

ЗАДАНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА

Задания 9 класса

Задача №9-1

Сплав Дебарда описан итальянским химиком Артуро Дебарда в 1894 году. В настоящее время его применяют в аналитической химии в качестве сильного восстановителя. Он состоит из трех металлов:

- металл **А**, оксид (содержит 47,06% кислорода) которого входит в состав наждачной бумаги в виде минерала корунд;
- металл **Б** придает крови некоторых животных голубой цвет;
- металл **В**, сульфид (содержит 32,99% серы) которого встречается в природе в виде сфалерита.

Ни один из этих металлов не проявляет таких свойств как сплав, однако благодаря образованию гальванопары между металлами **А** и **Б** сплав становится очень активным. Например, может восстановить нитрат и нитрит натрия до аммиака в среде гидроксида натрия.

Для исследования состава сплава его навеска массой 1 г была растворена в азотной кислоте, при этом выделялся бесцветный газ **Г**, плотность которого по углекислому газу 0,682. К полученному голубому раствору прибавили избыток раствора гидроксида натрия, выпавший осадок отфильтровали, высушили, прокалили и взвесили. Его масса оказалась 0,6260 г. К фильтрату добавили избыток хлорида аммония, образовавшийся осадок отфильтровали и высушили. Его масса составила 1,3000 г.

1. *Определите вещества **А** – **Г** и напишите уравнения реакций, осуществленных при анализе сплава Дебарда. Не забудьте расставить коэффициенты в написанных уравнениях реакций.*
2. *Напишите уравнения восстановления нитрита натрия и нитрата натрия в щелочной среде сплавом Дебарда.*
3. *Определите состав сплава Дебарда в массовых процентах.*

Задача №9-2

Впервые вещество **Х** получил в 1818 году французский химик Луи Жак Тенар (1777–1857), действуя сильно охлажденной соляной кислотой на пероксид бария (реакция 1). Применение вещества **Х** во многих технологических процессах, медицине и сельском хозяйстве основывается на его окислительных свойствах.

Вещество **X** – неустойчивое соединение, процесс его разложения в водных растворах проходит самопроизвольно (*реакция 2*). Вещество **X** может выступать как в роли окислителя, так и восстановителя. При действии его на бесцветный раствор иодида калия происходит изменение окраски раствора (*реакция 3*). В тоже время при действии **X** на подкисленный серной кислотой раствор перманганата калия, малиновая окраска исчезает (*реакция 4*).

В конце XX века удалось синтезировать вещества, подобные **X**, – **Y** (массовая доля кислорода 96%) и **Z** (массовая доля кислорода 97%). Эти соединения еще более неустойчивы. При обычных температурах (н.у.) они разлагаются за доли секунды, однако при температурах порядка -70°C существуют часами. Спектрохимическое исследование показывает, что их молекулы имеют зигзагообразную цепную структуру.

1. Определите вещества **X**, **Y** и **Z**. Ответ подтвердите расчетами.
2. Приведите структурные формулы **X**, **Y**, **Z** и объясните на примере соединения **X**, чем обусловлена их неустойчивость.
3. Напишите уравнения реакций 1-4. Укажите роль вещества **X** в реакциях 3 и 4.
3. Приведите не менее трёх примеров использования вещества **X** в быту и в промышленности.

Задача №9-3

При взаимодействии бесцветной, дымящей на воздухе жидкости **A** (содержит 13,45 % кислорода), с бинарным соединением **B**, содержащим 31,84% галогена по массе образуется газ **B** (*реакция 1*), строение которого сходно со строением вещества **A**. **B** содержит 18,6% кислорода. При пропускании газа **B** через концентрированный раствор гидроксида калия (*реакция 2*), видимых изменений не наблюдалось. При последующем добавлении к получившемуся раствору известковой воды (*реакция 3,4*) выпадает смесь осадков, состоящая из двух веществ – **X** и **Y**. Обработка этих осадков разбавленной хлористоводородной кислотой (до полного прекращения видимых признаков реакции (*реакция 5*)) приводит к выделению газа **Г** с плотностью по гелию 16,00. Дальнейшая обработка осадков 75% серной кислотой (*реакция 6*) приводит к выпадению другого осадка **Д** и выделению газа **Е** ($0,998 \text{ г/дм}^3$, 25°C , 123630,8 Па). Газ **Е** легко сжижается при 19°C с образованием прозрачной, легкоподвижной жидкости с плотностью $\approx 1 \text{ г/см}^3$.

1. Определите вещества **A–E**, **X**, **Y**. Ответ подтвердите расчетами.
2. Напишите уравнения реакций 1–6.

3. За счет чего происходит «дымление» жидкости А? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

Задача №9-4

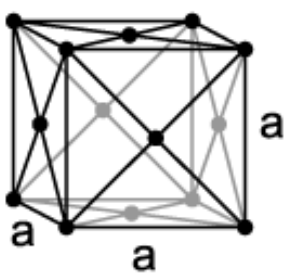
Студенты Маша и Петя обнаружили в лаборатории несколько слитков неизвестного металла X. Они решили определить, что это за металл, чтобы оценить возможность его использования в своих исследованиях.

Петя установил, что X пассивируется при действии концентрированной азотной кислоты, однако активно растворяется в разбавленной азотной и в горячей концентрированной серной кислоте.

Раствор, полученный после реакции X с азотной кислотой, Петя разделил на четыре пробирки и провел следующие испытания:

Номер пробирки	Добавленный реагент	Наблюдаемый результат
1	Сульфид аммония	Выпадает черный осадок
2	Гидроксид натрия	Образуется зеленый осадок, нерастворимый в избытке гидроксида натрия
3	Гидроксид натрия и газообразный хлор	Образуется зеленый осадок, который при пропускании хлора чернеет
4	Раствор аммиака	Образуется зеленый осадок, растворяется в избытке с образованием синего раствора

Полученные данные позволили Пете однозначно определить, что это за металл.



Пока Петя исследовал химические свойства, Маша занялась изучением физических свойств металла X. Рентгенографическое исследование показало, что металл X имеет гранецентрированную кубическую решетку с параметром ячейки $3,524 \cdot 10^{-10}$ м (рис.).

Далее Маша взяла слиток металла X массой 133,5 г и поместила в цилиндр, содержащий 200,0 мл дистиллированной воды, в результате чего уровень жидкости в цилиндре поднялся до 215,0 мл.

Используя полученные данные, Маша рассчитала, какой именно металл был ими обнаружен.

1. Определите, какой металл обнаружили Петя и Маша.
2. Напишите уравнения реакций, осуществленных Петей.

3. Воспроизведите расчет, который позволил Маше установить металл. При расчетах примите что атомы металла представляют жесткие шары пренебрежимо малого радиуса и могут принадлежать одновременно нескольким элементарным ячейкам.

4. Где может использоваться металл X?

Задача №9-5

Негашеная известь или кирабит широко используется при производстве силикатного кирпича. Промышленным способом получения негашеной извести является термическое разложение известняка (карбоната кальция, основной примесью которого является карбонат магния).

На одном из заводов была запущена установка для получения негашеной извести из известняка, особенностью которой являлось то, что обогрев печей разложения проводился за счет сжигания биометанола (CH_3OH). Биометанол – один из перспективных видов альтернативного топлива, его производство основано на культивировании и последующей биотехнологической конверсии фитопланктона.

Для разложения 68,4 кг известняка в опытной установке потребовалась теплота, которая выделяется при сгорании 5,303 кг биометанола. Известно, что на осуществление реакции затрачивается только 85% выделившегося тепла, остальные 15% затрачиваются на разогрев печи, известняка и рассеиваются в окружающей среде. При разложении выделилось $15,68 \text{ м}^3$ углекислого газа.

1. Считая, что разложение прошло полностью, вычислите массовую долю карбонатов кальция и магния в известняке. При расчетах примите, что известняк не содержит других примесей.

2. Имеет ли преимущество использование биометанола вместо традиционно применяемого природного газа – метана (CH_4)? Вычислите массу метана, которая бы потребовалась для разложения такого же количества известняка с 15% потерями теплоты.

Приложение. Стандартная теплота образования веществ

Вещество	$Q_{\text{обр}}$, кДж/моль	Вещество	$Q_{\text{обр}}$, кДж/моль
$\text{CaCO}_{3(\text{т})}$	1206,0	$\text{MgO}_{(\text{т})}$	601,2
$\text{MgCO}_{3(\text{т})}$	1096,1	$\text{CaO}_{(\text{т})}$	635,1
$\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})}$	201,2	$\text{CO}_{2(\text{г})}$	393,5
$\text{CH}_{4(\text{г})}$	74,8	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	241,8

Задания 10 класса

Задача №10-1

При взаимодействии бесцветной, дымящей на воздухе жидкости **А** (содержит 13,45 % кислорода), с бинарным соединением **Б**, содержащим 31,84% галогена по массе образуется газ **В** (*реакция 1*), строение которого сходно со строением вещества **А**. **В** содержит 18,6% кислорода. При пропускании газа **В** через концентрированный раствор гидроксида калия (*реакция 2*), видимых изменений не наблюдалось. При последующем добавлении к получившемуся раствору известковой воды (*реакция 3,4*) выпадает смесь осадков, состоящая из двух веществ – **Х** и **У**. Обработка этих осадков разбавленной хлористоводородной кислотой (до полного прекращения видимых признаков реакции (*реакция 5*)) приводит к выделению газа **Г** с плотностью по гелию 16,00. Дальнейшая обработка осадков 75% серной кислотой (*реакция 6*) приводит к выпадению другого осадка **Д** и выделению газа **Е** (0,998 г/дм³, 25°C, 123630,8 Па). Газ **Е** легко сжижается при 19°C с образованием прозрачной, легкоподвижной жидкости с плотностью ≈ 1 г/см³.

1. *Определите вещества А–Е, Х, У. Ответ подтвердите расчетами.*
2. *Напишите уравнения реакций 1–6.*
3. *За счет чего происходит «дымление» жидкости А? Ответ подтвердите уравнениями реакций.*

Задача №10-2

В справочной книге для химиков, технологов, студентов и фармацевтов «Химические реактивы, их приготовление, свойства, испытание и употребление» (1902 г.) следующим образом описываются получение и свойства вещества «хамелеон» (названия и формулы веществ зашифрованы):

«Приготовление. Хамелеон (**Х**) получается или кипячением раствора **У** с водой или пропусканием CO_2 в нагретый раствор **У**. Полученный красный раствор **Х** сливают с осадка и выпаривают, причем выделяются темно-красные, почти черные блестящие призмы.

В лабораториях хамелеон может быть приготовлен еще следующим образом: 500 частей едкого кали 45%-ного ... выпаривают с 105 г бертолетовой соли и при выпаривании этой смеси прибавляют туда 180 г порошкообразной **З**; нагревание продолжают до тех пор, пока масса совершенно сгустится. Тогда ее размешивают до полного охлаждения, ... массу разбивают на мелкие куски и варят в котле с большим количеством воды, и затем жидкость оставляется в

покое на час. Полученный раствор процеживается через асбест и подвергается кристаллизации при возможно низкой температуре.

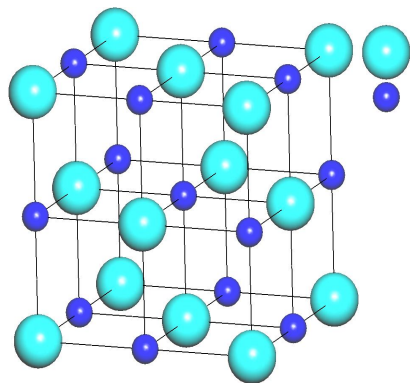
Можно получить хамелеон из соединения **Y** пропусканием хлора в раствор **Y** до тех пор, пока его зеленый цвет не перейдет в красный. Полученная таким образом красная жидкость выпаривается на голом огне до кристаллизации и затем охлаждается.

Свойства. Хамелеон выделяется в виде металлически-блестящих длинных призматических кристаллов, просвечивающих красным цветом. Эта соль, как в сухом виде, так и в растворе не представляет прочного соединения. Раствор сахара разлагает нахолоду раствор **X**. Раствор **X** изменяется от действия света. Если **X** смешать с сильно охлажденной серной кислотой, получится темно-зеленая тяжелая жидкость, состоящая из **Q**, последняя быстро разлагается при нагревании, развивая кислород, содержащий много озона. В твердом состоянии **X** разлагается при накаливании, выделяя кислород. Смесь кристаллического **X** с фосфором и серой воспламеняется при трении или ударе. Смесь с углем загорается только при нагревании, но не при ударе. ...»

1. Установите вещества **X**, **Y**, **Z**, **Q**.
2. Напишите уравнения реакций описывающих способы получения хамелеона и его свойства

Задача №10-3

Хлорид натрия имеет важное значение. Помимо использования его в быту и медицине, он является сырьем для промышленного получения ряда веществ, таких как хлороводород, гидроксид натрия, хлор и металлический натрий.



1. Напишите уравнения химических реакций, позволяющих получить указанные выше вещества из хлорида натрия. Не забудьте указать условия проведения реакций.

Знание микроструктуры вещества позволяет вычислять макроскопические свойства, например, зная параметры элементарной ячейки вещества можно определить его молярную массу или плотность.

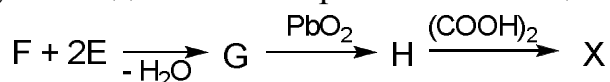
2. Вычислите кратчайшее межатомное расстояние $r(\text{Na-Cl})$ в ангстремах ($1 \text{ см} = 10^{-8} \text{ Å}$), если плотность NaCl , имеющего кубическую элементарную ячейку (рис.) равна 2.163 г/см^3 .

В ионных кристаллах NaCl катионы являются более подвижными, чем анионы. Вакансии в катионной подрешетке могут мигрировать, что обеспечивает незначительную электропроводность хлорида натрия. Анионные вакансии также присутствуют в NaCl, но их подвижность и вклад в электропроводность значительно ниже.

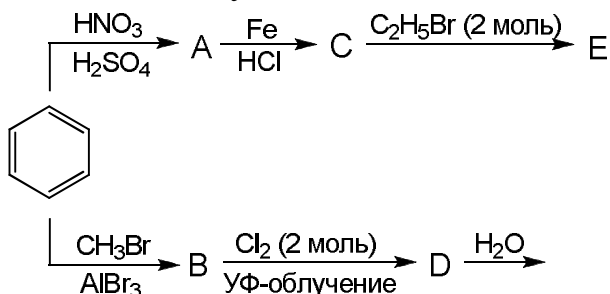
3. Как изменится электропроводность кристаллов NaCl при его легировании ионами Mn^{2+} с образованием твердого раствора? Ответ поясните. Приведите формулу указанного твердого раствора.

Задача №10-4

Известное лекарственное средство X, которое наверняка есть в вашей домашней аптечке, было синтезировано в XIX веке. В медицине данное вещество стало применяться с середины XX века в СССР. Однако в европейских странах и США оно не используется, что послужило основанием для шутки над Филом в сериале «Интерны». Ниже приведен способ промышленного получения данного лекарственного вещества.



Соединения E и F можно получить из бензола по следующей схеме:



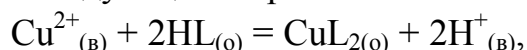
Вещество C представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с характерным запахом. На воздухе быстро окисляется и приобретает красно-бурую окраску. Вещество C находит широкое применение в качестве полупродукта в производстве красителей, взрывчатых веществ и лекарственных средств. C энергично реагирует с бромной водой с образованием белого осадка.

Вещество F – бесцветная жидкость с запахом горького миндаля, легко реагирует с гидросульфитом натрия с образованием кристаллического продукта.

1. Определите строение соединений A–H и X.
2. Напишите уравнения реакций, описывающих получение X из бензола.
3. Напишите уравнения реакций взаимодействия C с бромной водой и F с гидросульфитом натрия.

Задача №10-5

Экстракция – процесс распределения веществ между двумя несмешивающимися жидкостями, широко используется для концентрирования и разделения веществ. Например, широко распространен метод экстракции меди (II) из водных растворов в органическую фазу, после взаимодействия раствора, содержащего медь с диэтилдитиокарбаматом (HL). Уравнение экстракции можно записать следующим образом:



нижним индексом (о) обозначена органическая фаза, а (в) – водная.

Коэффициентом распределения называют величину равную отношению концентрации вещества в органической фазе к его концентрации в водной фазе. Например, для меди (II) при экстракции с диэтилдитиокарбаматом:

$$D = \frac{[\text{CuL}_2]_{(о)}}{[\text{Cu}^{2+}]_{(в)}}$$

Содержание меди в водной фазе определяют следующим способом. К водную фазу подкисляют 2М серной кислотой, прибавляют около 0,5 г кристаллического KI и тщательно перемешивают. Через 5 минут полученную смесь титруют стандартным раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания раствора.

1. Напишите уравнения химических реакций, отражающих суть метода определения меди(II) после экстракции
2. По данным осуществленной экстракции вычислите коэффициент распределения меди между водой и хлороформом в зависимости от pH водной фазы, если соотношение водной и органической фазы равно 1:1, а общий объем смеси равен 200 мл.

pH	1	3	5	7
$m(\text{Cu}^{2+})_{\text{исх}}, \text{мг}$	800			
$m(\text{Cu}^{2+})_{(в)}, \text{мг}$	228,6	3,2	0,03	$3,2 \cdot 10^{-4}$

3. Объясните полученную зависимость коэффициента распределения меди от pH водной фазы, если известно, что HL – слабая кислота.

Константой экстракции (K) называют константу равновесия гетерогенной реакции, отвечающей процессу экстракции.

4. Напишите выражение для константы экстракции меди и выведите уравнение связи константы экстракции с коэффициентом распределения.

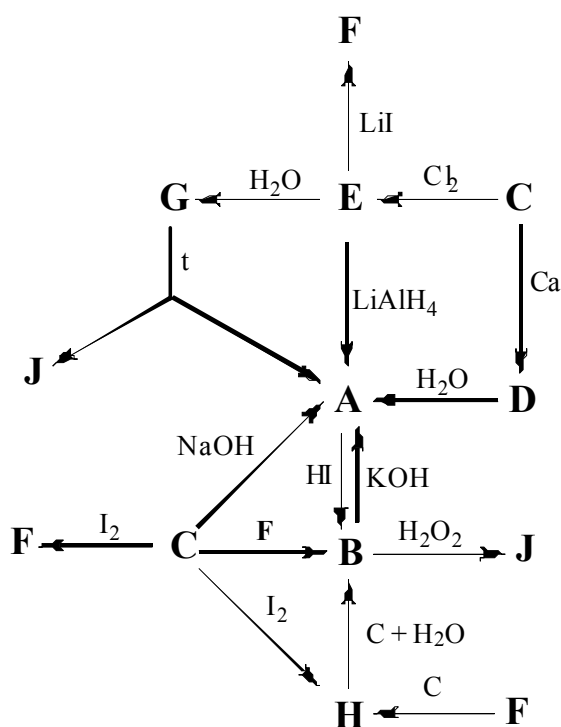
5. Приняв $[HL]_{(o)}$ независимой от pH и равной 0,05 моль/л вычислите константу экстракции меди.

Задания 11 класса

Задача №11-1

Бинарное вещество **A** (содержит 8,82% водорода) – бесцветный, ядовитый газ, при взаимодействии с газообразным иодоводородом образует бесцветное кристаллическое вещество **B**, при действии на которое KOH образуется исходное вещество **A**.

Вещество **A** может быть получено несколькими способами. Например, при гидролизе бинарного вещества **D**, полученного при нагревании кальция с простым веществом **C**. Вещество **C** является одним из распространённых элементов земной коры и имеет важное значение. В природе в свободном состоянии не встречается. Вещество **A** также можно получить при действии



$NaOH$ на простое вещество **C**. Кроме того, вещество **A** можно получить действием $LiAlH_4$ на вещество **E**, получаемое хлорированием вещества **C**. Вещество **E** в обычных условиях бесцветная жидкость, дымящаяся во влажном воздухе и обладающая резким неприятным запахом. При гидролизе **E** образуется кислота **G**, которая при нагревании в сухом виде диспропорционирует с образованием **A** и кислоты **J**. При взаимодействии **E** с LiI в сухом бензоле получается бинарное вещество **F**. Кроме того, вещество **F** можно получить при действии йода на вещество **C**. Однако, если йод будет в недостатке, то образуется соединение **H**,

которое можно получить также при действии на **F** простого вещества **C**. При добавлении по каплям воды к смеси веществ **H** и **C** образуется соединение **B**. При окислении вещества **B** пероксидом водорода образуется кислота **J**. Соли кислоты **J** широко используются в сельском хозяйстве.

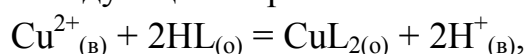
1. Определите вещества **A-J**

2. Напишите уравнения химических реакций, описанных в тексте.

3. Приведите формулу соли кислоты *J*, которая широко используется в сельском хозяйстве.

Задача №11-2

Экстракция – процесс распределения веществ между двумя несмешивающимися жидкостями, широко используется для концентрирования и разделения веществ. Например, широко распространен метод экстракции меди (II) из водных растворов в органическую фазу, после взаимодействия раствора, содержащего медь с диэтилдитиокарбаматом (HL). Уравнение экстракции можно записать следующим образом:



нижним индексом (о) обозначена органическая фаза, а (в) – водная.

Коэффициентом распределения называют величину равную отношению концентрации вещества в органической фазе к его концентрации в водной фазе. Например, для меди (II) при экстракции с диэтилдитиокарбаматом:

$$D = \frac{[\text{CuL}_2]_{(о)}}{[\text{Cu}^{2+}]_{(в)}}$$

Содержание меди в водной фазе определяют следующим способом. К водную фазу подкисляют 2М серной кислотой, прибавляют около 0,5 г кристаллического KI и тщательно перемешивают. Через 5 минут полученную смесь титруют стандартным раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания раствора.

1. Напишите уравнения химических реакций, отражающих суть метода определения меди(II) после экстракции

2. По данным осуществленной экстракции вычислите коэффициент распределения меди между водой и хлороформом в зависимости от pH водной фазы, если соотношение водной и органической фазы равно 1:1, а общий объем смеси равен 200 мл.

pH	1	2	3	4
$m(\text{Cu}^{2+})_{\text{исх}}, \text{мг}$	800			
$m(\text{Cu}^{2+})_{(в)}, \text{мг}$	228,6	3,2	0,03	$3,2 \cdot 10^{-4}$

2. Объясните полученную зависимость коэффициента распределения меди от pH водной фазы, если известно, что HL – слабая кислота.

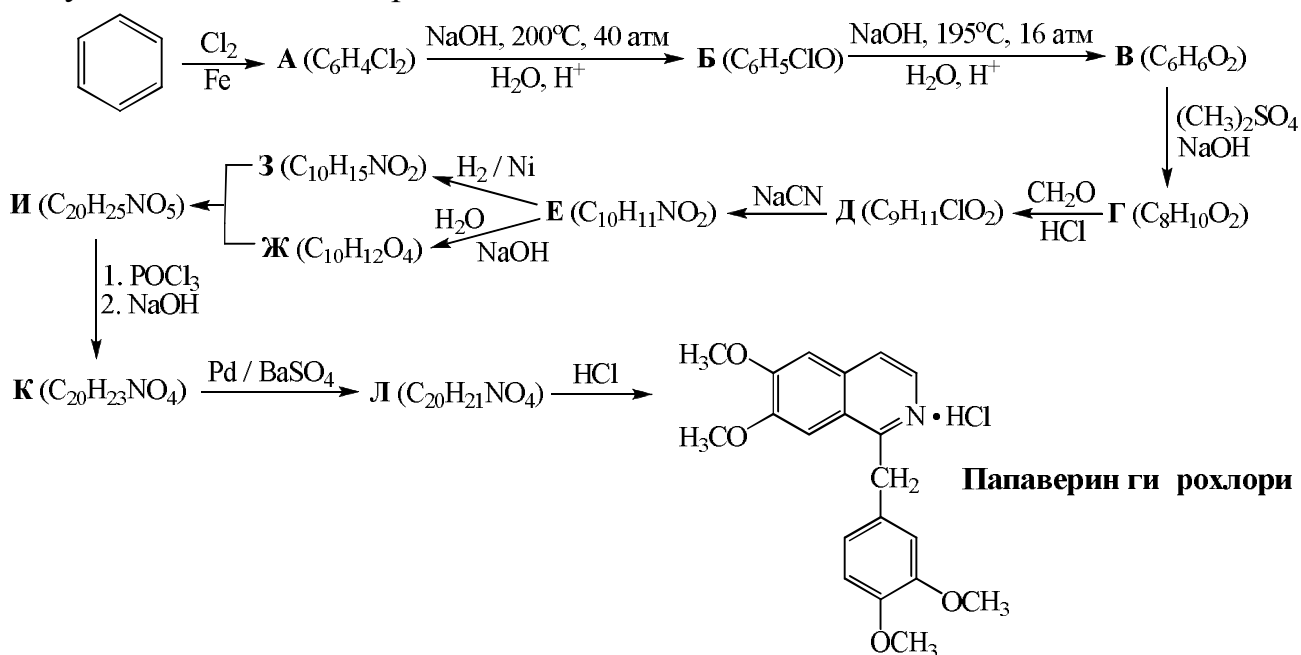
Константой экстракции (K) называют константу равновесия гетерогенной реакции, отвечающей процессу экстракции.

3. Напишите выражение для константы экстракции меди и выведите уравнение связи константы экстракции с коэффициентом распределения.

4. Приняв $[HL]_{(o)}$ независимой от pH и равной 0,05 моль/л вычислите константу экстракции меди.

Задача №11-3

Папаверин – алкалоид, выделенный и исследован в 1848 году Георгом Мерком, сыном основателя компании Merck Corp., крупнейшей немецкой химической и фармацевтической компании. Его хлорид является известным лекарственным средством, имеющим название «папаверина гидрохлорид». Он является миотропным спазмолитическим средством, вызывающим расслабление гладких мышц. Ниже приведен один из способов промышленного получения данного лекарственного вещества.



1. Определите строение веществ А – Л.

2. Укажите побочные продукты реакций получения веществ А и Б.

Задача №11-4

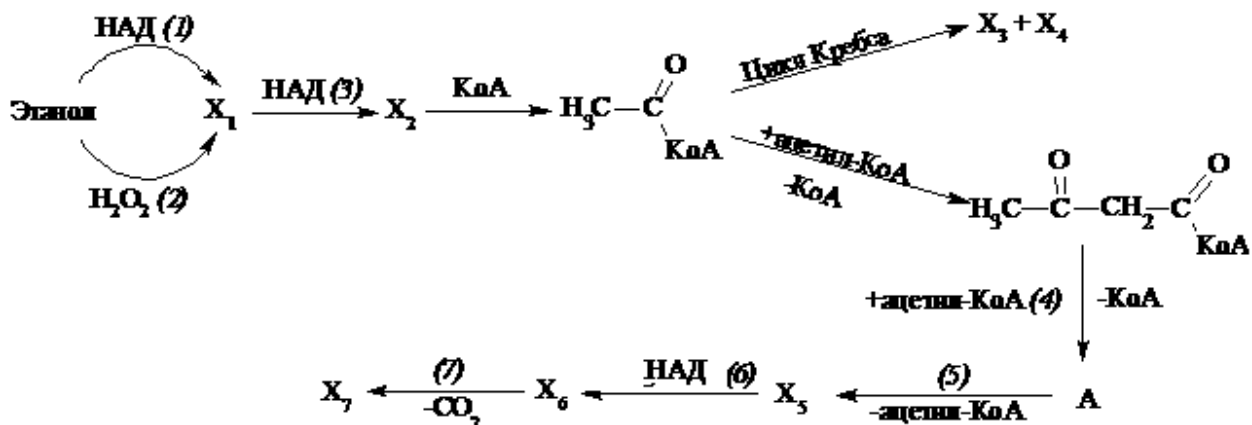
Структуру многих сложных соединений можно описать в рамках теории плотнейших шаровых упаковок (ПШУ). При рассмотрении модели ПШУ считают, что атомы представляю собой жесткие шары. Касаясь, шары заполняют большую часть пространства, однако между ними имеется незанятое пространство, которое называется пустотой, при этом в пустотах могут располагаться атомы других элементов. Различают два типа пустот:

тетраэдрические и октаэдрические, которые называются по форме многогранников, вершины которых находятся в центрах окружающих их атомов. Тетраэдрическая пустота заключена между четырьмя атомами ПШУ, октаэдрическая – между шестью. При этом всегда на один атом ПШУ приходится одна октаэдрическая и две тетраэдрические пустоты. Например, структуру NaCl можно рассматривать как ПШУ ионов хлора, все октаэдрические пустоты в которой заняты ионами натрия; в структуре CaF₂ фторид-ионы занимают все тетраэдрические пустоты ПШУ из ионов кальция.

1. Определите формулу селенида таллия, в структуре которого атомы селена образовали плотнейшую шаровую упаковку, а атомы таллия занимают одновременно половину тетраэдрических и 1/3 октаэдрических пустот.
2. Установите координационные числа (число ближайших соседей) атомов таллия и селена.
3. Укажите степень окисления атомов таллия, находящихся в октаэдрических и тетраэдрических пустотах.
4. Запишите уравнения реакций взаимодействия оксида таллия(III) с соляной и серной кислотами, если известно, что при протекании реакции наблюдается выделение газообразных продуктов.

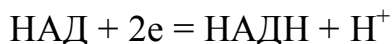
Задача №11-5

Этиловый спирт почти полностью всасывается из желудка и тонкой кишки в систему кровообращения и быстро достигает печени. Печень является единственным органом, способным эффективно избавлять организм от избытка этанола. Распад этанола в печени проходит через несколько стадий:



Первоначально под влиянием фермента алкогольдегидрогеназы этанол окисляется до X₁ (реакция 1). Коферментом этой реакции является

никотинамид-адениннуклеотид (НАД), который способен к обратимому восстановлению по реакции:

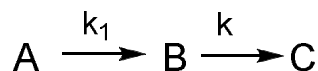


Небольшая часть этанола окисляется до X_1 ферментом каталазой с участием в реакции H_2O_2 (реакция 2). Образующийся X_1 окисляется до X_2 (реакция 3) который соединяясь с коэнзимом А, образует ацетил-коэнзим А (ацетил-КоА). Далее ацетил-КоА окисляется в цикле Кребса до X_3 и X_4 .

Повышенное образование ацетил-КоА при окислении больших количеств этанола, вследствие образования ацетоацетат-КоА, приводит к накоплению в крови продуктов X_5 , X_6 и X_7 (реакции 4-7).

1. Определите вещества X_1 - X_7 и назовите их по номенклатуре ИЮПАК.
2. Напишите схемы реакций 1 – 7 (на схеме номера реакций обозначены цифрами в скобках).

Концентрацию этанола в крови можно рассчитать по законам химической кинетики. Кинетическую схему процесса вывода этанола из организма можно записать следующим образом:



где А – этанол в желудке, В – этанол в крови, С – X_2 .

Первый процесс – всасывание этанола из желудка в кровь – реакция первого порядка и может быть описана уравнением:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_1 \times t$$

Вторая стадия – реакция нулевого порядка – ферментативное окисление.

3. Рассчитайте константу k_1 , если концентрация этанола в желудке уменьшается в 16 раз за 20 минут.

Решение кинетического уравнения скорости изменения концентрации этанола в крови имеет вид:

$$[B] = [A]_0 \times (1 - e^{-k_1 t}) - k_2 t$$

где $[A]_0$ – начальная концентрация этанола в желудке.

4. Если $[A]_0 = 3,8$ г/л, то концентрация этанола в крови уменьшится в 2 раза через 10 ч. Рассчитайте константу скорости k_2 (размерность — г/л·ч).
5. Через какое время концентрация этанола в крови станет равна предельно допустимому для водителей значению 0,35 г/л?

ЗАДАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ТУРА

Задание 9 класса

Качественный химический анализ направлен на обнаружение ионов, образующих водный раствор. Важную роль в качественном анализе играют кислотно-основные равновесия. Сегодня Вам предстоит проверить свои знания в области кислотно-основных взаимодействий при выполнении задания.

В пронумерованных пробирках находятся растворы шести веществ из следующего списка: сульфат марганца, серная кислота, карбонат натрия, гидроксид натрия, хлорид алюминия, сульфат цинка, аммиак.

- 1. Не используя других реактивов, установите соответствие между номером пробирки и веществом, раствор которого в ней находится.*
- 2. Напишите ВСЕ возможные уравнения реакций между приведенными веществами в растворе.*
- 3. Отличается ли состав осадков полученных действием карбоната натрия на хлорид алюминия и сульфат цинка. Объясните причины.*

Оборудование: штатив с пробирками, пипетка для отбирания растворов, стаканчик для промывания пипетки.

Задание 10 класса

Основным достоинством метода кислотно-основного титрования является возможность определения солей, образованных слабыми кислотами и основаниями.

Сегодня Вам предстоит определить содержание хлорида аммония в растворе. Среди методов определения солей аммония наиболее быстрым и точным является метод, основанный на образовании уротропина (гексаметиленetetраамина).

Методика эксперимента

К аликвоте исследуемого раствора объемом 10 мл прибавляют 5 мл предварительно нейтрализованного 40% раствора формальдегида и 2-5 капель 1% раствора фенолфталеина.

Смесь перемешивают и оставляют на 3-5 минут, после чего титруют ее раствором NaOH до появления не исчезающей розовой окраски.

В данном методе титрантом является гидроксид натрия, точную концентрацию которого рекомендуется определять непосредственно перед определением:

Аликвоту стандартного раствора щавелевой кислоты объемом 10 мл разбавляют дистиллированной водой, добавляют 2-3 капли 1% раствора фенолфталеина и титруют раствором NaOH до появления розовой не исчезающей окраски.

Реактивы: ~0,1M NaOH, 0,05M (COOH)₂, 40% водный формальдегид, 1%-р-р фенолфталеина, раствор соли аммония

Оборудование: бюретка на 25 мл, пипетки на 10 мл (2 шт.), колбы для титрования (150 – 200 мл)

- 1. Вычислите концентрацию хлорида аммония в растворе (в г/л).*
- 2. Напишите уравнения всех протекающих реакций.*
- 3. Объясните, почему титрование при определении соли аммония рекомендуется проводить в присутствии фенолфталеина, а не метилоранжа, если известно, что реакция взаимодействия солей аммония с формальдегидом обратима.*
- 4. Объясните, почему точную концентрацию гидроксида натрия рекомендуется определять непосредственно перед анализом. Приведите уравнения реакций*

Задание 11 класса

Сегодня Вам предстоит синтезировать и исследовать кислотно-основные свойства одного из наиболее распространенных кислотно-основных индикаторов – гелиантина (метилового оранжевого)

Задание 1. Синтез индикатора

В маленьком стакане растворяют 1 г. диметиланилина в 10 мл 1 М соляной кислоты.

В другом стакане растворяют 1 г сульфаниловой кислоты в 2,5 мл 2 М раствора гидроксида натрия. Полученный раствор охлаждают льдом и приливают 5 мл раствора нитрита натрия (80 г/л). После охлаждения к раствору приливают 2,5 мл 2 М соляной кислоты.

Сливают оба раствора и добавляют 2 М раствор гидроксида натрия до оранжево-желтой окраски раствора, при этом наблюдается образование оранжево-желтого осадка красителя.

Стаканчик оставляют на 30 минут, после чего фильтруют и взвешивают полученный осадок.

- 1. Напишите уравнения осуществленных реакций и рассчитайте выход полученного Вами индикатора.*

2. Объясните, почему взаимодействие сульфаниловой кислоты с нитритом натрия ведут при охлаждении. Подтвердите свои размышления уравнениями реакций.

Задание 2. Исследование кислотно-основных свойств

Основным показателем для кислотно-основных индикаторов является pH раствора, при котором наблюдается переход окраски.

Готовят серию стандартных буферных растворов путем смешения растворов 1 и 2 в соответствии с таблицей:

№ пробирки	Объем, 0.1М цитрата Na	Объем, 0.1М HCl	pH	Окраска индикатора
1	0	10	1,0	
2	3,1	6,9	2,0	
3	4,0	6,0	3,0	
4	5,6	4,4	4,0	
5	10	0	5,0	

Несколько кристаллов полученного индикатора растворяют в стаканчике и добавляют по 1 мл к полученным буферным растворам. Тщательно перемешивают и фиксируют окраску раствора. За pH перехода индикатора принимают интервал pH, при котором наблюдается изменение окраски индикатора.

3. Определите pH перехода окраски полученного Вами индикатора.

4. Напишите равновесные формы индикатора, отвечающие обеим окраскам, объясните причину изменения окраски.

Реактивы: сульфаниловая кислота, диметиланилин, 2М HCl, 2М NaOH, NaNO₂ (80 г/л), 0,1М цитрата натрия, 0,1М HCl

Оборудование: стаканчики (50 – 100 мл, 2 шт), пробирки 5 шт, пипетки градуированные на 10 мл (2шт) и на 1 мл (1 шт)

КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ ЗАДАНИЙ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА

Задания 9 класса

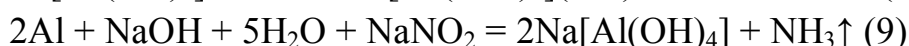
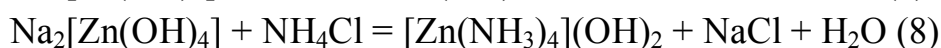
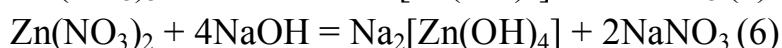
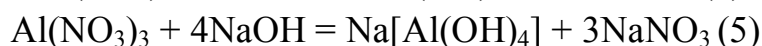
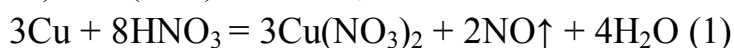
Задача №9-1

Металл А – алюминий, т.к. в избытке щелочи образует растворимый ион $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Кроме того не образует аммиаков и осаждается раствором хлорида аммония. В наждачной бумаге представлен в виде корунда (Al_2O_3)

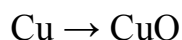
Металл Б – медь, т.к. входит в состав гемоцианина в виде иона Cu^{2+} , при этом растворы ионов этого металла в виде катиона имеют голубой цвет.

Металл В – цинк, т.к образует аммиакаты в отличие от алюминия. Кроме того сфалерит – это ZnS .

Газ Г – NO , т.к $M(\text{газа}) = M(\text{CO}_2) \cdot D = 44 \cdot 0,6818 = 30 \text{ г/моль}$



При прокаливании вещества Д образуется CuO , при высушивании Е состав осадка не изменяется, то есть можно записать:



$$\frac{m(\text{Cu})}{M(\text{Cu})} = \frac{m(\text{CuO})}{M(\text{CuO})} \Rightarrow m(\text{Cu}) = M(\text{Cu}) \cdot \frac{m(\text{CuO})}{M(\text{CuO})} = 63,5 \cdot \frac{0,6220}{63,5+16} = 0,4968$$

$$w(\text{Cu}) = \frac{0,4968}{1,0000} \cdot 100 = 49,68\%$$



$$\frac{m(\text{Al})}{M(\text{Al})} = \frac{m(\text{Al}(\text{OH})_3)}{M(\text{Al}(\text{OH})_3)} \Rightarrow m(\text{Al}) = M(\text{Al}) \cdot \frac{m(\text{Al}(\text{OH})_3)}{M(\text{Al}(\text{OH})_3)} = 27 \cdot \frac{1,3}{27+3 \cdot 17} = 0,4500$$

$$w(\text{Al}) = \frac{0,4500}{1,0000} \cdot 100 = 45,00\%$$

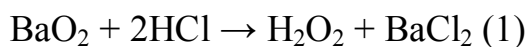
$$w(\text{Zn}) = 100 - 49,68 - 45 = 5,32\%$$

Разбалловка

Определение металлов А, Б, В	3x1 б. = 3 б.
Вещество Г	0,5 б.
Написание уравнений реакций (1) – (10)	10x0,5 б. = 5 б.
Расчет массовой доли металлов в сплаве	3x0,5 б. = 1,5 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №9-2

Вещество **X** – это пероксид водорода H_2O_2 .



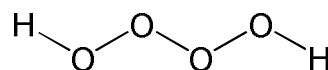
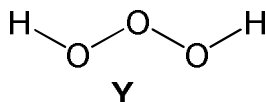
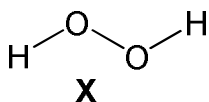
Так **X**, **Y** и **Z** вещества одного класса, то **Y** и **Z** должны содержать пероксидный мостик $-\text{O}-\text{O}-$. Предположим для **Y** и **Z** общую формулу H_2O_n . Для вещества **Y**:

$$\frac{16n}{2 + 16n} = 0,96, n = 3$$

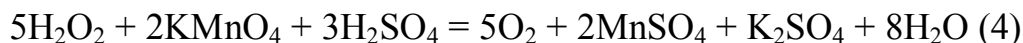
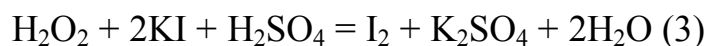


Для вещества **Z**:

$$\frac{16n}{2 + 16n} = 0,97, n = 4$$



Связь $-\text{O}-\text{O}-$ непрочная, поэтому пероксид водорода и подобные ему соединения неустойчивы:



Вещество **X** в реакции (3) является окислителем, а в реакции (4) восстановителем

Варианты использования пероксида водорода.

- 1) Отбеливатель на текстильном производстве и при изготовлении бумаги.
- 2) Применяется как окислитель ракетного топлива.
- 3) Используется в качестве пенообразователя при производстве пористых материалов.

- 4) Разбавленные растворы перекиси водорода применяются для обработке небольших поверхностных ран.
- 5) Пероксид водорода применяется также для обесцвечивания волос.
- 6) 3%-ный раствор пероксида водорода используется в аквариумистике для оживления задохнувшейся рыбы, а также для очистки аквариумов и борьбы с нежелательной флорой и фауной в аквариуме.

Разбалловка

Определение веществ (брутто-формулы) X, Y, Z	3x1 б. = 3 б.
Структурные формулы X, Y, Z	3x0,5 б. = 1,5 б.
Уравнения реакций (1) – (4)	4x1 б. = 4 б.
Объяснение неустойчивости соединения X	0,5 б.
Примеры использования X (не менее трех, если указано хотя бы одно, то 0,5 б.)	1 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №9-3

Газ Г имеет относительную плотность по гелию 16, то есть: $M(B) = 16 \cdot 4 = 64$ г/моль, это может быть SO_2 , что соответствует условиям задачи. Газ В выделяется из нерастворимой соли кальция при действии сильной кислоты. Тогда X (или Y) – $CaSO_3$.

Рассчитаем молярную массу газа Е:

$$pV = \frac{m}{M}RT$$

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{\rho RT}{p} = \frac{998 \cdot 8,314 \cdot 298}{123630,8} = 20,0 \text{ г/моль}$$

Полученная молярная масса отвечает фтороводороду (HF). Тогда Y (или X) – CaF_2 . Действительно, так как фтороводородная кислота является более сильной, чем сернистая, то реакция ионного обмена сульфита кальция легко протекает с соляной кислотой, а для фторида кальция требуется достаточно концентрированный раствор серной кислоты.

Очевидно вещество Б содержит 31,84% фтора. Пусть Б имеет формулу $ЭF_n$, где n – валентность Э. Тогда, если А – относительная атомная масса Э:

$$1:n = \frac{31,84}{19} : \frac{68,16}{A}$$

$$A = 40,67n$$

Если $n=1$, то $A = 40,67$ – близко к Са, но он не может быть одновалентным;

$n=2$, то $A = 81,34$ – нет элемента;

$n=3$, то $A = 122,01$ – близко к Sb, удовлетворяет условию. Б – SbF_3 .

Так как гидролиз газа В действием раствора KOH приводит к образованию сульфита и фторида, то В должен содержать серу в степени окисления +4, кислород и фтор. Очевидно, что это тионилфторид – SOF_2 , что подтверждается расчетом:

$$w(O) = \frac{16}{32 + 16 + 2 \cdot 19} \cdot 100 = 18,60\%$$

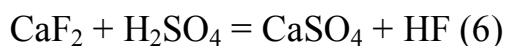
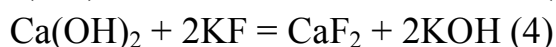
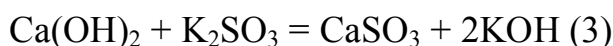
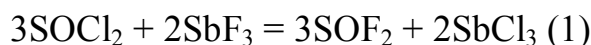
Так как строение А идентично строению В, то это его формула: $SO\Xi_2$:

$$w(\Xi) = \frac{16}{32 + 16 + 2A(\Xi)} = 0,1345$$

$A(\Xi) = 35,48$ – это хлор

Тогда А – тионилхлорид ($SOCl_2$)

Уравнения реакций:



Неизвестные вещества:

А - $SOCl_2$

В - SOF_2

Д - $CaSO_4$

Х - $CaSO_3$

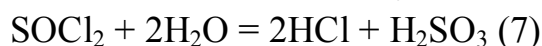
Б - SbF_3

Г - SO_2

Е - HF

У - CaF_2

«Дымление» $SOCl_2$ обусловлено выделением хлороводорода в результате гидролиза тионилхлорида из-за влажности воздуха:



Разбалловка

Определение веществ А, Б, В, Г, Е	5x1 б. = 5б.
Определение веществ Д, Х, У	3x0,5б. = 1,5 б.
Написание уравнений реакций (1) – (7)	7x0,5б. = 3,5 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №9-4

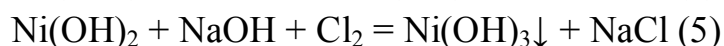
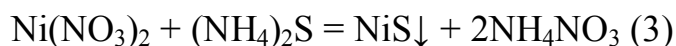
Исходя из химических свойств металла Х, можно сделать следующие выводы:

1. Х обладает основными свойствами (не растворяется в избытке щелочи)

2. Для X характерно несколько степеней окисления (окисляется хлором)

3. X образует аммиачные комплексы.

Учитывая характерную окраску сульфида, гидроксидов и аммиачного комплекса можно сделать вывод о том, что X – никель.



Маша определила плотность металла X по закону Архимеда:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{133.5}{215 - 200} = 8.9 \text{ г/см}^3$$

Далее, выразив плотность через параметр элементарной ячейки (a) вычислила относительную атомную массу металла.

Приняв, что плотность металла равна отношению массы атомов металла в элементарной ячейке (m) к объему элементарной ячейки ($V_{\text{эя}}$) получим:

$$\rho = \frac{m}{V_{\text{эя}}}$$

Так как мы имеем дело с кубической элементарной ячейкой, то $V_{\text{эя}} = a^3$

Массу атомов в одной элементарной ячейке найдем как произведение количества атомов (Z) на массу одного атома, определив ее как отношение молярной массы металла (M) к числу Авогадро (то есть отношение массы 1 моля металла к числу атомов металла в 1 моле):

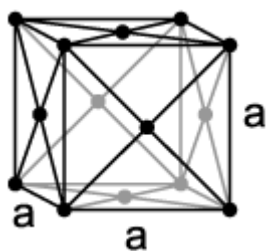
$$m = Z \frac{M}{N_A}$$

В результате получим:

$$\rho = \frac{ZM}{N_A a^3} \quad \left[\frac{\text{г/моль}}{1/\text{моль} \cdot \text{см}^3} = \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \right]$$

Вычислим M металла X:

$$M = \frac{\rho N_A a^3}{Z} = \frac{8.9 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot (3.524 \cdot 10^{-8})^3}{4} = 58.62 \text{ г/моль}$$



При этом $Z=4$, так как атомы, лежащие в вершине ячейки, принадлежат ей на 1/8 (так как граничат с 8 ячейками) и таких атомов в ячейке 8. Атомы, лежащие на грани, принадлежат ячейке на 1/2, таких атомов 6. Поэтому $Z = 1/8 \cdot 8 + 1/2 \cdot 6 = 4$.

Найденная молярная масса подтверждает, что X – никель.

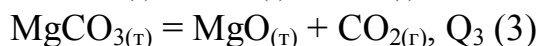
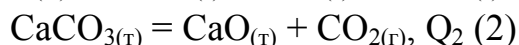
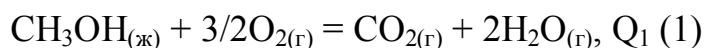
Применение никеля достаточно разнообразно:

- Никель является компонентом жаропрочных сплавов специального назначения, а также легирующим элементом для сталей;
- Соли никеля используются при создании защитных покрытий металлов от коррозии (никелирование);
- Никель используется при изготовлении современных аккумуляторов (никель-цинковых, никель-водородных и др.)
- В химии никель используется для приготовления катализаторов гидрирования (никель Ренея).

Разбалловка

Определение металла X	2 б.
Написание уравнений (1) – (7)	7x0,5б. = 3,5 б.
Расчет плотности металла X по закону Архимеда	0,5 б.
Нахождение молярной массы металла из кристаллохимических данных	3 б.
Применение никеля (не менее 2х направлений)	1 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №9-5



$$Q_1 = 2Q(\text{H}_2\text{O}) + Q(\text{CO}_2) - Q(\text{CH}_3\text{OH}) = 2 \cdot 241,8 + 393,5 - 201,2 = 675,9 \text{ кДж/моль}$$

$$Q_2 = Q(\text{CO}_2) + Q(\text{CaO}) - Q(\text{CaCO}_3) = 393,5 + 635,1 - 1206,0 = -177,4 \text{ кДж/моль}$$

$$Q_3 = Q(\text{CO}_2) + Q(\text{MgO}) - Q(\text{MgCO}_3) = 393,5 + 601,2 - 1096,1 = -101,4 \text{ кДж/моль}$$

Так как в условии задачи не указаны условия при которых измерен объем выделившегося газа, то расчет производим исходя из затрат теплоты и общей массы известняка.

Пусть:

$$n(\text{CaCO}_3) = X \text{ моль}, M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ г/моль}$$

$$n(\text{MgCO}_3) = Y \text{ моль}, m(\text{MgCO}_3) = 84 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{известняка}) = 68400$$

$$100X + 84Y = 68400$$

Найдем количество теплоты, затраченное на разложение известняка (Q_p) с учетом 15% потерь теплоты:

$$n(\text{CH}_3\text{OH}) = 5303/32 = 165,72 \text{ моль}$$

$$Q = 165,72 \cdot 657,9 = 112010,1 \text{ кДж}$$

$$Q_p = 0,85 \cdot 112010,1 = 95208,6 \text{ кДж}$$

Тепловой баланс процесса можно выразить следующим уравнением:

$$Q_p + n(\text{CaCO}_3) \cdot Q_2 + n(\text{MgCO}_3) \cdot Q_3 = 0$$

$$\text{или } 905208,6 = 177,4X + 101,4Y$$

Решая полученную систему уравнений, получим:

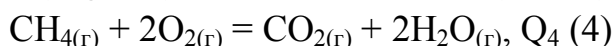
$$\begin{cases} 100X + 84Y = 68400 \\ 177,4X + 101,4Y = 95208,6 \end{cases}$$

$$X = 223,02, Y = 548,78$$

$$m(\text{CaCO}_3) = 223,02 \cdot 100 = 22302 = 22,3 \text{ кг}$$

$$w(\text{CaCO}_3) = 22,3/68,4 = 0,326 \text{ (32,6\%)}$$

$$w(\text{MgCO}_3) = 1 - 0,326 = 0,674 \text{ (67,4\%)}$$



$$Q_1 = 2Q(\text{H}_2\text{O}) + Q(\text{CO}_2) - Q(\text{CH}_4) = 2 \cdot 241,8 + 393,5 - 74,8 = 802,3 \text{ кДж/моль}$$

$$n(\text{CH}_4) = 112010,1/802,3 = 139,6 \text{ моль}$$

$$m(\text{CH}_4) = 139,6 \cdot 16 = 2233,6 \text{ г (2,23 кг)}$$

Использование метана экономически эффективнее, так как его сгорание сопровождается выделением большего количества теплоты.

Разбалловка

Написание уравнений реакций (1) – (4)	4x0,5б. = 2 б.
Расчет тепловых эффектов реакций (1) – (4)	4x1 б. = 4 б.
Расчет массовых долей карбонатов в известняке	2,5 б.
Вывод об эффективности метана по сравнению с метанолом	0,5 б.
Расчет массы метана	1 б.
ИТОГО	10 б.

Задания 10 класса

Задача №10-1

Газ Г имеет относительную плотность по гелию 16, то есть: $M(\text{В}) = 16 \cdot 4 = 64$ г/моль, это может быть SO_2 , что соответствует условиям задачи. Газ В выделяется из нерастворимой соли кальция при действии сильной кислоты. Тогда Х (или Y) – CaSO_3 .

Рассчитаем молярную массу газа Е:

$$pV = \frac{m}{M}RT$$

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{\rho RT}{p} = \frac{998 * 8,314 * 298}{123630,8} = 20,0 \text{ г/моль}$$

Полученная молярная масса отвечает фтороводороду (HF). Тогда Y (или X) – CaF₂. Действительно, так как фтороводородная кислота является более сильной, чем сернистая, то реакция ионного обмена сульфита кальция легко протекает с соляной кислотой, а для фторида кальция требуется достаточно концентрированный раствор серной кислоты.

Очевидно вещество Б содержит 31,84% фтора. Пусть Б имеет формулу ЭF_n, где n – валентность Э. Тогда, если А – относительная атомная масса Э:

$$1:n = \frac{31,84}{19} : \frac{68,16}{A}$$

$$A = 40,67n$$

Если n=1, то A = 40,67 – близко к Са, но он не может быть одновалентным;

n=2, то A = 81,34 – нет элемента;

n=3, то A = 122,01 – близко к Sb, удовлетворяет условию. Б – SbF₃.

Так как гидролиз газа В действием раствора КОН приводит к образованию сульфита и фторида, то В должен содержать серу в степени окисления +4, кислород и фтор. Очевидно, что это тионилфторид – SOF₂, что подтверждается расчетом:

$$w(O) = \frac{16}{32 + 16 + 2 * 19} * 100 = 18,60\%$$

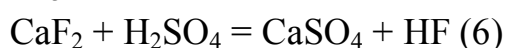
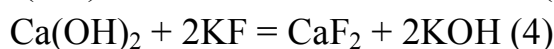
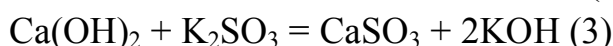
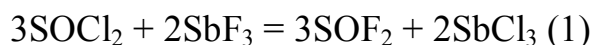
Так как строение А идентично строению В, то это его формула: SOЭ₂:

$$w(Э) = \frac{16}{32 + 16 + 2A(Э)} = 0,1345$$

$$A(Э) = 35,48 \text{ – это хлор}$$

Тогда А – тионилхлорид (SOCl₂)

Уравнения реакций:



Неизвестные вещества:

A - SOCl_2

B - SOF_2

Д - CaSO_4

X - CaSO_3

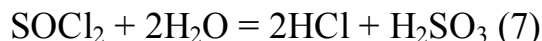
Б - SbF_3

Г - SO_2

Е - HF

Y - CaF_2

«Дымление» SOCl_2 обусловлено выделением хлороводорода в результате гидролиза тионилхлорида из-за влажности воздуха:



Разбалловка

Определение веществ А, Б, В, Г, Е	5x1 б. = 5б.
Определение веществ Д, X, Y	3x0,5б. = 1,5 б.
Написание уравнений реакций (1) – (7)	7x0,5б. = 3,5 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №10-2

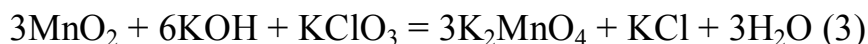
Хамелеон – перманганат калия.

Получение:

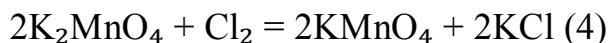
Первый способ – получение из манганата калия (Y):



Во втором способе манганат получают взаимодействием MnO_2 (Z) с бертолетовой солью с последующим превращением образовавшегося манганата в перманганат (реакция 1).

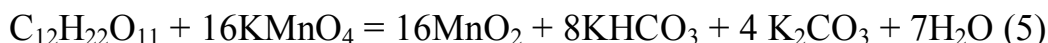


Третий способ – окисление манганата хлором:



Свойства

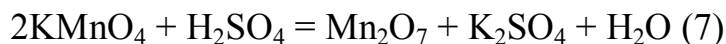
Взаимодействие с раствором сахара:



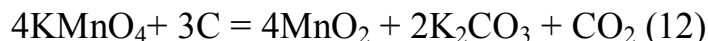
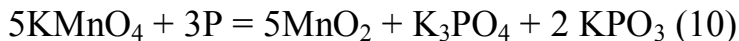
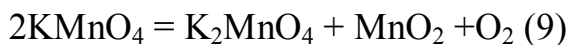
На свету в растворе:



На холоде с серной кислотой:



Mn_2O_7 – вещество Q



Разбалловка

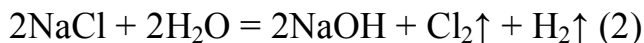
Определение веществ X, Y, Z, Q	4x1б. = 4 б.
Написание уравнений реакций (1) – (14)	12x0,5б. = 6 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №10-3

Хлороводород получают обработкой твердого хлорида натрия серной кислотой при нагревании:



Гидроксид натрия и хлор получают электролизом раствора хлорида натрия:



Металлический натрий и хлор получают электролизом расплава NaCl:



Приняв, что плотность вещества равна отношению массы вещества в одной элементарной ячейке (m) к объему элементарной ячейки (V) получим:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Так как мы имеем дело с кубической элементарной ячейкой, то $V = a^3$

Массу вещества в одной элементарной ячейке найдем как произведение количества формульных единиц NaCl (Z) на массу одной формульной единицы, определив ее как отношение молярной массы вещества (M) к числу Авогадро (то есть отношение массы 1 моля вещества к числу атомов вещества в 1 моле):

$$m = Z \frac{M}{N_A}$$

В результате получим:

$$\rho = \frac{ZM}{N_A V} \left[\frac{\text{г / моль}}{1 / \text{моль} \cdot \text{см}^3} = \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \right]$$

Число формульных единиц NaCl, принадлежащих одной ячейке, определяем исходя из того, что атом, находящийся в вершине ячейки принадлежит ей на 1/8 (т.к. является общим для 8 ячеек), атом, лежащий на ребре – на 1/4, на грани – на 1/2, а внутри ячейки – на 1. В ячейке находится 4 атома Na ($8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2$) и 4 атома Cl ($12 \cdot 1/4 + 1$), $Z = 4$

Объем элементарной ячейки равен:

$$V = \frac{M \cdot Z}{\rho \cdot N_A} = \frac{58.443 \cdot 4}{2.163 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}} = 17,953 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3.$$

Параметр a элементарной ячейки $a = \sqrt[3]{V} = 5.64 \cdot 10^{-8} \text{ см}$.

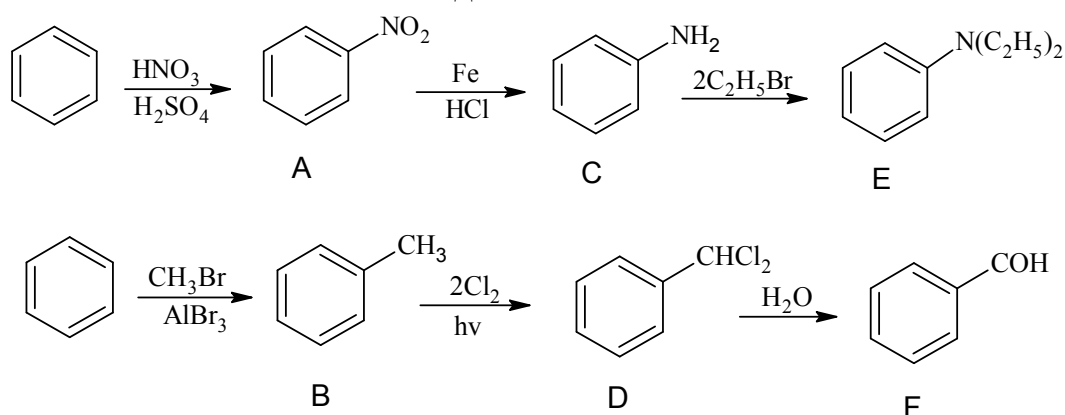
Кратчайшее расстояние $r(\text{Na-Cl}) = a/2 = 2.82 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 2.82 \text{ \AA}$.

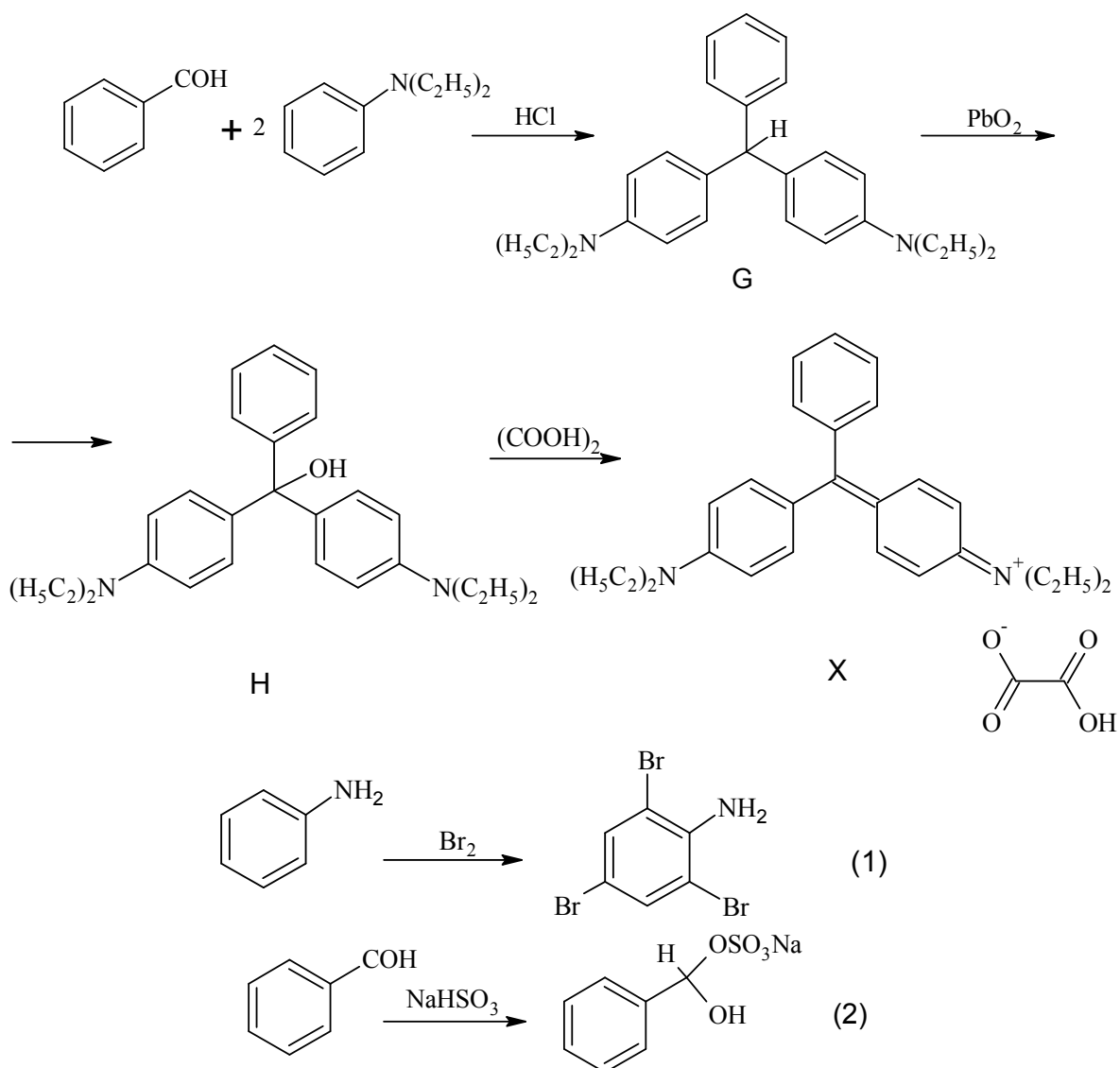
Твердый раствор образуется замещением ионов натрия ионами марганца и имеет состав $\text{Na}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Cl}$. Образование дополнительных катионных вакансий приводит к росту электропроводности.

Разбалловка

Расчет объема элементарной ячейки	2 б.
Расчет $r(\text{Na-Cl})$	1 б.
Состав твердого раствора и его электропроводность	1 б.
Написание уравнений реакций (1) – (3)	3х2б. = 6 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №10-4





Вещество X – краситель бриллиантовый зеленый. В медицине используется в виде 1% или 2% спиртового раствора в качестве антисептика.

Разбалловка

Определите строение соединений А–Н и X.	9x1 б. = 9 б.
Написание уравнений реакций (1) – (2)	2x0,5 б. = 1 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №10-5

Метод определения меди (II) основан на окислении иодида калия до молекулярного иода с последующим определением выделившегося иода титрованием тиосульфатом натрия:





Рассчитаем коэффициент распределения меди.

$$C(\text{CuL}_2)_{(o)} = \frac{n(\text{CuL}_2)_{(o)}}{V_{(o)}} = \frac{m(\text{CuL}_2)_{(o)}}{MV_{(o)}} = \frac{m(\text{Cu}^{2+})_{(o)}}{MV_{(o)}}$$

$$C(\text{Cu}^{2+})_{(в)} = \frac{n(\text{Cu}^{2+})_{(в)}}{V_{(в)}} = \frac{m(\text{Cu}^{2+})_{(в)}}{MV_{(в)}}$$

$$D = \frac{m(\text{Cu}^{2+})_{(o)}}{MV_{(o)}} : \frac{m(\text{Cu}^{2+})_{(в)}}{MV_{(в)}} = \frac{m(\text{Cu}^{2+})_{(o)}}{m(\text{Cu}^{2+})_{(в)}}$$

pH	1	2	3	4
$m(\text{Cu}^{2+})_{\text{исх}}, \text{мг}$	800			
$m(\text{Cu}^{2+})_{(в)}, \text{мг}$	228,6	3,2	0,03	$3,2 \cdot 10^{-4}$
$m(\text{Cu}^{2+})_{(o)}, \text{мг}$	571,4	796,8	799,97	799,9997
D	2,5	249	26665,67	2500000

Рост коэффициента распределения с увеличением pH объясняется смещением реакции экстракции вправо в результате увеличения степени диссоциации реагента HL и, как следствие, увеличения равновесной концентрации комплекса меди, экстрагируемого в органическую фазу.

Запишем выражение для константы экстракции:

$$K = \frac{[\text{CuL}_2]_{(o)} [\text{H}^+]_{(в)}^2}{[\text{Cu}^{2+}]_{(в)} [\text{HL}]_{(o)}^2}$$

Выделив выражении для константы экстракции выражение для коэффициента распределения получим:

$$K = D \frac{[\text{H}^+]_{(в)}^2}{[\text{HL}]_{(o)}^2}$$

Так как $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$, получим выражение:

$$K = D \frac{10^{-2\text{pH}}}{[\text{HL}]_{(o)}^2}$$

pH	1	2	3	4
D	2,5	249	26665,67	2500000
K	0,499	0,498	0,533	0,500

Константа экстракции равна $K = 0,5$

Разбалловка

Написание уравнений реакций (1) – (2)	2x16. = 2 б.
---------------------------------------	--------------

Расчет коэффициентов распределения Cu(II)	2 б.
Объяснение зависимости коэффициента распределения от pH	2 б.
Вывод уравнения константы экстракции	1 б.
Уравнение связи K и D	1 б.
Вычисление константы экстракции	2 б.
ИТОГО	10 б.

Задания 11 класса

Задача №11-1

Так как вещество А содержит водород, то оно имеет общую формулу – ЭH_n , где n – валентность элемента Э, А – относительная атомная масса элемента Э

$$w(\text{H}) = \frac{1n}{1n + A} = 0,0882$$

$$A = 10,34n$$

При $n = 1$, $A = 10,34$, близко к бору, но он не может быть одновалентным

При $n = 2$, $A = 20,68$, близко к гелию, но он не образует гидридов

При $n=3$, $A = 31,02$, фосфор, удовлетворяет условиям

При $n = 4$, $A = 41,36$, нет элемента

A – PH_3 (фосфин),

B – PH_4I (иодид фосфония),

C – P (фосфор),

D – Ca_3P_2 (фосфид кальция),

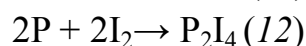
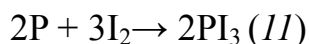
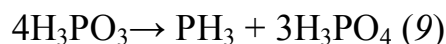
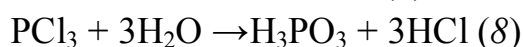
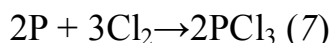
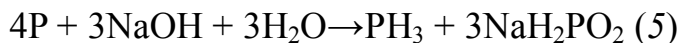
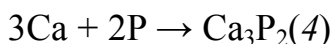
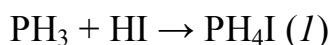
E – PCl_3 (трихлорид фосфора),

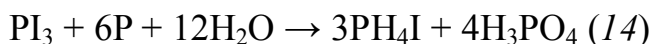
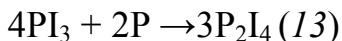
F – PI_3 (трийодид фосфора),

G – H_3PO_3 (фосфористая кислота),

H – P_2I_4 (диiodид фосфора),

J – H_3PO_4 (фосфорная кислота).





3. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – двойной суперфосфат.

Разбалловка

Формулы соединений <i>A-J</i>	9x0,25 = 2,25 б.
Написание уравнений реакций (1) – (15)	15x0,5 = 7,5 б.
Указание на удобрение, производное фосфорной кислоты	0,25 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №11-2

Метод определения меди (II) основан на окислении иодида калия до молекулярного иода с последующим определением выделившегося иода титрованием тиосульфатом натрия:



Рассчитаем коэффициент распределения меди.

$$C(\text{CuL}_2)_{(o)} = \frac{n(\text{CuL}_2)_{(o)}}{V_{(o)}} = \frac{m(\text{CuL}_2)_{(o)}}{MV_{(o)}} = \frac{m(\text{Cu}^{2+})_{(o)}}{MV_{(o)}}$$

$$C(\text{Cu}^{2+})_{(в)} = \frac{n(\text{Cu}^{2+})_{(в)}}{V_{(в)}} = \frac{m(\text{Cu}^{2+})_{(в)}}{MV_{(в)}}$$

$$D = \frac{m(\text{Cu}^{2+})_{(o)}}{MV_{(o)}} : \frac{m(\text{Cu}^{2+})_{(в)}}{MV_{(в)}} = \frac{m(\text{Cu}^{2+})_{(o)}}{m(\text{Cu}^{2+})_{(в)}}$$

pH	1	2	3	4
$m(\text{Cu}^{2+})_{\text{исх}}$, мг	800			
$m(\text{Cu}^{2+})_{(в)}$, мг	228,6	3,2	0,03	$3,2 \cdot 10^{-4}$
$m(\text{Cu}^{2+})_{(o)}$, мг	571,4	796,8	799,97	799,9997
D	2,5	249	26665,67	2500000

Рост коэффициента распределения с увеличением pH объясняется смещением реакции экстракции вправо в результате увеличения степени диссоциации

реагента HL и, как следствие, увеличения равновесной концентрации комплекса меди, экстрагируемого в органическую фазу.

Запишем выражение для константы экстракции:

$$K = \frac{[CuL_2]_{(o)} [H^+]_{(в)}^2}{[Cu^{2+}]_{(в)} [HL]_{(o)}^2}$$

Выделив выражении для константы экстракции выражение для коэффициента распределения получим:

$$K = D \frac{[H^+]_{(в)}^2}{[HL]_{(o)}^2}$$

Так как $pH = -\lg[H^+]$, получим выражение:

$$K = D \frac{10^{-2pH}}{[HL]_{(o)}^2}$$

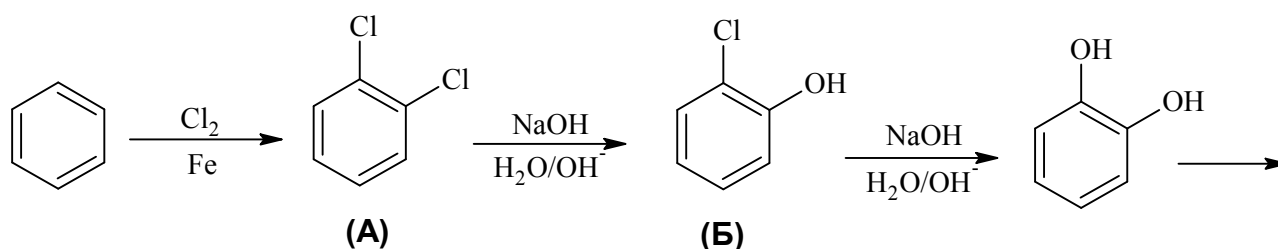
pH	1	2	3	4
D	2,5	249	26665,67	2500000
K	0,499	0,498	0,533	0,500

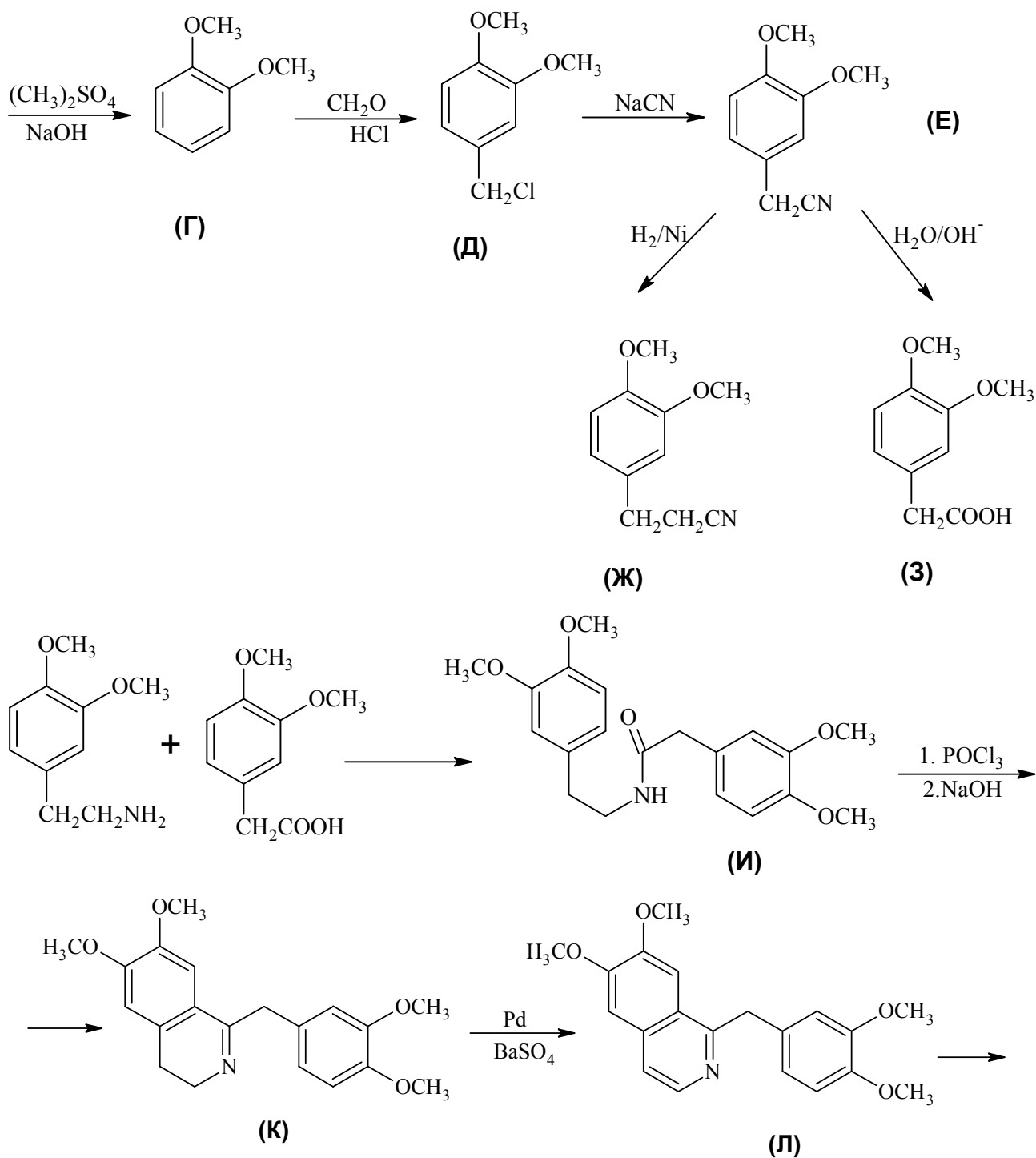
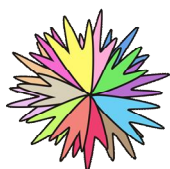
Константа экстракции равна $K = 0,5$

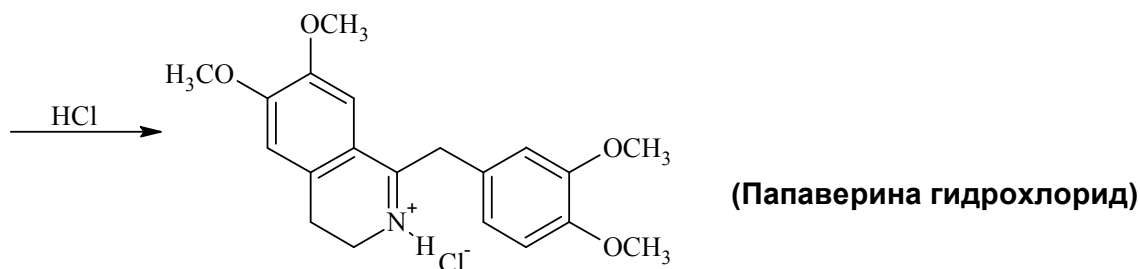
Разбалловка

Написание уравнений реакций (1) – (2)	2x1б. = 2 б.
Расчет коэффициентов распределения Cu(II)	2 б.
Объяснение зависимости коэффициента распределения от pH	2 б.
Вывод уравнения константы экстракции	1 б.
Уравнение связи K и D	1 б.
Вычисление константы экстракции	2 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №11-3

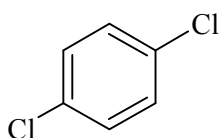




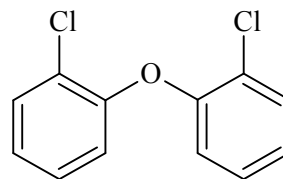
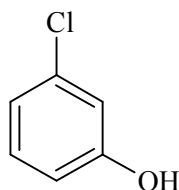


Побочные продукты для реакции получения:

Вещества А:



Вещества Б



Разбалловка

Написание структурных формул веществ А – В	3x0,5 б. = 1,5 б.
Написание структурных формул веществ Г – Л	8x1 б. = 8 б.
Написание побочных продуктов (как минимум одного для каждой из двух реакций)	2x0,25 б. = 0,5 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №11-4

На основании вышесказанного формулу соединения можно записать в виде $AT_{2n}O_m$, где А – атомы плотнейшей упаковки, Т и О – атомы, занимающие тетраэдрические и октаэдрические пустоты соответственно, а n и m – степень заполненности пустот.

Рассчитаем формулу селенида таллия, учитывая что А = Se, Т = О = Tl:



Рассчитаем координационные числа (КЧ) атомов в селениде таллия:

КЧ атома таллия в тетраэдрической пустоте по определению равно 4;

КЧ атома таллия в октаэдрической пустоте по определению равно 6;

КЧ атома селена равно: $KЧ = (4 \cdot 3 + 6 \cdot 1) / 3 = 6$

Из формулы Se_3Tl_3Tl видно, что в тетраэдрических пустотах находится ионы Tl^+ , а в октаэдрических – Tl^{3+} .



Разбалловка

Определение формулы селенида таллия	2 б.
Вычисление координационных чисел	3x1 б. = 3 б.
Соответствие пустот и заряда ионов таллия	2x0,5б. = 1 б.
Написание уравнений реакций (1) и (2)	2x2 б. = 4 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №11-5

X_1 – CH_3COH (этаналь),

X_2 – CH_3COOH (этановая кислота),

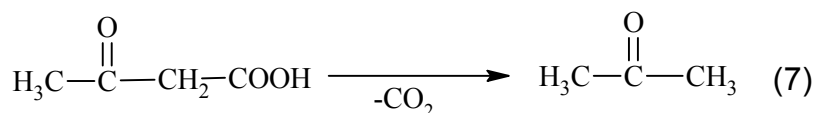
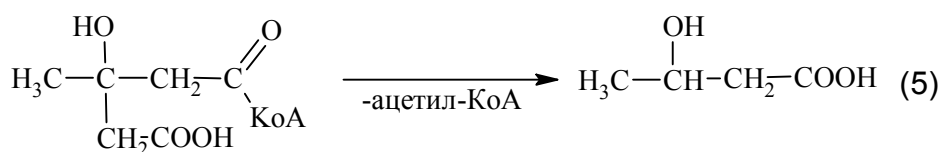
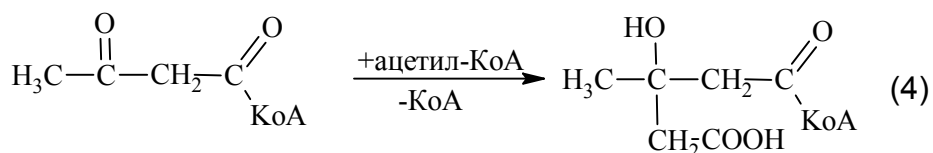
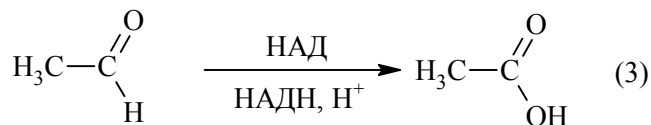
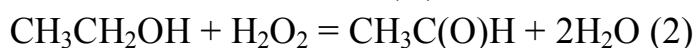
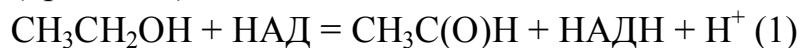
X_3 – CO_2 (углекислый газ),

X_4 – H_2O (вода),

X_5 – $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$ (3-гидрокибутановая кислота),

X_6 – $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{COOH}$ (3-оксобутановая кислота),

X_7 – $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (пропанон).



Из кинетического уравнения реакции первого порядка найдем k_1 :

$$\frac{[A]_0}{[A]} = 16, t = 20, k_1 = \frac{1}{20} \ln 16 = 0,14 \text{ мин}^{-1} = 8,4 \text{ ч}^{-1}.$$

Из уравнения решения кинетического уравнения найдем k_2

$$[A]_0 = 3,8 \text{ г/л}, t = 10 \text{ ч}, [B] = 1,9 \text{ г/л}$$

Примем, что $(1 - e^{-k_1 t}) \approx 1$

$$k_2 = \frac{[A]_0 \times (1 - e^{-k_2 t}) - [B]}{t} \approx \frac{[A]_0 - [B]}{t} = \frac{3,8 - 1,9}{10} = 0,19 \text{ г/л}\cdot\text{ч}$$

Рассчитаем время, необходимое для достижения $[B] = 0,35 \text{ г/л}$

$$[A]_0 = 3,8 \text{ г/л}$$

$$0,35 = 3,8 \times (1 - e^{-8,4 \times t}) - 0,19 \times t \approx 3,8 - 0,19t$$

$$t = \frac{3,45}{0,19} = 18,2 \text{ ч}$$

Значит, минимальное время достижения предельно допустимой концентрации составляет 18,2 часа.

Разбалловка

Определение веществ X ₁ -X ₇	7x0,5б. = 3,5б.
Написание реакций (1) – (7)	7x0,5б. = 3,5б.
Вычисление k ₁ и k ₂	2x1 б. = 2 б.
Расчет времени для достижения предельно допустимой концентрации	1 б.
ИТОГО	10 б.

КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ ЗАДАНИЙ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ТУРА

Задание 9 класса

Составим таблицу, отвечающую возможным взаимодействиям между приведенными растворами:

	MnSO ₄	H ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	NaOH	AlCl ₃	ZnSO ₄	NH ₃ ·H ₂ O
MnSO ₄		-	↓(1)	↓(2) Ок. (3)	-	-	↓(4) Ок. (3)
H ₂ SO ₄	-		↑(5)	-	-	-	-
Na ₂ CO ₃	↓(1)	↑(5)		-	↓↑(6)	↑(7)	-
NaOH	↓(2) Ок. (3)	-	-		↓(8) P-p (9)	↓(10) P-p (11)	-
AlCl ₃	-	-	↓↑(6)	↓(8) P-p (9)		-	↓(12)
ZnSO ₄	-	-	↑(7)	↓(10) P-p (11)			↓(13) P-p (14)
NH ₃ ·H ₂ O	↓(4) Ок. (3)	-	-		↓(12)	↓(13) P-p(14)	

↓ - образование осадка

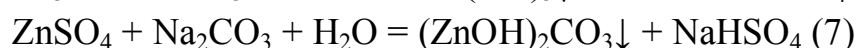
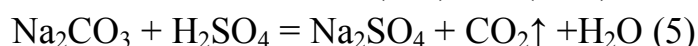
↑ - выделение газа

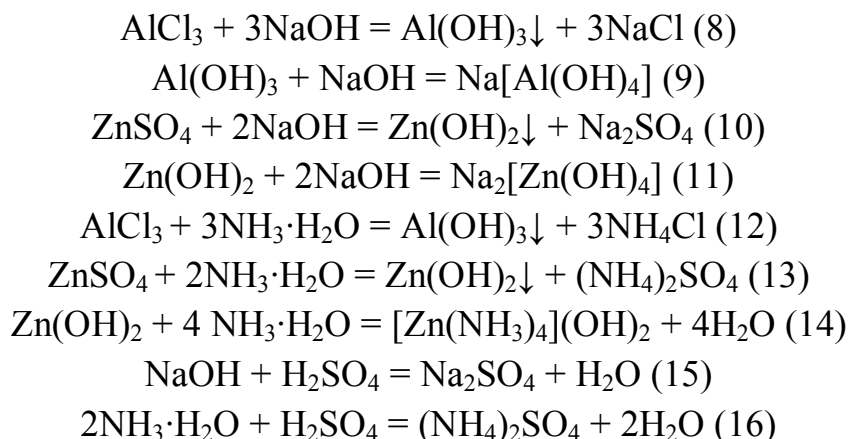
Ок. – изменяет окраску в результате окисления кислородом воздуха

P-p – растворяется при добавлении избытка реагента

(1) – номер уравнения химической реакции (см. ниже)

Уравнения реакций:





Состав осадка при взаимодействии солей алюминия и цинка с карбонатом натрия зависит от степени гидролиза соли. Катион алюминия подвергается гидролизу в большей степени, чем катион цинка, поэтому гидролиз образующегося карбоната протекает до конца и образуется гидроксид алюминия (реакция 6).

В случае солей цинка, вследствие гидролиза осаждается гидроксокарбонат цинка, то есть гидролиз останавливается на первой стадии (реакция 7).

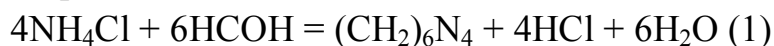
Разбалловка

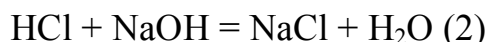
<i>Экспериментальная часть</i>	
Определение соответствия пробирок	6x1,5 б. = 9 б.
ИТОГО	9 б.
<i>Теоретическая часть</i>	
Написание уравнений реакций (1) – (16)	16x0,5 б. = 8 б.
Обоснование различия в составе осадков при использовании солей алюминия и цинка	3 б.
ИТОГО	11 б.
<i>ИТОГО</i>	<i>20 б.</i>

Задание 10 класса

Экспериментальная часть

Определение хлорида аммония:





$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH}) = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot 10^{-3},$$

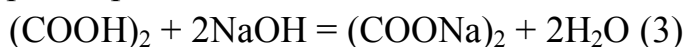
где $C(\text{NaOH})$ – молярная концентрация NaOH , полученная при стандартизации

$V(\text{NaOH})$ – объем (мл) раствора NaOH затраченного на титрование аликвоты соли аммония

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot M(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot 53,45$$

$$C(\text{NH}_4\text{Cl}) = m(\text{NH}_4\text{Cl}) / V_{\text{аликвоты}} = m(\text{NH}_4\text{Cl}) / 0,01$$

Стандартизация раствора NaOH :



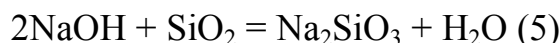
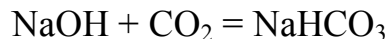
$$C(\text{NaOH}) = C(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2) \cdot V(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2) / V(\text{NaOH}) = 0,05 \cdot 10 / V(\text{NaOH}),$$

где $V(\text{NaOH})$ – объем (мл) раствора NaOH затраченного на титрование аликвоты стандартного раствора щавелевой кислоты.

Теоретическая часть

Выбор индикатора при определении солей аммония обусловлен обратимостью реакции образования уроторпина. Титрование с метилоранжем заканчивается при рН раствора 3-5, то есть при, а с фенолфталеином при рН = 8-10. Использование фенолфталеина обеспечивает слабощелочную среду в конце титрования, вследствие чего реакция образования уротропина полностью смещается вправо.

Устанавливать точную концентрацию гидроксида натрия рекомендуется устанавливать непосредственно перед проведением анализа, так как его раствор способен поглощать углекислый газ из атмосферы, а также реагировать со стеклом, в котором хранится раствор. По этой причине рекомендуется хранить растворы гидроксида натрия в емкостях из полимерных материалов.



Разбалловка

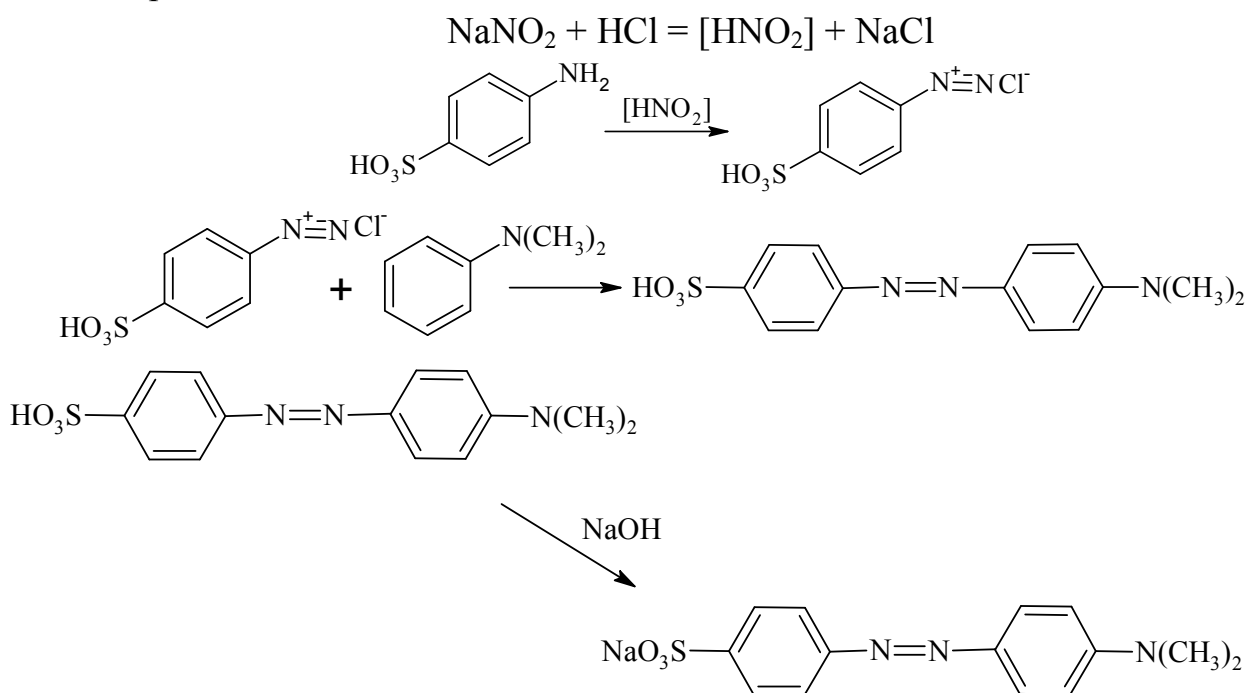
<i>Экспериментальная часть</i>	
Написание уравнений реакций (1) – (3)	3x1 б. = 3 б.
Расчет концентрации NaOH по данным титрования*	1 б.
Расчет концентрации NH_4Cl по данным титрования*	3 б.
<i>Экспериментальная часть. Характеристики точности</i>	

ошибка определения менее 5%	4 б.
ошибка определения от 5% до 10%	3 б.
ошибка определения более 10%	2 б.
<i>Техника эксперимента</i>	
Оценивается умение работать с бюреткой, пипетками, правила мытья бюреток, и др. Участнику выставляется балл от 0 до 3	3 б.
<i>Теоретическая часть</i>	
Обоснование использования фенолфталейна	2 б.
Обоснование причин, обуславливающих установление точной концентрации NaOH перед анализом:	
С уравнениями реакций	4 б.
Без уравнений реакций	2 б.
ИТОГО	20 б.

* оценивается вывод формулы, приводящий к правильному результату, без учета точности расчетов.

Задание 11 класса

Синтез красителя:



Расчет выхода:

$$n(\text{диметиланилин}) = 1/121 = 0,0083 \text{ моль}$$

$$n(\text{сульфаниловая кислота}) = 1/173 = 0,0058 \text{ моль}$$

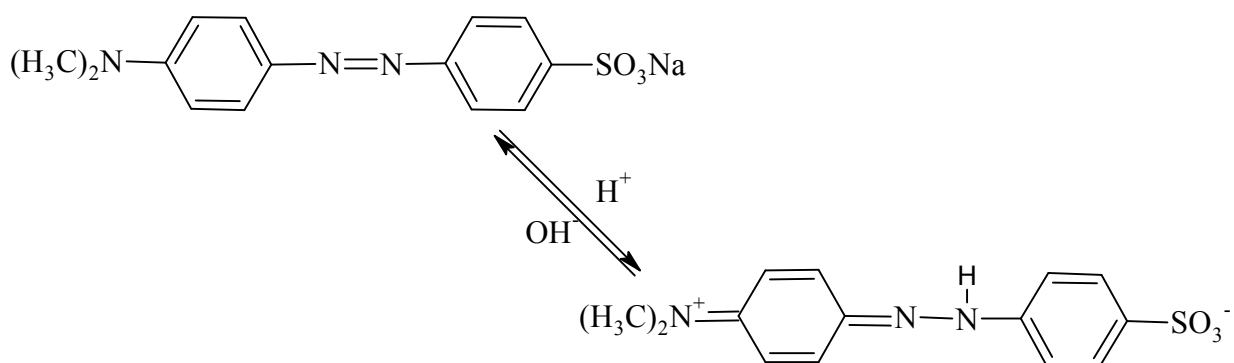
$$n_{\text{теор}}(\text{метилоранж}) = 0,0058 \text{ моль}$$

$$m_{\text{теор}}(\text{метилоранж}) = 0,0045 \cdot 327 = 1,90 \text{ г}$$

$$\eta = (m_{\text{практ}}(\text{метилоранж})/1,90) \cdot 100$$

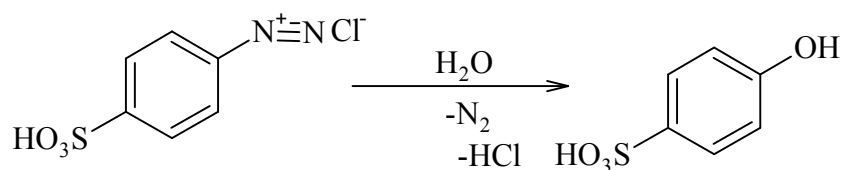
Равновесия в растворе:

В водных растворах в зависимости от pH устанавливается следующее равновесие:



В щелочных и нейтральных растворах метилоранж имеет оранжево-желтую окраску. Подкисление приводит к протонированию диазогруппы и изменению окраски индикатора в красный. Как правило, окраска метилового оранжевого изменяется в пределах pH 3,1-4,4.

Диазотирование необходимо осуществлять при охлаждении, так как образующаяся соль диазония крайне не устойчива и при температурах близких к комнатным подвергается гидролизу с образованием п-гидрокси-бензолсульфонокислоты:



Разбалловка

Экспериментальная часть	
Написание уравнений синтеза метилоранжа	4x1 б. = 4 б.
Расчет выхода метилоранжа	2 б.
Определение pH перехода индикатора*: В интервале в 1 ед. pH (2-3, 3-4)	4 б.

Диапазон более 1 ед. pH (2-4, 3-5 и др.)	2 б.
<i>Техника эксперимента</i>	
Оцениваются общелабораторные навыки: взвешивание, растворение, фильтрование под вакуумом. Участнику выставляется балл от 0 до 4	4 б.
<i>Теоретическая часть</i>	
Схема, иллюстрирующая равновесные формы индикатора и объяснение изменения окраски индикатора	2 б.
Объяснение необходимости охлаждения при диазотировании сульфаниловой кислоты: С уравнениями реакций (любыми приемлемыми) Без уравнений реакций	4б. 2б.
ИТОГО	20 б.

* Следует проверить pH перехода индикатора на приготовленных растворах, чтобы установить достоверный интервал.