ б.}$
Расчет константы равновесия изомеризации	0,5 б.
Расчет изменения свободной энергии Гиббса	0,5 б.
ИТОГО	10 б.

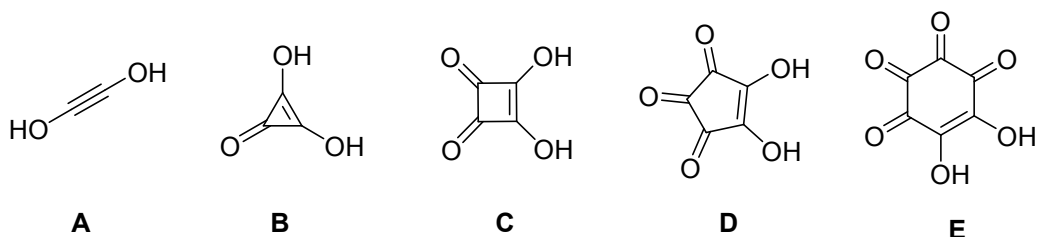
Задания 11 класса

Задача №11-1

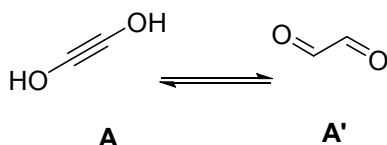
Решение:



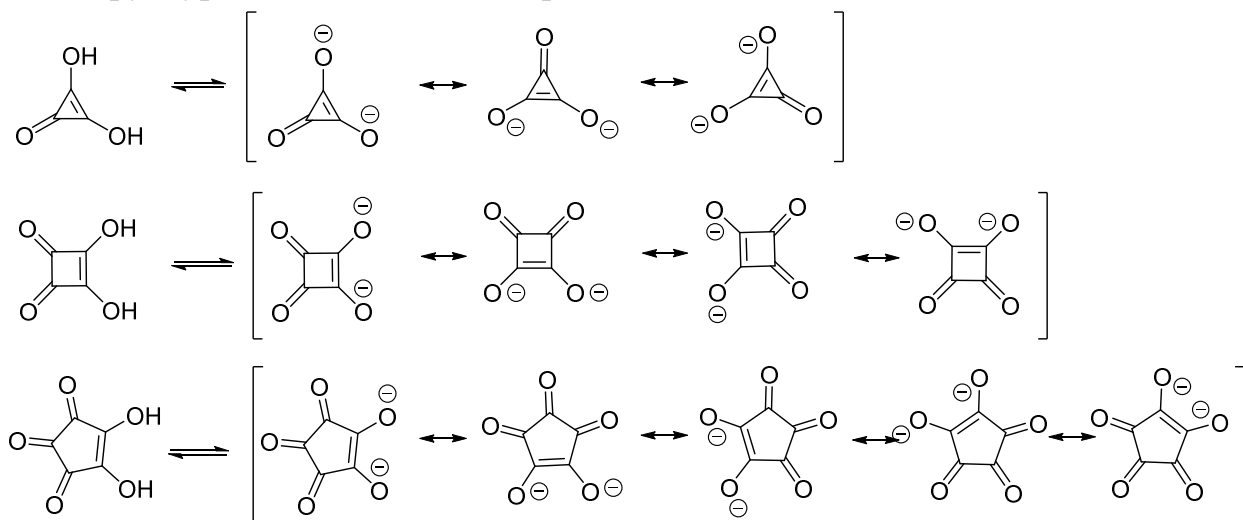
По известным массам молекулярных ионов и схожести строения можно предположить, что кислоты А-Е выглядят следующим образом:



Из-за явления таутомерии кислота А в жидкой фазе существует в виде глиоксалья.



Сильные кислотные свойства кислот В-Е обусловлены большой устойчивостью образующихся анионов, которая достигается большим количеством резонансных структур, анионы являются ароматическими.

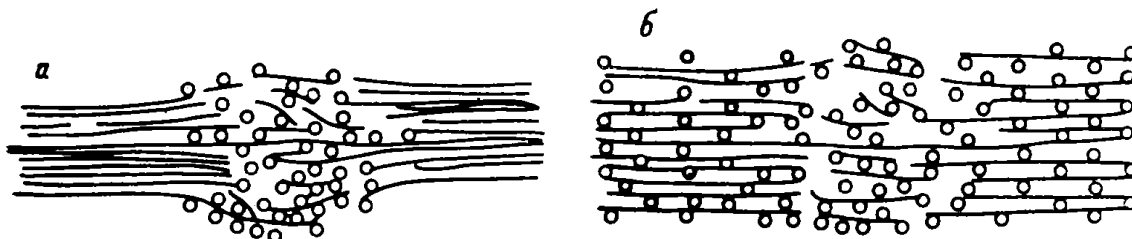


Разбалловка

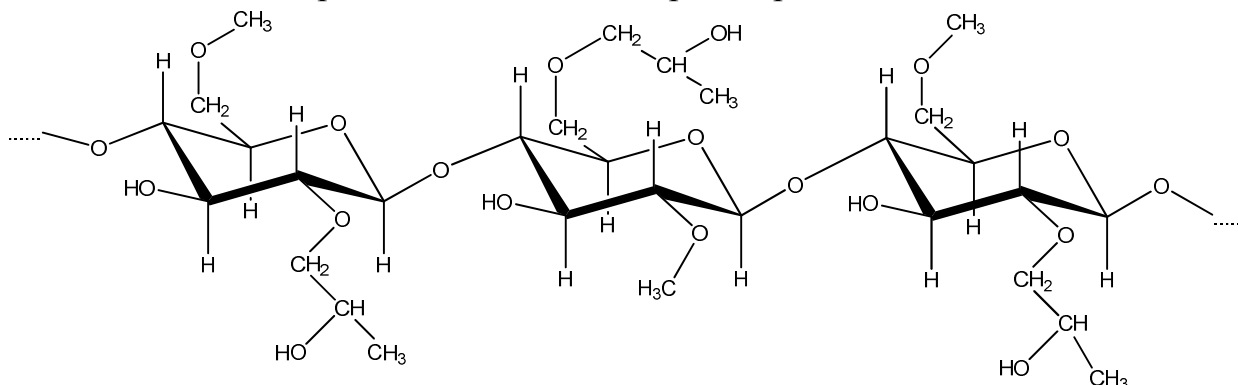
Написание уравнений реакций получения соединения С	3×0,5 б. = 1,5 б.
Написание уравнений реакций получения соединения В	3×0,5 б. = 1,5 б.
Изображение формул соединений А-Е, А'	6×1 б. = 6 б.
Объяснение сильных кислотных свойств	1 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №11-2

1. Полимерные цепи целлюлозы связаны между собой прочными водородными связями, благодаря которым целлюлоза устойчивые волокнистые ассоциаты, не растворимые в воде. Феномен растворимости частично замещенных производных целлюлозы, связан с разрушением водородных связей. Так при частичном замещении гидроксильных групп на гидрофобные метильные или этильные радикалы, происходит разрушение ассоциатов, в результате чего полученные эфиры целлюлозы могут растворяться в воде. На приведенном ниже рисунке схематично показано метилирование целлюлозы: а) начальная стадия; б) конечная стадия.



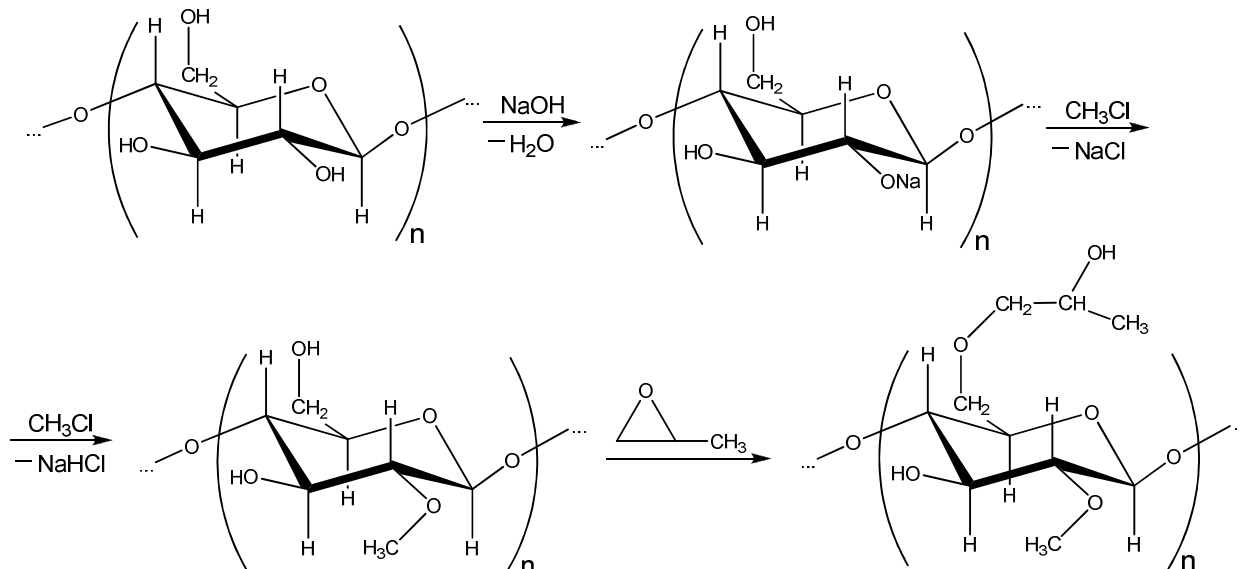
Однако стоит отметить, что полностью замещенный эфир целлюлозы с метильными или этильными радикалами в воде не растворяется.



2.

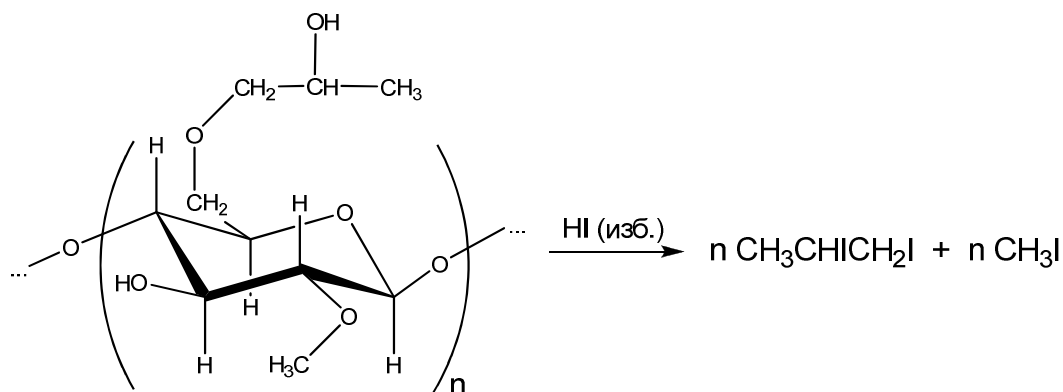
Правильным засчитывается любой вариант написания формулы с изображением глюкопиранозного звена, например, в виде формулы Хеуорса, с верной стереохимией и наличием соответствующих заместителей.

Схема получения ГПМЦ:



Возможны варианты с иным расположением заместителей.

3.



Из схемы реакции видно, что количество образовавшегося иодметана равно количеству метильных радикалов, а количество 1,2-дидиодпропана равно количеству гидроксипропильных радикалов. Следовательно, можно рассчитать массу метильных и гидроксипропильных фрагментов:

$$m(\text{CH}_3) = \frac{m(\text{CH}_3\text{I})}{M(\text{CH}_3\text{I})} \times M(\text{CH}_3) = \frac{6.42}{142} \times 15 = 0.675 \text{ г}, \omega = 6.75\%$$

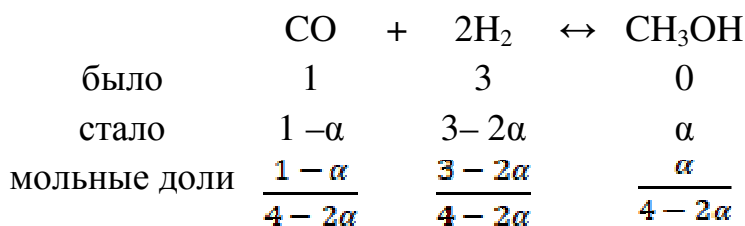
$$m(\text{CH}_2\text{CHONCH}_3) = \frac{m(\text{C}_3\text{H}_5\text{I}_2)}{M(\text{C}_3\text{H}_5\text{I}_2)} \times M(\text{CH}_2\text{CHONCH}_3) = \frac{9.5}{296} \times 59 = 1.69 \text{ г}, \omega = 16.9\%$$

Разбалловка

Аргументированный ответ на 1 вопрос	2 б.
Написание структурного фрагмента ГПМЦ	1 б.
Написание уравнений реакции получения ГЭМЦ	4×0,5 б. = 2 б.
Определение весового содержания метильных и гидроксипропильных групп	3 б.
Уравнение реакции или схема реакции для определения метильных и гидроксипропильных групп	2 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №11-3

1. Для удобства расчётов возьмём смесь, состоящую из 1 моль СО и 3 моль Н₂. Пусть прореагировало α моль СО (α в таком случае будет равняться выходу метанола), тогда



Выражение для константы равновесия реакции записывается в виде:

$$K_p = \frac{P_{\text{СН}_3\text{ОН}}}{P_{\text{СО}} \cdot P_{\text{Н}_2}^2} = \frac{P_{\text{общ.}} \cdot \chi_{\text{СН}_3\text{ОН}}}{P_{\text{общ.}} \cdot \chi_{\text{СО}} \cdot P_{\text{общ.}}^2 \cdot \chi_{\text{Н}_2}^2} = \frac{\chi_{\text{СН}_3\text{ОН}}}{\chi_{\text{СО}} \cdot P_{\text{общ.}}^2 \cdot \chi_{\text{Н}_2}^2}$$

Итоговое уравнение будет иметь вид:

$$P_{\text{общ}}^2 = \frac{\chi_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\chi_{\text{CO}} \cdot \chi_{\text{H}_2}^2 \cdot K_p} = \frac{\alpha \cdot (4 - 2\alpha)^2}{(1 - \alpha)(3 - 2\alpha)^2 \cdot K_p} = \frac{0,9 \cdot (4 - 2 \cdot 0,9)^2}{(1 - 0,9) \cdot (3 - 2 \cdot 0,9)^2 \cdot 6,09 \cdot 10^{-3}}$$

$$= 4967,16, P_{\text{общ}} = \sqrt{4967,16} = 70,5 \text{ атм.}$$

2. По закону Гесса:

$2\text{CO}_{(\text{газ})} + \text{O}_{2(\text{газ})} = 2\text{CO}_{2(\text{газ})}$	$\frac{1}{2}\Delta H_1^0$
$\text{HCHO}_{(\text{газ})} + \text{O}_{2(\text{газ})} = \text{CO}_{2(\text{газ})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})};$	$-\Delta H_2^0$
$2\text{H}_{2(\text{газ})} + \text{O}_{2(\text{газ})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}$	$\frac{1}{2}\Delta H_3^0$
$\text{HCHO}_{(\text{газ})} + \text{H}_{2(\text{газ})} = \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{газ})}$	ΔH_4^0
$\text{CO}_{(\text{газ})} + 2\text{H}_{2(\text{газ})} = \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{газ})}$	$\Delta H^0 = \frac{1}{2}\Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 +$ $+ \frac{1}{2}\Delta H_3^0 + \Delta H_4^0 =$ - 90,13 кДж

3. а) По принципу Ле-Шателье – Брауна, при повышении давления равновесие в системе сдвигается в направлении, в котором уменьшается суммарное количество молей газов, значит, выход метанола при таком изменении *увеличится*.

б) При повышении температуры равновесие смещается в направлении эндотермической реакции, при понижении температуры — в направлении экзотермической реакции. Расчёт в предыдущем пункте показывает, что реакция *экзотермическая*, значит, повышение температуры приведёт к *уменьшению* выхода продукта.

4. Вычислим атомную массу одного из металлов:

$$M_I = \frac{m}{\nu} = \frac{m \cdot N_A}{N} = \frac{1,488 \text{ г} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}}{1,37 \cdot 10^{22}} = 65,4 \frac{\text{г}}{\text{моль}},$$

что соответствует цинку Zn, значит, один из оксидов – ZnO (оксидов иного состава цинк не образует).

Из уравнения для массовой доли выведем формулу для нахождения атомной массы второго металла.

$$\omega_{II} = \frac{2 \cdot M_{II}}{2 \cdot M_{II} + 3 \cdot M_O + 8 \cdot M_{\text{ZnO}}} \xrightarrow{\text{подст.}}$$

$$0,13 = \frac{2 \cdot M_{II}}{2 \cdot M_{II} + 16 \cdot 3 + 8 \cdot 81} \xrightarrow{\text{решение}} M_{II} = 52 \frac{\text{г}}{\text{моль}},$$

что соответствует хрому Cr и оксиду Cr₂O₃. Состав катализатора можно условно выразить формулой Cr₂O₃ • 8ZnO.

Используя уравнение Аррениуса, мы можем оценить эффективность катализатора по изменению константы скорости реакции:

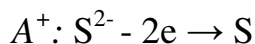
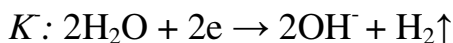
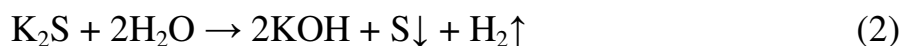
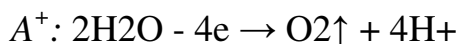
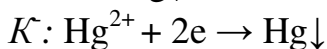
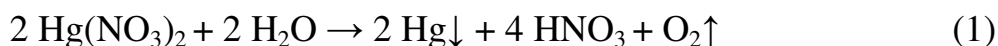
$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{e^{-\frac{E_{a2}}{RT}}}{e^{-\frac{E_{a1}}{RT}}} = e^{\frac{E_{a1}-E_{a2}}{RT}} = e^{\frac{\Delta E_a}{RT}} = e^{\frac{15000}{8,314 \cdot 500}} = 37$$

Следовательно, скорость реакции со внесением катализатора возрастет в 37 раз.

Разбалловка

Расчёт давления в реакторе*	4 б.
Расчёт энтальпии реакции	2 б.
Объяснение изменения выхода метанола	2×0,5 б. = 2 б.
Установление состава катализатора (по 1 баллу за каждый металл)	2×1 б. = 2 б.
Расчёт изменения константы скорости	1 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №11-4



Уменьшение массы раствора $2x$ моль $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ связано с выделением $2x$ моль Hg и x моль O_2 , тогда:

$$\Delta m = 2x \cdot M(\text{Hg}) + x \cdot M(\text{O}_2)$$

$$x = (10,850) / (2 \cdot 201 + 32) = 0,025 \text{ моль}$$

Значит электролизу подверглось $0,05$ моль $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

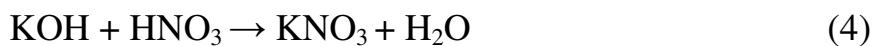


HgS – осадок черного цвета, при перетирании становится красным

$$n(\text{HgS}) = 11,650 / (201 + 32) = 0,05 \text{ моль}$$

$$n_{\text{осм}}(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 0,05 \text{ моль (согласно уравнению (3))}$$

Т.к. $\text{pH} > 7$ и о других осадках в условии задачи не сказано, то в растворе больше нет $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Значит в первоначальном растворе было $0,05 + 0,05 = 0,1$ моль $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.



$$n(\text{HNO}_3) = 4x = 4 \cdot 0,025 = 0,1 \text{ моль}$$

$$n(\text{HNO}_3) = n(\text{KOH})$$

Нетрудно видеть, что в растворе еще есть OH^- (KOH) т.к. $\text{pH} = 13,4$:

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+] = 10^{-14} / 10^{-13,4} = 0,25 \text{ моль/л}$$

$$n_{\text{осм}}(\text{KOH}) = 0,25 \cdot (1 + 1) = 0,5 \text{ моль}$$

Суммарно при электролизе K_2S образовалось $0,5+0,1=0,6$ моль KOH . Таким образом электролизу подверглось $0,6/2=0,3$ моль K_2S .



$$n(K_2S)=n(CuCl_2)=20,25/(64+35,5 \cdot 2)=0,15 \text{ моль}$$

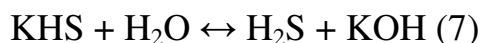
Учитывая, что изначально при сливании растворов выпал HgS , после электролиза осталось $0,15+0,05=0,2$ моль K_2S . Тогда в первоначальном растворе было $0,2+0,3=0,5$ моль K_2S .

Найдем содержание солей (г/л) в исходных растворах:

$$T(K_2S)=(0,5 \cdot (39 \cdot 2 + 32))/1 = 55 \text{ г/л}$$

$$T(Hg(NO_3)_2)=(0,1 \cdot (201 + 62 \cdot 2))/1 = 32,5 \text{ г/л}$$

В условиях данной задачи можно пренебречь гидролизом K_2S :



т.к. $pH=13,4$ (щелочная среда), то по принципу Ле-Шателье равновесие смещено влево.

Разбалловка

Написание уравнений реакций (1) – (5)	$5 \times 0,5 \text{ б.} = 2,5 \text{ б.}$
Написание процессов, происходящие на катоде и аноде.	$4 \times 0,5 \text{ б.} = 2 \text{ б.}$
Определение количеств солей, подвергшиеся электролизу.	$2 \times 0,5 \text{ б.} = 1 \text{ б.}$
Определение количеств солей, оставшиеся после электролиза	$2 \times 0,5 \text{ б.} = 1 \text{ б.}$
Определение первоначальных количеств солей в растворах	$2 \times 0,75 \text{ б.} = 1,5 \text{ б.}$
Нахождение концентрации солей в растворах	$2 \times 0,5 \text{ б.} = 1 \text{ б.}$
Ответ на вопрос о пренебрежении гидролиза сульфида калия	1 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №11-5

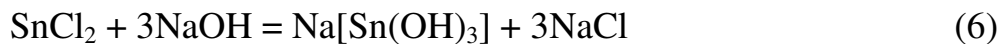
$$\rho = \frac{1,66 \cdot M \cdot Z}{V}, \text{ где } \rho - \text{плотность кристаллического вещества, г/см}^3; M -$$

молярная масса вещества, г/моль; Z – число формульных единиц, содержащихся в одной элементарной ячейке; V – объем элементарной ячейки, $\text{\AA}^3$. $Z = 2$, Кратчайшее расстояние соответствует половине телесной диагонали куба, $V = 35,51 \text{ \AA}^3$, $M = 119$, $X = Sn$.

Определение формулы хлорида. Центральный атом Sn связан с 7 атомами хлора, 4 из которых образуют по 4 связи $Cl-Sn$, а 3 – по 3 таких связи (рис.), тогда на 1 атом Sn приходится $4 \cdot 1/4 + 3 \cdot 1/3 = 2$ атома хлора. $SnCl_2$

Уравнения реакций:





Разбалловка

Определен элемент <i>X</i> (без расчета – 0,5 б.)	2 б.
Определена формула хлорида <i>A</i> (без расчета – 0,5 б.)	2 б.
Написание уравнений (1), (4), (7), (8)	4×0,5 б. = 2 б.
Написание уравнений (2), (3), (5), (6)	4×1 б. = 4 б.
ИТОГО	10 б.

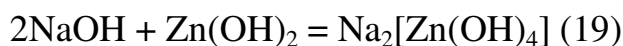
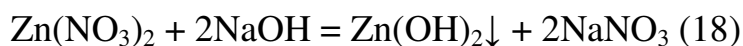
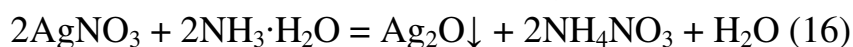
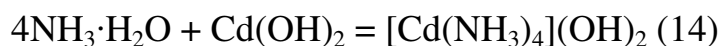
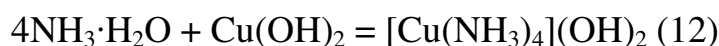
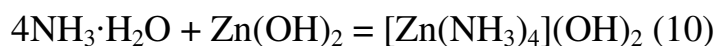
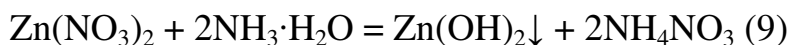
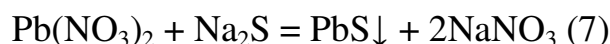
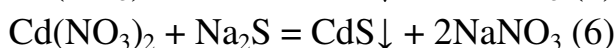
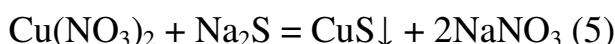
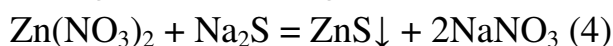
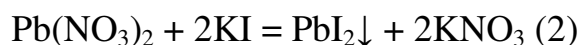
Решение заданий экспериментального тура

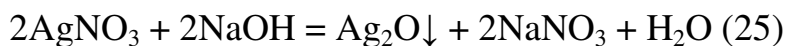
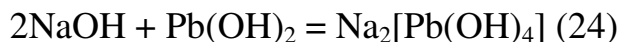
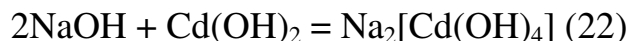
Задача 9 класса

Составим таблицу, чтобы отразить все возможные взаимодействия между веществами первого и второго комплекта

	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	AgNO_3
NaOH	↓ белый $\text{Zn}(\text{OH})_2$ р-р в изб.	↓ голубой $\text{Cu}(\text{OH})_2$	↓ белый $\text{Cd}(\text{OH})_2$ р-р в изб.	↓ белый $\text{Pb}(\text{OH})_2$ р-р в изб.	↓ черный (Ag_2O)
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	↓ белый $\text{Zn}(\text{OH})_2$ р-р в изб.	↓ голубой $\text{Cu}(\text{OH})_2$ р-р в изб.	↓ белый $\text{Cd}(\text{OH})_2$ р-р в изб.	↓ белый $\text{Pb}(\text{OH})_2$	↓ черный (Ag_2O) р-р в изб.
Na_2S	↓ телесный (ZnS)	↓ черный (CuS)	↓ желтый (CdS)	↓ черный (PbS)	↓ черный (Ag_2S)
KI	-	↓ черный (I_2)	-	↓ желтый (PbI_2)	↓ желтоватый (AgI)

Уравнения реакций:



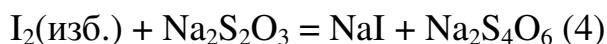
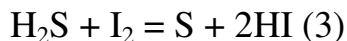
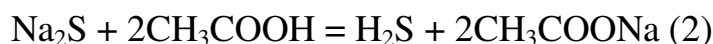
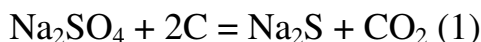


Разбалловка

Написание уравнений реакций (1) – (8)	8x0,25 б = 2,0 б.
Написание уравнений реакций (9) – (25)	17x0,5 б = 8,5 б.
Определение соответствия пробирок и веществ (ряд 1–5)	5x1,5 б. = 7,5 б.
Определение соответствия пробирок и веществ (ряд А–Г)	4x0,5 б. = 2 б.
ИТОГО	20 б.

Задача 10 класса

Уравнения реакций:



Количество сульфида натрия эквивалентно иоду, который с ним взаимодействует (реакции 2, 3):

$$n(\text{Na}_2\text{S}) = n(\text{I}_2)$$

Количество иода, вступившего во взаимодействие с сульфидом натрия можно найти как разность количества введенного иода и количества иода, прореагировавшего с тиосульфатом натрия (реакция 4):

$$\begin{aligned} n(\text{I}_2) &= n(\text{I}_2)_{\text{исх}} - n(\text{I}_2)_{\text{изб}} = n(\text{I}_2)_{\text{исх}} - n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \\ &= C(\text{I}_2) \cdot V(\text{I}_2) - C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3), \end{aligned}$$

где $C(\text{I}_2)$ – молярная концентрация раствора иода (моль/л)

$V(\text{I}_2)$ – объем раствора иода, взятый для анализа (л)

$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – молярная концентрация раствора тиосульфата натрия (моль/л)

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – объем раствора тиосульфата натрия затраченный на титрование (л).

Тогда массу сульфида натрия в 1 литре технологического раствора можем найти по формуле:

$$C(\text{г/л}) = n(\text{Na}_2\text{S}) \cdot M(\text{Na}_2\text{S}) / V_{\text{ал}},$$

где $V_{\text{ал}}$ – объем аликвоты технологического раствора, взятого для анализа (л).

Рассчитаем массу нонагидрата сульфида натрия, которую можно получить из 1 т технологического раствора с содержанием сульфида натрия 0,5 г/л (пример расчета). Так как плотность раствора равна 1000 кг/м³, то 1 т раствора имеет объем 1 м³ или 1000 л, и в ней содержится 1000·0,5 = 500 г сульфида натрия, что соответствует:

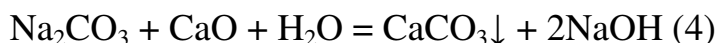
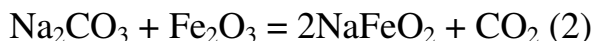
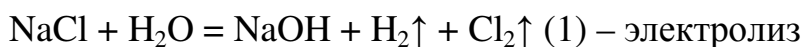
$$m(\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 500 \cdot \frac{240}{78} = 1538.46 \text{ г.}$$

Разбалловка

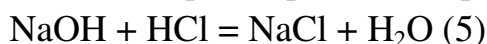
Написание уравнений реакций (1)–(4)	4x1 б. = 4 б.	
Расчет содержания сульфида натрия (безотносительно правильности титрования)	2 б.	
Расчет массы нонагидрата сульфида натрия (безотносительно правильности расчета содержания сульфида натрия)	1 б.	
Оценка точности определения содержания сульфида натрия (по объему затраченного тиосульфата натрия):	до 13 баллов	
Ошибка, %		балл
< 5 %		13
5–10 %		11
11–15 %		9
16–20 %		7
21–25 %		5
26–30 %		3
> 30 %		1
ИТОГО	20 б.	

Задача 11 класса

Уравнения реакций:



Уравнения реакций, протекающих при титровании с фенолфталеином:



Уравнения реакций, протекающих при титровании с метилоранжем:



Разница объема раствора хлороводородной кислоты затраченной на титрование с метилоранжем и фенолфталеином (V_2) пропорционален половине карбоната натрия:

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2C(\text{HCl}) \cdot V_2$$

Тогда, количество гидроксида натрия найдем из результатов титрования с фенолфталеином (V_1):

$$n(\text{NaOH}) = C(\text{HCl}) \cdot (V_1 - 2V_2)$$

Массовую долю рассчитаем по следующим формулам:

$$w(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH}) \cdot 10}{1.000} \cdot 100\%,$$

$$w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 10}{1.000} \cdot 100\%,$$

где 10 – разбавление (объем колбы деленный на объем аликвоты)

1,000 – масса маточного раствора, взятого для анализа, г

Рассчитаем массу технического гидроксида натрия, полученного при упаривании 1 т маточного раствора, содержащего 10,0 мас. % гидроксида натрия и 5,0 мас.% карбоната натрия.

При упаривании раствора получим $1000 \cdot 0,1 = 100,0$ кг NaOH. Считая, что суммарное количество примесей равно 12,0 мас.% вычислим массу технического продукта:

$$100 \text{ кг} - (100,0 - 12,0) \%$$

$$X \text{ кг} - 100,0 \%$$

$$X = 113,64 \text{ кг}$$

Масса технического гидроксида натрия равна 113,64 кг.

Разбалловка

Написание уравнений реакций (1)–(4)		4x1 б. = 4 б.
Расчет массовой доли гидроксида и карбоната натрия (безотносительно правильности титрования)		3 б.
Расчет массы технического гидроксида натрия (безотносительно правильности расчета содержания карбоната натрия)		1 б.
Оценка точности определения содержания карбоната и гидроксида натрия (по объему затраченного тиосульфата натрия):		до 6 б за NaOH до 6 б за Na ₂ CO ₃
Ошибка, %	балл	
< 5 %	6	
5–10 %	5	
11–15 %	4	
16–20 %	3	
21–25 %	2	
< 25 %	1	
ИТОГО		20 б.