

Заключительный этап межрегиональной межвузовской олимпиады школьников

Сибирского федерального округа «Будущее Сибири» 2023-2024 г.

Решения олимпиадных заданий по химии

11 класс

Задание 1. «Ядовитый неметалл».

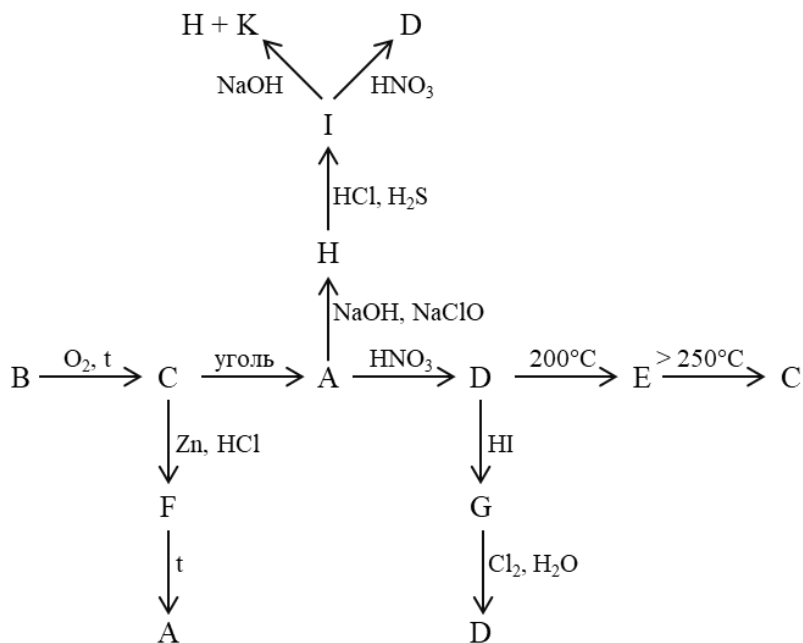
Простое вещество **A** – неметалл, являющийся одним из древнейших элементов, используемых человеком. Обычно его открытие приписывается немецкому философу, физику и алхимику Альберту Великому (XIII век). Название элемента **A** в русском языке связывают с применением соединений **A** для истребления крыс и мышей.

Элемент **A** иногда встречается в природе в свободном состоянии в виде блестящих серых скорлупок или зернышек. Помимо этого, известно более 160 его минералов, содержащихся в свинцовых, медных или серебряных рудах.

Использование **A** и его соединений ограничено их высокой токсичностью. Несмотря на это, его сплавы с металлами высокой степени чистоты являются ценные полупроводниковыми материалами. Сульфидные соединения **A** с древних пор используются как краски в живописи и кожевенном деле.

Для получения вещества **A** темно-желтые кристаллы соединения **B** (основной компонент сульфидных руд **A**) подвергли обжигу до образования белого вещества **C** [реакция 1], после чего его восстановили углем [2]. Вещество **A** растворяется в кислотах-окислителях, в том числе азотной, с образованием бесцветной в кристаллическом состоянии кислоты **D** [3]. При медленном нагревании **D** до 200°C происходит её разложение до вещества **E** [4], при более высокой температуре, выше 250 °С, наблюдается образование вещества **C** [5]. При восстановлении **C** цинком в солянокислой среде получается токсичный горючий бесцветный газ **F** [6]. Если пропустить **F** через нагретую стеклянную трубку, то на ее стенках образуется металлическое «зеркало» вещества **A** [7] (проба или реакция Марша). Кислота **D** в кислой среде проявляет окислительные свойства, при ее взаимодействии с йодоводородной кислотой наблюдается образование кислоты **G** [8]. Кислота **G** проявляет восстановительные свойства, окисляясь хлором до кислоты **D** [9].

Простое вещество **A** окисляется гипохлоритом натрия в конц. щелочи, образуя вещество **H** [10]. При пропускании сероводорода через раствор соли **H** в соляной кислоте выпадает желто-оранжевый осадок соединения **I** [11]. Растворение вещества **I** в конц. азотной кислоте приводит к образованию кислоты **D** [12], а при взаимодействии **I** с раствором щелочи образуются соль **H** и тиосульфид **K** [13]. Описанные превращения показаны на схеме справа.



1.1. Установите формулы веществ **A – К**. Назовите их по химической номенклатуре.

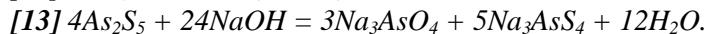
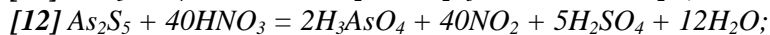
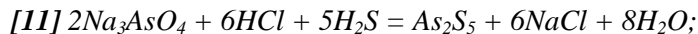
1.1. Исходя из описания, следует: **A** – As, мышьяк; **B** – As₂S₃, сульфид мышьяка(III); **C** – As₂O₃, оксид мышьяка(III); **D** – H₃AsO₄, ортомышьяковая (мышьяковая) кислота; **E** – As₂O₅, оксид мышьяка(V), мышьяковый ангидрид; **F** – AsH₃, арсин; **G** – H₃AsO₃ (HAsO₂), мышьяковистая кислота, гидроксид мышьяка(III); **H** – Na₃AsO₄, ортоарсенат (арсенат) натрия; **I** – As₂S₅, сульфид мышьяка(V); **K** – Na₃AsS₄, тиоарсенат натрия.

1.1. За формулы веществ **A-K** по 0,5 б., за названия по 0,5 б.

(0,5+0,5)*10 = 10 баллов.

1.2. Напишите уравнения реакций [1] – [13].

1.2. Уравнения реакций: [1] 2As₂S₃ + 9O₂ = 2As₂O₃ + 6SO₂; [2] As₂O₃ + 3C = 2As + 3CO;
[3] As + 5HNO₃ = H₃AsO₄ + 5NO₂ + H₂O; [4] 2H₃AsO₄ = As₂O₅ + 3H₂O; [5] As₂O₅ = As₂O₃ + O₂;
[6] As₂O₃ + 12HCl + 6Zn = 2AsH₃ + 6ZnCl₂ + 3H₂O; [7] 2AsH₃ = 2As + 3H₂;
[8] H₃AsO₄ + HI = HAsO₂ + I₂ + 2H₂O; [9] HAsO₂ + Cl₂ + 2H₂O = H₃AsO₄ + 2HCl;
[10] 2As + 6NaOH + 5NaOCl = 2Na₃AsO₄ + 5NaCl + 3H₂O;



1.2. За уравнения реакций [1]-[13] по 1 б.

1*13 = 13 баллов.

1.3. Вычислите площадь поверхности «зеркала» из вещества А, которое может образоваться из соединения В, полученного из 0,198 г С, при его последующем разложении до вещества А. Считайте, что толщина слоя вещества А составляет 0,5 мм, а его плотность равна 5,75 г/см³.

1.3. $n(As_2O_3) = 0,198/198 = 0,001$ моль; $n(AsH_3) = 0,002$ моль; $n(As) = 0,002$ моль; $m(As) = 0,002*75 = 0,15$ г. $V(As) = 0,15/5,75 = 0,0261$ см³. $s(\text{поверхности}) = 0,0261$ см³/0,05 см = 0,522 см².

1.3. За расчет площади поверхности «зеркала» 3 б.

3 балла.

Всего

26 баллов

Задание 2. «Камень, высекающий огонь, и углеводороды».

Природные месторождения минерала А, перевод названия которого с греческого языка означает «камень, высекающий огонь», распространены в России в районах Урала, Алтая и Кавказа. Минерал, образующий кубические кристаллы золотисто-желтого цвета с металлическим блеском, является старейшим сырьем для получения важнейшей неорганической кислоты. При обжиге минерала [реакция 1] образуются два соединения: первое представляет собой твердое вещество В – оксид некоторого металла с его массовой долей 69,9 %, а второй – газообразное вещество С, обесцвечивающее растворы брома [2] и перманганата калия [3].

2.1. Установите формулы веществ А-С. Приведите по одному примеру из множества известных минералогических и тривиальных названий минерала А, а также назовите это вещество по химической номенклатуре.

2.1. Исходя из описания, следует, что вещество А – FeS₂, вещество В – Fe₂O₃ ($\omega_{Fe} = 69,9\%$), вещество С – SO₂. Минералогические названия минерала А: пирит, серный колчедан, железный колчедан; тривиальные: «золото дураков», «кошачье золото», «львиное золото»; названия по химической номенклатуре: дисульфид железа(II), двухсернистое железо. Ответ сульфид железа или сульфид железа(IV) оценивается 0 б.

2.1. За формулы веществ А-С по 0,5 б., за 3 названия вещества А по 0,5 б.

0,5*(3+3) = 3 балла.

2.2. Напишите уравнения реакций [1]-[3].

2.2. Уравнения реакций: [1] $4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$; [2] $SO_2 + Br_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HBr$; [3] $5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4$.

2.2. За уравнения реакций [1]-[3] по 1 б.

1*3 = 3 балла.

2.3. Вычислите объем кислорода (в м³ при н.у.), который необходим для проведения обжига 1 т минерала А. Какой объем воздуха при t = 25 °С потребуется на производстве для той же цели?

2.3. По уравнению [1] для обжига 4 моль пирита требуется 11 моль кислорода. Следовательно, для обжига $10^6/119,85 = 8343,76$ моль пирита потребуется $11*10^6/(4*119,85) = 22945,35$ моль кислорода. Его объем при н.у. составит $V(O_2) = 22,4*22945,35 = 513975,84$ л или ≈ 514 м³. Воздуха при t = 25 °С потребуется $V(\text{воздуха}) = (514/0,21)*(298/273) = 2447,6*1,092 \approx 2673$ м³.

2.3. За расчет объема кислорода 2 б., воздуха 2 б.

2+2 = 4 балла.

Стандартные теплоты образования веществ А, В и С составляют Q_А = 174 кДж/моль, Q_В = 824 кДж/моль и Q_С = 297 кДж/моль.

2.4. Рассчитайте тепловой эффект реакции [1] (Q_[1]), напишите термохимическое уравнение этой реакции. Вычислите массу вещества В, образовавшегося в ходе процесса, если известно, что в результате реакции выделилось 6656 кДж тепла.

2.4. Решая задачу относительно 1 моль Fe₂O₃ (вещество В), перепишем уравнение реакции [1]:

$2FeS_{2(mб)} + 5,5O_{2(г)} = Fe_2O_{3(mб)} + 4SO_{2(г)} + Q_{[1]}$. По следствию из закона Гесса тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов. Теплота образования простого вещества в стандартном состоянии (Q₀₂) равна нулю. Тогда

$Q_{[1]} = 4Q_C + Q_B - 2Q_A - 5,5Q_{O_2} = 4*297 + 1*824 - 2*174 - 5,5*0 = 1664$ кДж/моль.

Термохимическое уравнение реакции [1]: $2FeS_{2(mб)} + 5,5O_{2(г)} = Fe_2O_{3(mб)} + 4SO_{2(г)} + 1664$ кДж/моль. По условию, выделилось 6656 кДж тепла, следовательно, образовалось $6656/1664 = 4$ моль Fe₂O₃, масса которого составила $m(Fe_2O_3) = 4*159,7 = 638,8 \approx 639$ г или $4*160 = 640$ г.

Здесь и далее возможна запись термохимических уравнений реакций с кратными целыми коэффициентами, тогда тепловой эффект таких реакций будет кратно больше:

[1]: $4\text{FeS}_{2(\text{тв})} + 11\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{тв})} + 8\text{SO}_{2(\text{г})} + 3328 \text{ кДж/моль}$.

2.4. За расчет теплового эффекта реакции (Q_{11}) 2 б., за термохимическое уравнение 1 б. (если нет или неверно хотя бы одно агрегатное состояние минус 0,5 б., если нет или неверно значение теплового эффекта -0,5 б., уравнение самой реакции оценивалось в п. 2.2)

за расчет массы Fe_2O_3 2 б.

2+1+2 = 5 баллов.

Для нагревания минералов до температуры обжига можно использовать газовые смеси. При полном сгорании 22,4 л (н.у.) такой смеси, состоящей из метана, этилена и пропилена и имеющей плотность по фтору 0,77735 выделилось 1388,56 кДж тепла. Известно, что низшие теплоты сгорания (до образования $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$) метана, этилена и пропилена составляют 802 кДж/моль, 1325 кДж/моль и 1925 кДж/моль соответственно.

2.5. Напишите термохимические уравнения реакций сгорания каждого из компонентов смеси. Вычислите состав смеси в мольных процентах.

2.5. Термохимические уравнения реакций: $\text{CH}_{4(\text{г})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 802 \text{ кДж/моль}$;

$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 1325 \text{ кДж/моль}$;

$\text{C}_3\text{H}_{6(\text{г})} + 9/2\text{O}_{2(\text{г})} = 3\text{CO}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 1925 \text{ кДж/моль}$ или

$2\text{C}_3\text{H}_{6(\text{г})} + 9\text{O}_{2(\text{г})} = 6\text{CO}_{2(\text{г})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 3850 \text{ кДж/моль}$.

Пусть X_1 – мольная доля метана, X_2 и X_3 – этилена и пропилена соответственно.

Общая теплота сгорания складывается из теплот сгорания отдельных компонентов. Поскольку теплота сгорания относится на $n = 22,4/22,4 = 1$ моль смеси газов, то можем записать:

$Q_{\text{сгор.1}} \cdot X_1 + Q_{\text{сгор.2}} \cdot X_2 + Q_{\text{сгор.3}} \cdot X_3 = Q_{\text{сгорания смеси}}$ (*1).

Плотность газа по фтору позволяет рассчитать среднюю молярную массу смеси:

$M_{\text{смеси}} = M_{\text{фтора}} \cdot \rho_{\text{смеси по фтору}} = 38 \cdot 0,77735 = 29,5394 \text{ г/моль}$.

Средняя молярная масса смеси аналогичным образом складывается из молярных масс компонентов: $M_1 \cdot X_1 + M_2 \cdot X_2 + M_3 \cdot X_3 = M_{\text{смеси}}$ (*2).

Уменьшим число неизвестных, используя следующее условие: $X_1 + X_2 + X_3 = 1$. Выразим мольную долю пропилена через X_1 и X_2 : $X_3 = 1 - X_1 - X_2$. Тогда (*1) и (*2) образуют систему двух уравнений с двумя неизвестными, которая легко решается: $802 \cdot X_1 + 1325 \cdot X_2 + 1925 \cdot (1 - X_1 - X_2) = 1388,56$.

$16 \cdot X_1 + 28 \cdot X_2 + 42 \cdot (1 - X_1 - X_2) = 29,5394$.

Выразим из каждого уравнения X_1 : $X_1 = (536,44 - 600 \cdot X_2)/1123$ (*1) и $X_1 = (12,4606 - 14 \cdot X_2)/26$ (*2).

После приравнивания и расчета получаем: $X_2 = 0,3755$. Подставив это значение в любое уравнение выше, получаем: $X_1 = 0,2771$. Отсюда $X_3 = 0,3474$.

2.5. За термохимические уравнения по 2 б. (если нет или неверно хотя бы одно агрегатное состояние минус 0,5 б., если нет или неверно значение теплового эффекта -0,5 б.), за расчет состава смеси 6 б. (система уравнений 2 б., если только уравнения *1 и/или *2, то по 1 б.) **2*3+6 = 12 баллов.**

Смесь из пункта 2.5 общим объемом 44,8 л пропустили через избыток бромной воды, а оставшийся газообразный продукт сожгли в избытке кислорода. Известно, что $Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) = 393 \text{ кДж/моль}$, $Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}) = 242 \text{ кДж/моль}$.

2.6. Напишите уравнения реакций компонентов смеси с бромной водой (для органических веществ используйте структурные формулы). Вычислите количество тепла (в кДж), которое выделилось в процессе горения оставшегося после пропускания через бромную воду газообразного продукта.

2.6. С бромной водой реагируют только этилен и пропилен:

$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 = \text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$; $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3) + \text{Br}_2 = \text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CH}_3$. Остается газообразный метан, который сгорает по уравнению из п. 2.5: $\text{CH}_{4(\text{г})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 802 \text{ кДж/моль}$. Приведенные в условии теплоты образования CO_2 и $\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$ – лишние данные.

По условию и расчетам из п. 2.5 объем смеси измеряли при н.у., в смеси содержалось 27,71 % метана. Значит, у нас есть $0,2771 \cdot 44,8/22,4 = 0,5542$ моль метана. При сгорании 0,5542 моль метана выделяется $Q = 802 \cdot 0,5542 \approx 444,5 \text{ кДж}$ тепла.

2.6. За уравнения реакций по 1 б., за вывод о метане 1 б., за расчет количества тепла 1 б.

1*2+1+1 = 4 балла.

ВСЕГО

31 балл

Задание 3. «Оранжевый крокус».

Красивый оранжево-красный минерал, цвет которого похож на цвет шафрана (оранжевая пряность из рылец цветка крокуса), впервые был описан в 1766 г. профессором Петербургского университета Иоганном Готтлибом Леманом и назван им сибирским красным свинцом. Считается, что это первый минерал, открытый в России. Позднее оказалось, что, помимо свинца, минерал крокоит (это его современное название) содержит еще один металл (X). Этот металл был выделен спустя 30 лет профессором химии

Парижской минералогической школы Николя-Луи Вокленом. Когда он прокипятил растертый в желтый порошок минерал с углекислым калием, он получил белую свинцовую соль и желтый раствор, содержащий калиевую соль **A** неизвестной тогда кислоты [реакция 1]. Этот раствор давал красный осадок при добавлении к нему раствора сулемы [2] и желтый осадок – при добавлении раствора свинцового сахара [3]. Он заметил также, что при прибавлении солянокислого раствора хлористого олова этот желтый раствор становится зеленым [4]. Тогда он взял новую порцию растертого минерала и обработал ее соляной кислотой. Отфильтровав выпавший белый осадок [5], он выпарил оставшийся ярко-оранжевый раствор, получив красные кристаллы бинарного вещества **B** [6]. Смешав эти кристаллы с углем, он поместил их в графитовый тигель и сильно нагрел. По окончании нагревания тигель оказался заполненным сеткой серых сросшихся опилок неизвестного ранее металла **X** [7], весивших приблизительно в 2 раза меньше, чем исходные красные кристаллы.

В настоящее время известно, что атом элемента **X** имеет 6 неспаренных электронов в основном состоянии. Несмотря на это, во многих своих соединениях **X** имеет степень окисления +3. Если растворить желтую соль **A** в соляной кислоте, то образуется оранжевый раствор соли **C** [8], который становится фиолетовым при пропускании через него сернистого газа [9]. Аккуратное испарение полученного раствора на вакуумном испарителе без нагревания приводит к выделению из раствора фиолетовых кристаллов комплексной соли **D**. Фиолетовые растворы соли **D** при нагревании меняют свой цвет на голубовато-зеленый [10], после чего из таких растворов можно выделить сине-зеленую комплексную соль **E**. Если к сине-зеленому раствору соли **E** добавить соляной кислоты, то раствор становится темно-зеленым [11], а при испарении такого раствора из него выделяются кристаллы комплексной соли **F**. По результатам химического анализа комплексные соединения **D**, **E** и **F** являются изомерами, каждое из них содержит по 19,5 масс. % металла **X** и по 40,0 масс. % хлора.

3.1. Установите элемент **X**, напишите формулы и названия веществ **A-C**, а также уравнения реакций [1-9]. Известно, что реакция [9] – окислительно-восстановительная.

3.1. Судя по условию, крокоит является свинцовой солью некой кислоты, в состав которой входит неизвестный металл в высокой степени окисления. Ключом к решению задачи служит желтая и красная окраска солей этой кислоты, переходящая в зеленую в реакции с восстановителем – хлористым оловом. Оба этих цвета весьма характерны для соединений хрома в степенях окисления +6 и +3. Таким образом, искомым металл **X** – **хром**, минерал – **хромат свинца**, а вещество **A** – **хромат калия**, K_2CrO_4 . Красные кристаллы бинарного вещества **B**, остающиеся после отделения хлористого свинца и испарения солянокислого раствора, являются **оксидом хрома(VI)**, CrO_3 (бинарное соединение, масса которого примерно вдвое превышает массу содержащегося в нем хрома (100:52)). Гексахлорида хром не образует, да он и не подходит (265:52). На хром же наводят и 6 неспаренных электронов в основном состоянии, и характерная степень окисления +3, и гамма окрасок соединений. Соль **C**, образующая оранжевый раствор при растворении хромата калия в кислотах, – $K_2Cr_2O_7$, **дихромат калия**.

Уравнения реакций: [1] $PbCrO_{4(mg)} + K_2CO_{3(p-p)} \rightarrow PbCO_{3(mg)} \downarrow + K_2CrO_{4(p-p)}$;

[2] $K_2CrO_4 + HgCl_2 \rightarrow HgCrO_{4(красн)} \downarrow + 2KCl$;

[3] $K_2CrO_4 + Pb(CH_3COO)_2 \rightarrow PbCrO_{4(желт)} \downarrow + 2CH_3COOK$;

[4] $2K_2CrO_4 + 3SnCl_2 + 16HCl \rightarrow 2CrCl_{3(зел)} + 4KCl + 3SnCl_4 (H_2SnCl_6) + 8H_2O$;

[5] $2PbCrO_{4(mg)} + 4HCl_{(p-p)} \rightarrow 2PbCl_{2(mg)} \downarrow + H_2O + H_2Cr_2O_{7(p-p)} (H_2CrO_4 - \text{минус } 0,5 \text{ б.})$;

[6] $H_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t} 2CrO_{3(кр)} \downarrow + H_2O \uparrow$; [7] $CrO_3 + 3C \xrightarrow{t} Cr + 3CO \uparrow (CO_2 - \text{минус } 0,5 \text{ б.})$;

[8] $2K_2CrO_4 + 2HCl \rightarrow 2KCl + K_2Cr_2O_{7(p-p)} + 8H_2O$;

[9] $2K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + 2HCl \rightarrow 2K_2SO_{4(p-p)} + 4CrCl_{3(p-p)} + 12HCl + 8H_2O$;

3.1. За элемент **X** – 2 б., за формулы и названия веществ **A-C** по 1 б., за уравнения реакций [1-9] по 1 б. $2+(1+1)*3+1*9 = 17$ баллов.

3.2. Напишите электронные конфигурации атома металла **X** и катиона X^{3+} . Какие валентные орбитали принимают участие в образовании σ -связей в комплексных катионах X^{3+} ? Укажите координационное число центрального атома, тип гибридизации валентных атомных орбиталей и геометрию комплексных частиц, образуемых катионом X^{3+} .

3.2. Электронные конфигурации: **Cr**: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$; Cr^{3+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$. Катион Cr^{3+} имеет две свободные **3d**-, одну **4s**- и три **4p**-орбитали, которые он предоставляет для 6 электронных пар лигандов ($KЧ = 6$), при этом осуществляется d^2sp^3 -гибридизация. Геометрия комплексных частиц – **октаэдр**.

3.2. За электронные конфигурации атома металла **X** и катиона X^{3+} по 1 б. За валентные орбитали по 1 б. За координационное число и.а., тип гибридизации и геометрию по 1 б. $1*2+1*3+1*3 = 8$ баллов.

3.3. Используя данные химического анализа, установите общую формулу комплексных соединений **D**, **E** и **F**. Напишите их координационные формулы, если известно, что при взаимодействии одинаковых навесок этих солей с раствором нитрата серебра [12] массы образовавшихся осадков соотносятся как 3:2:1 соответственно. Напишите уравнения реакций [10] – [12] в сокращенном ионном виде, назовите соединения **E** – **F**.

3.3. Из данных химического анализа отношение $Cr:Cl = 19,5/52 : 40/35,5 = 0,375 : 1,128 = 1 : 3$, что хорошо согласуется с устойчивостью степени окисления +3. Из данных по осаждению хлорида серебра следует, что в комплексном соединении **D** весь хлорид-ион находится во внешней сфере, значит, его внутренняя сфера содержит 6 других лигандов. Молярная масса **D** (и других изомеров) составляет $52:0,195 \approx 266,7$ г/моль, что на $266,7 - 52 - 3*35,5 = 108,2$ г/моль превышает массу $CrCl_3$. Эта величина соответствует ($108,2/6 = 18,0$ г/моль) массе 6 молекул воды, следовательно, общая формула комплексных соединений **D**, **E** и **F** $CrCl_3*6H_2O$. Координационные формулы и названия: **D** – $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ – хлорид гексааквахрома(III), **E** – $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2*H_2O$ – моногидрат хлорида хлоропентааквахрома(III), **F** – $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl*2H_2O$ – дигидрат хлорида дихлоротетрааквахрома(III). Уравнения реакций [10] $[Cr(H_2O)_6] + Cl^- = [Cr(H_2O)_5Cl] + H_2O$; [11] $[Cr(H_2O)_5Cl] + Cl^- = [Cr(H_2O)_4Cl_2] + H_2O$; [12] $Ag^+ + Cl^- = AgCl$.

3.3. За общую формулу 1 б., за координационные формулы D-F по 1 б., за названия E-F по 1 б., за уравнения реакций [10] – [12] по 1 б. $1+1*3+1*2+1*3 = 9$ баллов.

3.4. Как называется тип изомерии, проявившийся в комплексных соединениях **D**, **E** и **F**? Напишите координационную формулу соединения **G**, являющегося изомером того же типа.

3.4. Тип изомерии, проявившийся в комплексных соединениях **D** – **F** называется гидратная (сольватная) изомерия. Возможные их изомеры того же типа имеют общую формулу $[Cr(H_2O)_3Cl_3]$.

3.4. За тип изомерии 1 б., за формулу G 1 б. $1+1 = 2$ балла.

3.5. Для соединений **F** и **G** возможно проявление еще одного типа изомерии. Назовите этот тип изомерии, поясните, чем будут отличаться друг от друга изомеры соединений **F** и **G**, приведите названия соответствующих изомеров.

3.5. Еще один тип изомерии, возможный для соединений **F** и **G**, это геометрическая изомерия. Изомеры будут отличаться значениями валентных углов $H_2O-Cr-OH_2$. У цис-изомера **F** (дигидрат хлорида цис-дихлоротетрааквахрома(III)) это значение составляет 90° , а у транс-изомера (дигидрат хлорида транс-дихлоротетрааквахрома(III)) 180° . Для граневого (возможные варианты приставки «гран-, fac- или fac-») изомера **G** (тригидрат гран-трихлоротриаквахрома(III)) значения всех углов $H_2O-Cr-OH_2$ составляют 90° , а для осевого (возможные варианты приставки «ос-, mer- или mer-») изомера (тригидрат ос-трихлоротриаквахрома(III)) один такой угол равен 180° , а два других – по 90° .

3.5. За название типа изомерии 1 б., за отличия в углах по 1 б. (можно не описывать, а изобразить), за названия веществ **F** и **G** по 1 б. $1+1*2+1*2 = 5$ баллов.

3.6. Оцените молярную электропроводность μ ($Om^{-1}*cm^2*моль^{-1}$) комплексных соединений **D** – **G** при $C = 10^{-3}$ моль/л, используя данные приведенной таблицы. Поясните свой ответ с помощью уравнений реакций электролитической диссоциации этих солей [13] – [16].

3.6. [13] $[Cr(H_2O)_6]Cl_3 \rightarrow [Cr(H_2O)_6]^{3+} + 3Cl^-$, $\mu \approx 400 Om^{-1}*cm^2*моль^{-1}$.

[14] $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2*H_2O \rightarrow [Cr(H_2O)_5Cl]^{2+} + 2Cl^- + H_2O$, $\mu \approx 250 Om^{-1}*cm^2*моль^{-1}$.

[15] $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl*2H_2O \rightarrow [Cr(H_2O)_4Cl_2]^+ + Cl^- + 2H_2O$, $\mu \approx 100 Om^{-1}*cm^2*моль^{-1}$.

[16] $[Cr(H_2O)_3Cl_3]*3H_2O \rightarrow [Cr(H_2O)_3Cl_3] + 3H_2O$, $\mu \approx 0 Om^{-1}*cm^2*моль^{-1}$.

Тип соли	Число ионов	μ ($C = 10^{-3}$ моль/л), $Om^{-1}*cm^2*моль^{-1}$
A^+B^-	2	~100
$A^{2+}B_2^-$ ($A_2^+B^{2-}$)	3	~250
$A^{3+}B_3^-$ ($A_3^+B^{3-}$)	4	~400
$A^{4+}B_4^-$ ($A_4^+B^{4-}$)	5	~500

3.6. За молярную электропроводность D – G по 0,5 б., за уравнения реакций по 1 б.

$0,5*4+1*4 = 6$ баллов.

3.7. Максимум поглощения света комплексным ионом соли **D** соответствует длине волны 570 нм, а ионом соли **E** – 600 нм. Вычислите энергию расщепления d-подуровня в этих комплексах, если известно, что она связана с длиной волны следующим выражением: $E = N_A \cdot h \cdot c / \lambda$. Справочные данные: h – постоянная Планка, $6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж*с; N_A – число Авогадро; c – скорость света, $3,0 \cdot 10^8$ м/с, λ – длина волны максимума поглощения, м. Как энергия расщепления связана с окраской комплексных соединений **D** и **E**? В какой цвет должно быть окрашено вещество **G**? А в какой цвет окрашены вещества, не поглощающие свет в видимой области?

3.7. Вычислим энергию расщепления: $E(D) = N_A \cdot h \cdot c / \lambda = 6,02 \cdot 10^{23} * 6,6 \cdot 10^{-34} * 3,0 \cdot 10^8 * 570 = 209$ кДж/моль, $E(E) = N_A \cdot h \cdot c / \lambda = 199$ кДж/моль. Видимый свет представляет собой электромагнитное излучение, длина волны 11 класс, страница 5 из 10, всего 171 балл

которого находится в пределах от 400 до 700 нм. Энергия этого излучения обратно пропорциональна его длине волны. Комплексы переходных металлов могут поглощать свет в видимой области спектра. Если образец поглощает свет всех длин волн, лучи от него не отражаются, и такой предмет кажется нам черным. Если же образец вообще не поглощает света, мы его воспринимаем как белый или бесцветный. Как мы видим из условия, замена воды на хлорид-ион во внутренней координационной сфере иона Cr^{3+} приводит к уменьшению энергии расщепления и к смещению длины волны поглощения в длинноволновую область (фиолетовый – голубовато-зеленый – сине-зеленый). Комплекс **G** должен быть желтого цвета (желто-зеленого, желто-оранжевого).

3.7. За расчет энергии расщепления по 1 б., за связь энергии и цвета 1 б., за цвет **G** и веществ, не поглощающих свет по 1 б.
1*2+1+1 = 4 балла.

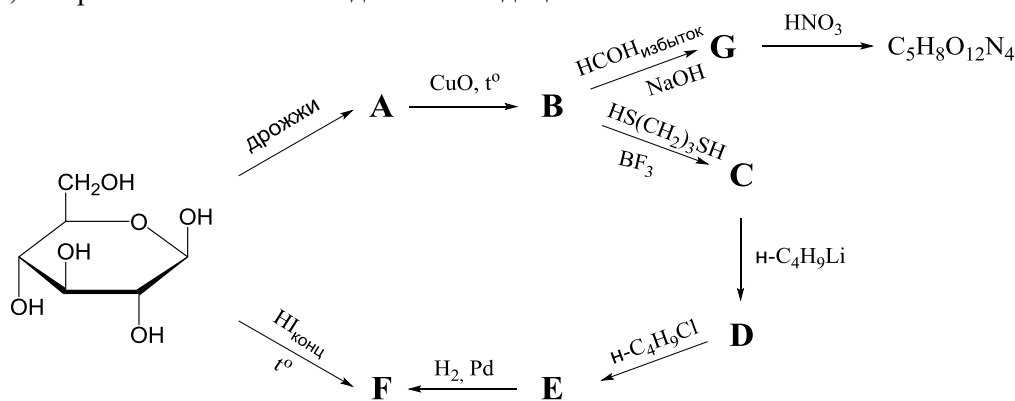
ВСЕГО

51 балл

Задание 4.

Вашему вниманию представлена схема превращений, в результате которых образуется вещество $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_{12}\text{N}_4$. Это химически стойкое белое кристаллическое вещество, впервые полученное в Германии в конце XIX века. Обладает мощными взрывчатыми свойствами, очень чувствительно к детонации. По данным элементного анализа вещество **D** содержит 42,89% углерода, 6,43% водорода, 45,75% серы и 4,93% лития.

Известно, что в процессе получения вещества **G** образуется еще один важный органический продукт, который находит широкое применение в качестве антибактериального и консервирующего агента. Этот продукт в основном используется для обработки сена и силоса при заготовке кормов для животных. Помимо этого, он применяется в пчеловодстве и в медицине.



4.1. Произведите вычисления, необходимые для установления молекулярной формулы вещества **D**.

4.1. Найдем соотношение элементов в молекулярной формуле вещества **D**. $\nu(\text{C}) : \nu(\text{H}) : \nu(\text{S}) : \nu(\text{Li}) = 42,89/12 : 6,43/1 : 45,75/32 : 4,93/6,94 = 3,57 : 6,43 : 1,43 : 0,71 = 5 : 9 : 2 : 1$. Молекулярная формула вещества **D** – $\text{C}_5\text{H}_9\text{S}_2\text{Li}$.

4.1. За расчет молекулярной формулы 2 б.

2 балла.

4.2. Изобразите структурные формулы веществ **A–G** и других органических соединений, образующихся на каждой стадии превращений. Назовите все эти вещества.

4.2. Структурные формулы и названия веществ (могут быть просто в уравнениях):

A	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Этанол	F	C_6H_{14}	гексан
B		Этаналь	G		2,2-бис(гидроксиметил)-пропандиол-1,3 или пентаэритрит
C		2-метил-1,3-дитиан	C		пентаэритрита тетранитрат или тетранитропентаэритрит
D		(2-метил-1,3-дитиан-2-ил)литий			Пропандитиол-1,3

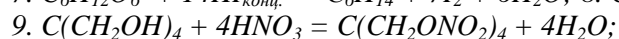
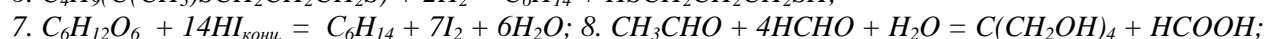
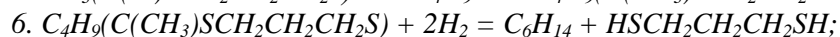
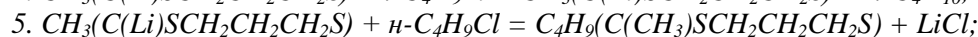
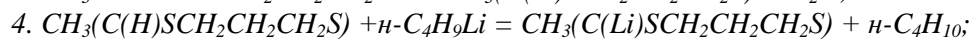
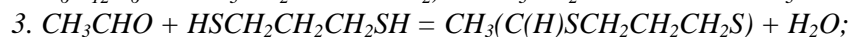
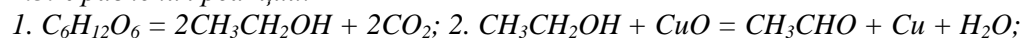
Е		2-бутил-2-метил-1,3-дитиан		Формиат натрия
---	--	----------------------------	--	----------------

4.2. За структурные формулы по 1 б., за названия по 1 б.

$1 \cdot 10 + 1 \cdot 10 = 20$ баллов.

4.3. Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить эти превращения.

4.3. Уравнения реакций:



4.4. За уравнения реакций по 1 б. (неверные или нет коэффициентов -0,5 б., нет одного продукта 0 б.)

$1 \cdot 9 = 9$ баллов.

ВСЕГО

31 балл

Задание 5. «Емкости на складе».

При инвентаризации склада химических реактивов были обнаружены 7 больших немаркированных емкостей. Рабочая документация позволила установить, что в емкостях находятся водные растворы следующих органических веществ: «Метилэтилкетон», «Глюкоза», «Диметилкарбинол», «п-Крезол», «Щавелевая кислота», «Этиленгликоль», а также водно-спиртовой раствор вещества «3,3-бис(4-гидроксифенил)фталид».

5.1. Изобразите структурные формулы веществ, растворы которых были обнаружены на складе.

5.1. Структурные формулы:		- 3,3-бис(4-гидрокси-фенил)фталид (фенолфталеин)	Метилэтилкетон - $CH_3CH_2COCH_3$, глюкоза - $CHO-(CHOH)_4-CH_2OH$, диметилкарбинол - $(CH_3)_2CHOH$, п-крезол - $CH_3-C_6H_4-OH$ (1,4-изомер), щавелевая кислота - $HOOC-COOH$, этиленгликоль - $HOCH_2-CH_2OH$.
---------------------------	--	--	--

5.1. За структурные формулы по 1 б.

$1 \cdot 7 = 7$ баллов

В Вашем распоряжении имеются следующие реактивы и оборудование: водные растворы NaOH, FeCl₃, CuSO₄, I₂ (в р-ре KI), медная проволока, спиртовка, спички, штатив с пробирками.

5.2. Исходя из этих реактивов и оборудования, предложите план (последовательность действий) качественного анализа, который позволит Вам однозначно идентифицировать содержимое каждой из емкостей. Устанавливать состав раствора по запаху нельзя, необходимо использовать качественные реакции.

Рекомендация: предлагаем Вам в качестве вспомогательного инструмента при решении задачи использовать таблицу, строки и столбцы которой отражают определяемые вещества и используемые Вами реагенты, а ячейки содержат информацию об отсутствии или наличии реакции и ее характерных признаках:

	Реагент 1	Реагент 2
Определяемое вещество 1				
Определяемое вещество 2				
...				

5.3. Напишите уравнения реакций, которые Вам необходимо провести, чтобы идентифицировать растворы, находящиеся в этих емкостях, и укажите аналитические эффекты, наблюдаемые в этих реакциях (выделение газа, изменение цвета, образование/растворение осадка и т.д.).

5.2-5.3. Оптимизация плана определения соединений, находящихся в емкостях на складе.

1. Для определения всех веществ потребуется приготовление дополнительных реактивов.

1.1. Добавим небольшой избыток раствора щелочи к раствору CuSO₄:

(1) $CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$ – выпадает объемный аморфный осадок синего цвета.

1.2. Нагреем медную проволоку в пламени спиртовки:

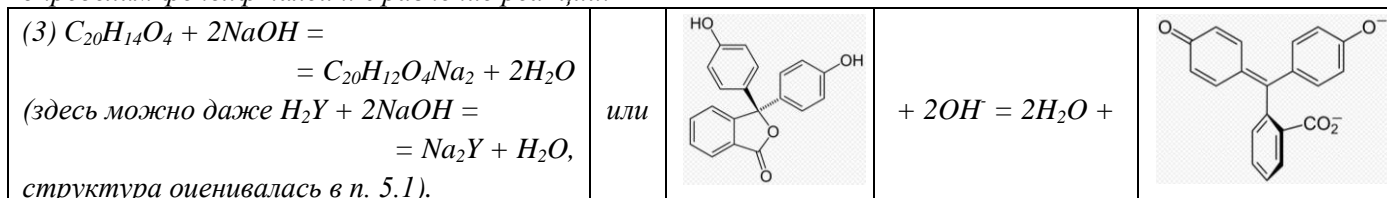
(2) $Cu + O_2 \xrightarrow{t} 2CuO$ – медная проволока чернеет, образуется черный налет оксида меди(II).

Таблица (эффекты, наблюдаемые при взаимодействии растворов с реактивами):

	NaOH	FeCl ₃	CuSO ₄	Cu(OH) ₂ , NaOH	CuO, t, °C	I ₂ (в р-ре KI) + NaOH
	1	2	3	4	5	6
3,3-бис(4-гидроксифенил)-фталид в водно-спиртовом растворе	малиновая окраска	фиолетовое окрашивание	—	—	черный налет становится розовым (реакция со спиртом)	желтый осадок CHI ₃ (реакция со спиртом)
«Метилэтилкетон»	—	—	—	—	—	желтый осадок CHI ₃
«Глюкоза»	—	—	—	1. синий р-р 2. красный осадок при t, °C	черный налет становится розовым	обесцвечивание раствора
«Диметилкарбинол»	—	—	—	—	черный налет становится розовым	желтый осадок CHI ₃
«п-Крезол»	—	синее (фиолетовое окрашивание)	—	—	—	—
«Щавелевая кислота»	—	—	бирюзовый осадок	исходный синий осадок превращается в бирюзовый	—	—
«Этиленгликоль»	—	—	—	синий р-р	черный налет становится розовым	—

2. В чистые пробирки берем пробу раствора из очередной емкости.

2.1. Первый шаг: к пробам анализируемых соединений добавим раствор NaOH. По малиновой окраске определим фенолфталеин. Уравнение реакции:



В остальных случаях действие раствора NaOH видимого эффекта не дает. Ни включение реакций без эффекта в план анализа, ни уравнения этих реакций не оцениваются.

Идентификация фенолфталеина (3,3-бис(4-гидроксифенил)фталид).

2.2. Второй шаг: к пробам оставшихся соединений добавим FeCl₃. По синей (фиолетовой) окраске определим п-крезол. Ни один из других определяемых растворов такого окрашивания не дает.

(4) $3n\text{-}CH_3C_6H_4OH + FeCl_3 = (n\text{-}CH_3C_6H_4O)_3Fe + 3HCl$.

Идентификация п-крезола.

2.3. Третий шаг: к пробам оставшихся соединений добавим CuSO₄. По образованию осадка определим щавелевую кислоту. Цвет осадка бирюзовый (принимаются варианты бело-синий, зелено-голубой). Другие соединения в реакцию с раствором CuSO₄ не вступают.

(5) $CuSO_4 + H_2C_2O_4 = CuC_2O_4 \downarrow + H_2SO_4$. **Идентификация щавелевой кислоты.**

2.4. Четвертый шаг: к пробам оставшихся соединений добавим приготовленный реактив Cu(OH)₂ в щелочной среде. По растворению синего осадка гидроксида меди(II) и образованию (темно-)синих прозрачных растворов в двух пробирках достоверно определим этиленгликоль и глюкозу (качественная реакция на многоатомные спирты). Другие оставшиеся соединения в реакцию с Cu(OH)₂ в растворе NaOH не вступают.

(6) $Cu(OH)_2 + 2HOCH_2CH_2OH + 2NaOH = Na_2[Cu(OCH_2CH_2O)_2] + 4H_2O$.

или $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} = [\text{Cu}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2] + 2\text{H}_2\text{O}$.

(7) $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{CHO}-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH} (\text{H}_2\text{L}) + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{CuL}_2] + 4\text{H}_2\text{O}$.

или $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{CHO}-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH} (\text{H}_2\text{L}) = [\text{Cu}(\text{HL})_2] + 2\text{H}_2\text{O}$.

Чтобы обеспечить надежную идентификацию соединений пробирки с образовавшимися (темно-)синими растворами нагреем на спиртовке. В пробирке с этиленгликолем видимых изменений нет.

Идентификация этиленгликоля.

В пробирке с глюкозой при нагревании происходит восстановление $\text{Cu}(\text{II})$ с превращением синего осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в желтый осадок CuOH , далее переходящий в красный осадок Cu_2O .

(8) $2\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{CHO}-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH} + \text{NaOH} = \text{Cu}_2\text{O} \downarrow + 3\text{H}_2\text{O} + \text{COONa}-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$.

Идентификация глюкозы.

2.5. Пятый шаг. Метилэтилкетон от диметилкарбинола (пропанола-2) отличим по реакции с CuO . Нагреем почерневшую медную проволоку и внесем в пробирки с оставшимися двумя растворами.

(9) $\text{CuO} + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH} \xrightarrow{t} \text{Cu} + (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ – черный цвет налета становится розовым.

принимается также уравнение вида $2\text{CuO} + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH} \xrightarrow{t} \text{Cu}_2\text{O} + (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$.

В пробирке с метилэтилкетонном видимых изменений нет.

Идентификация диметилкарбинола (пропанола-2).

Метилэтилкетон может быть определен методом исключения. **Идентификация метилэтилкетона.**

Примечание: Как можно заметить, задача может быть успешно решена и без использования реагента б: I_2 (в р-ре KI) + NaOH (метилэтилкетон определен методом исключения). Тем не менее, есть и другие варианты определения веществ в емкостях, требующие проведения большего числа качественных реакций (менее оптимальные).

3. Отметим, какие еще реакции могут быть использованы для решения поставленной задачи.

3.1. Проба с реактивом $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в щелочной среде. В пробирке со щавелевой кислотой аморфный синий осадок уменьшается в объеме и переходит в бирюзовый (принимаются варианты бело-синий, зелено-голубой).

(10) $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{CuC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ – один осадок переходит в другой (меняет цвет).

3.2. Отношение к действию CuO при нагревании.

С учетом способа осуществления реакции (избыток субстрата) и для обеспечения единства подхода к оцениванию рекомендуется считать верным окисление одной любой спиртовой группы в составе многоатомного спирта, образование Cu_2O вместо Cu также считать верным.

(11) окисление этиленгликоля: $\text{CuO} + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{t} \text{Cu} + \text{HOCH}_2\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$,

(12) окисление глюкозы, например: $\text{CuO} + \text{CHO}-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{t} \text{Cu} + \text{CHO}-(\text{CHOH})_4-\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$.

(13) окисление этанола (растворитель фенолфталеина): $\text{CuO} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{t} \text{Cu} + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$.

Визуальные эффекты во всех четырех случаях (9, 11, 12, 13) – черный налет исчезает, окраска становится розовой, полагаем идентичными и неразличимыми, поэтому анализируемый образец для идентификации должен быть подвергнут дополнительным испытаниям.

3.3. Отношение к действию I_2 и NaOH . Глюкоза при действии иода в щелочи окисляется в соль глюконовой кислоты, иодная вода при этом обесцвечивается, но образования осадка не происходит. Метилэтилкетон, пропанол-2 и этанол (растворитель в растворе фенолфталеина) дают галоформную реакцию с иодом в щелочной среде. Признаком реакции является желтый осадок иодоформа.

(14) $\text{CHO}-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH} + \text{I}_2 + 3\text{NaOH} = \text{COONa}-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{NaI} + 2\text{H}_2\text{O}$.

(15) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3 + 3\text{I}_2 + 4\text{NaOH} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa} + \text{CHI}_3 \downarrow + 3\text{NaI} + 3\text{H}_2\text{O}$.

(16) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 + 4\text{I}_2 + 6\text{NaOH} = \text{CH}_3\text{COONa} + \text{CHI}_3 \downarrow + 5\text{NaI} + 5\text{H}_2\text{O}$.

(17) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 4\text{I}_2 + 6\text{NaOH} = \text{HCOONa} + \text{CHI}_3 \downarrow + 5\text{NaI} + 5\text{H}_2\text{O}$.

Посредством иода по реакции (14) можно отличить глюкозу от остальных веществ, а по реакциям (15), (16) и (17) возможно разделить анализируемые вещества на две группы и отличить растворы фенолфталеина в этаноле, пропанола-2 и метилэтилкетона от растворов п-крезола, щавелевой кислоты и этиленгликоля.

5.2. За оптимальную последовательность действий по 1 б. за каждое определяемое вещество. Если план по этому веществу не оптимальный, но позволяет определить это вещество, то 0,5 б. за план по этому веществу. $1*7 = 7$ баллов

5.3. За уравнения реакций 1 и 2 (дополнительные реактивы) по 1 б. За набор уравнений реакций, позволяющих определить конкретное вещество, в сумме 1 б. За признаки всех этих реакций для одного вещества в сумме 1 б. Если вещество определяется посредством трех реакций, то ставится 1 б. в сумме за все три реакции и 1 б. в сумме за признаки всех трех реакций. Если вещество определено методом исключения (и это верное определение, а не ошибочное), то за это определение также ставится $1+1 = 2$ балла, несмотря на то, что формально отсутствуют уравнения реакций и их признаки $1*2+(1+1)*7 = 16$ баллов

5.4. По какой причине водный и спиртовый растворы иода обычно готовят не в чистых растворителях, а в растворе KI? Поясните свой ответ уравнениями реакций.

5.4. Иод плохо растворим в полярных растворителях, но его растворимость многократно возрастает в растворе KI за счет образования полииодид-ионов: $nI_2 + KI = KI_{2n+1}$ (для полного балла достаточно KI₃). На окислительные свойства иода его перевод в форму полииодид-ионов практически не влияет, и именно такие растворы называют «иодной водой» или «спиртовым раствором иода», соответственно.

5.4. За указание на низкую растворимость иода в этих растворителях 0,5 б., за указание на то, что в растворе KI растворимость значительно больше 0,5 б., за уравнение реакции 1 б. $0,5*2+1 = 2$ балла.

ВСЕГО

32 балла

ИТОГО

171 балл