

Химия 11 класс

1. К 500 мл раствора уксусной кислоты с концентрацией 1 % ($\rho = 1,000 \text{ г/см}^3$) добавили 600 мл воды. $K_{\text{ионизации}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$. Как изменилось значение pH раствора?

ОТВЕТ: Молярная концентрация $C = 10 \cdot 1 \cdot 1 / 60 = 0,167 \text{ моль/л}$. $\text{pH} = 0,5 \cdot \text{pK} - 0,5 \cdot \lg C = 0,5 \cdot 4,76 - 0,5 \cdot \lg 0,167 = 2,77$. После разбавления $C = 0,167 \cdot 500 / 1100 = 0,0759 \text{ моль/л}$. $\text{pH} = 0,5 \cdot 4,76 - 0,5 \cdot \lg 0,0759 = 2,94$. pH увеличилось на 0,17 единиц.

(5 баллов)

2. Допишите продукты реакции по исходным веществам:



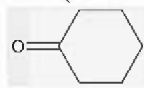
Ответ: $5 \text{KN}_3 + \text{KNO}_3 = 8 \text{N}_2 + 3 \text{K}_2\text{O}$

(5 баллов)

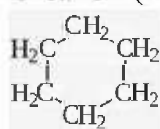
3. Соединение А, являющееся насыщенным углеводородом, подвергли каталитическому окислению. При этом получено 2 продукта: вторичный спирт В и кетон С. Кетон С в присутствии катализатора окислили азотной кислотой. Получилось единственное соединение D с общей формулой $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$. Вещество D нагрели с ацетангидридом, при этом получился кетон Е, углекислый газ и вода. Кетоны С и Е являются гомологами, отличаются на один атом углерода. Приведите структурные формулы и названия соединений А, В, С, D, Е.

ОТВЕТ: Ациклические кетоны при окислении дают смесь карбоновых кислот, следовательно кетон С – циклический, при окислении его получается дикарбоновая кислота D – адипиновая (гександиовая) кислота (2 балла) $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ (2 балла).

Значит кетон С – циклогексанон (2 балла)

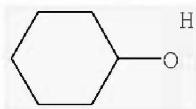


(2 балла). Тогда углеводород А –

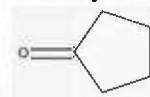


циклогексан (2 балла)

(2 балла), а спирт В – циклогексанол (2 балла)



(2 балла). После декарбоксилирования адипиновой кислоты получается



кетон с меньшим числом углеродных атомов Е – цикlopentanон (2 балла) (2 балла).

(20 баллов)

4. Висмут, Bi, — особенно интересный элемент. Он находится в VA подгруппе под двумя ядовитыми элементами: мышьяком и сурьмой, а в 6-м периоде сразу после токсичных ртути, таллия и свинца, и перед опасными радиоактивными элементами периодической таблицы. Тем не менее сам металлический висмут безопасен и использовался, например, как альтернатива свинцу в рыболовных грузилах или охотничьей дроби.

При растворении металлического висмута в расплавленном хлориде висмута(III) образуется новое соединение (Z), содержащее 83,48% висмута по массе. При

рентгеноструктурном анализе **Z** обнаружено, что относительная формульная масса элементарной ячейки равна 6008,12 а.е.м.

– Рассчитайте эмпирическую формулу соединения **Z**. Рассчитайте полную формулу элементарной ячейки.

Исследование структуры кристалла с помощью рентгеновских лучей показывает, что все атомы хлора находятся в подструктурах с формулой $[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^l$ или $[\text{BiCl}_5]^m$, где l и m — заряды этих фрагментов. Атомы висмута, не входящие в состав двух хлорсодержащих ионов, находятся в составе двух идентичных катионов $[\text{Bi}_p]^{n+}$.

– Предполагая, что каждый атом Bi имеет степень окисления +3, а каждый атом хлора –1, рассчитайте значения зарядов l и m .

– Учитывая полную формулу соединений, содержащихся в элементарной ячейке, запишите формулу соединения **Z** в виде $(\text{Bi}_p)_2(\text{Bi}_2\text{Cl}_8)_q(\text{BiCl}_5)_r$.

– Какова формула иона $[\text{Bi}_p]^{n+}$, включая заряд?

– Запишите уравнение реакции, протекающей при растворении металлического висмута в расплавленном хлориде висмута(III) с образованием соединения **Z**.

Если добавлять к раствору хлорида висмута(III) иодид калия, вначале выпадает осадок, а затем раствор вновь становится гомогенным.

– Напишите уравнения взаимодействия хлорида висмута(III) с иодидом калия.

ОТВЕТ: соединение **Z** имеет формулу Bi_xCl_y , массовая доля хлора $\omega(\text{Cl}) = 100\% - 83,48\% = 16,52\%$; $x : y = (83,48 / 208,98) : (16,52 / 35,45) = 0,3946 : 0,4660 = 1 : 1,1666 = 6 : 7$. Эмпирическая формула: Bi_6Cl_7 (**4 балла**, без расчетов – 1 балл). Масса формульной единицы $M_r(\text{Bi}_6\text{Cl}_7) = (6 \cdot 208,98) + (7 \cdot 35,45) = 1502,03$ (а.е.м.), число формульных единиц в ячейке $N = 6008,12 / 1502,03 = 4$. Полная формула элементарной ячейки $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{28}$ (**1 балл**). Заряд частицы равен сумме степеней окисления всех атомов, входящих в неё: $[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^l \quad l = (2 \cdot 3) - (8 \cdot 1) = -2$ (**1 балл**); $[\text{BiCl}_5]^m \quad m = 3 - (5 \cdot 1) = -2$ (**1 балл**). Так как общее число атомов хлора 28 и он находится только в частицах $[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ и $[\text{BiCl}_5]^{2-}$, то единственное сочетание целых индексов, которое может его дать: $q = 1, r = 4$ (**2 балла**). Суммарное количество атома висмута в анионах – 6, значит в катионах содержится 18, тогда $p = 9$ (**1 балл**). Полная формула соединения **Z** – $(\text{Bi}_9)_2(\text{Bi}_2\text{Cl}_8)(\text{BiCl}_5)_4$. Суммарный отрицательный заряд анионов: $-2 + (-2 \cdot 4) = -10$, заряд каждого из катионов $+n = +5$ (**1 балл**). Уравнение реакции с образованием **Z**: $28 \text{ BiCl}_3 + 44 \text{ Bi} = 3 \text{ Bi}_{24}\text{Cl}_{28}$ (**3 балла**). Допускается запись $7 \text{ BiCl}_3 + 11 \text{ Bi} = 3 \text{ Bi}_6\text{Cl}_7$. Уравнения взаимодействия хлорида висмута(III) с иодидом калия: $\text{BiCl}_3 + 3 \text{ KI} = \text{BiI}_3\downarrow + 3 \text{ KCl}$; $\text{BiI}_3 + \text{KI} = \text{K}[\text{BiI}_4]$ (по 3 балла, всего **6 баллов**).

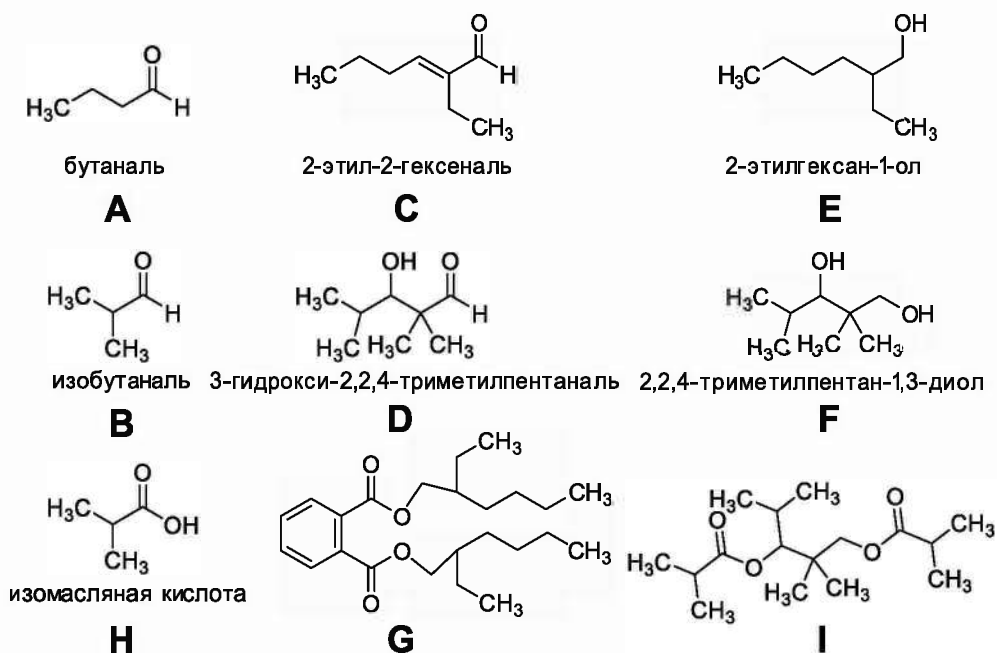
(**20 баллов**)

5. Изделия из пластика окружают нас повсеместно. Однако зачастую свойства чистого полимера не соответствуют потребительским требованиям, особенно в плане гибкости и эластичности, тогда в них добавляют вспомогательные вещества, так называемые пластификаторы. На схеме ниже представлен синтез двух популярных пластификаторов **G** и **I**. Исходная реакционная смесь представляет собой газ с относительной плотностью по воздуху равной 0,828. Полное сжигание 200 мл (при н.у.) этого газа дало 0,524 г CO_2 и 0,214 г H_2O . Изомерные соединения **A** и **B** получают в смеси, при этом побочных продуктов не образуется. Полученные соединения разделяют и каждое обрабатывают

раствором гидроксида натрия, а затем гидрируют на никелевом катализаторе, получая ключевые интермедиаты для синтеза пластификаторов – соединение **E** ($\omega_{\text{C}} = 73,85 \%$, $\omega_{\text{H}} = 13,85 \%$) и соединение **F** ($\omega_{\text{C}} = 65,75 \%$, $\omega_{\text{H}} = 12,33 \%$). Конечные продукты **G** ($\omega_{\text{C}} = 74,6 \%$, $\omega_{\text{H}} = 8,81 \%$) и **I** ($\omega_{\text{C}} = 67,1 \%$, $\omega_{\text{H}} = 10,49 \%$) могут быть получены с использованием одного и того же катализатора.

- Приведите состав исходного газа, ответ подтвердите расчетами.
- Приведите структурные формулы соединений **A–I**.
- Какой катализатор можно использовать для получения **G** и **I**?

ОТВЕТ: Рассчитаем среднюю молярную массу исходного газа $M_{\text{ср}} = D_{\text{возд}} \cdot M_{\text{возд}} = 0,828 \cdot 29 = 24$ (г/моль) (1 балл). По продуктам сжигания рассчитаем полный состав этого газа (он же будет соответствовать составу изомеров **A** и **B**, так как сказано, что побочных продуктов нет). Масса исходной смеси $m = v \cdot M = V / V_{\text{м}} \cdot M = 0,2 / 22,4 \cdot 24 = 0,214$ (г). Рассчитаем массовые доли элементов. Содержание углерода: $0,524 / 44 = 11,9 \cdot 10^{-3}$ (моль), $m(\text{C}) = 0,143$ г; содержание водорода: $2 \cdot 0,214 / 18 = 23,8 \cdot 10^{-3}$ моль $m(\text{H}) = 0,024$ г; остальные элементы имеют суммарную массу: $0,214 - 0,143 - 0,024 = 0,047$ (г). В расчете на 1 атом углерода это дает молярную массу $M = 0,047 / 11,9 \cdot 10^{-3} = 4$ (г/моль). Гелий не образует химических соединений, поэтому надо домножить на какой-то коэффициент, из логичных элементов, способных давать газообразные соединения, получается кислород. Формула **A** и **B** и полный состав исходного газа – $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (2,5 балла). Средняя молярная масса меньше общей в три раза, значит смесь состоит из трех молекул. Катализ карбонилем кобальта подсказывает, что один из них – угарный газ, оставшиеся атомы логично разбить на пропилен и водород. Исходная смесь: $\text{CH}_3\text{--CH=CH}_2$, CO , H_2 (2 балла). Формулы соединений **A–I** (каждая по 1,5 балла, всего 13,5 баллов):

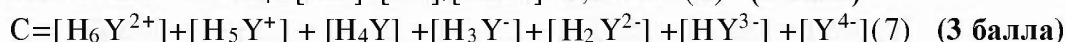
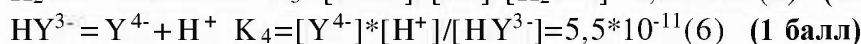
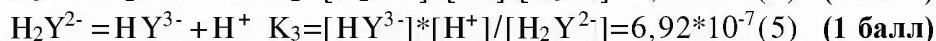
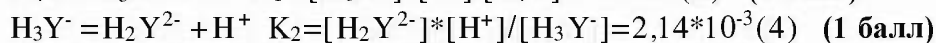
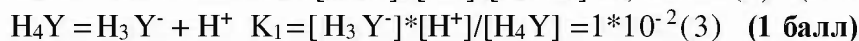
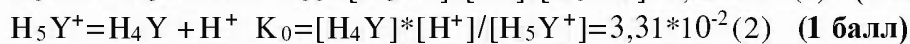


Для получения **G** и **I** можно использовать любую сильную протонную кислоту, не проявляющую сильных окислительных свойств, например, H_2SO_4 (1 балл).

(20 баллов)

6. Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУК) имеет формулу $\text{H}_4\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2$. Соли ЭДТУК образуют устойчивые комплексные соединения со многими металлами в соотношении 1:1. На основании этого факта предложите не менее 5 способов практического применения ЭДТУК и ее солей. Для удобства записи уравнений реакций с участием ЭДТУК кислотный остаток сокращают до Y^{4-} , формула ЭДТУК получается H_4Y . Молекула ЭДТУК может как депротонироваться по 4 ступеням, так и протонироваться по 2 атомам азота, образуя катионы H_5Y^+ и H_6Y^{2+} . Константы кислотной ионизации катиона H_6Y^{2+} составляют: $K_{00} = 1,55 \cdot 10^{-1}$; $K_0 = 3,31 \cdot 10^{-2}$; $K_1 = 1,00 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 2,14 \cdot 10^{-3}$; $K_3 = 6,92 \cdot 10^{-7}$; $K_4 = 5,50 \cdot 10^{-11}$. Для водного раствора ЭДТУК ($C = 0,1$ моль/дм³; $\text{pH}(\text{раствора}) = 3,00$) рассчитайте равновесные концентрации всех частиц, содержащих кислотный остаток ЭДТУК.

ОТВЕТ: Применения: 1. Комплексонометрическое титрование; 2. Устранение жесткости воды; 3. Маскирование ионов металлов; 4. Выведение из организма ионов токсичных металлов; 5. Очистка почв, загрязненных тяжелыми металлами; 6. Извлечение и очистка редкоземельных металлов; 7. Растворение отложений солей металлов на поверхности деталей и т.п., каждый пример – 1 балл, сумма до 5 баллов.



Из уравнений (1) – (6) выражаем равновесные концентрации всех частиц через $[\text{H}_6\text{Y}^{2+}]$ и подставляем в уравнение (7);

$$C = [\text{H}_6\text{Y}^{2+}] + K_{00}[\text{H}_6\text{Y}^{2+}]/[\text{H}^+] + K_{00}K_0[\text{H}_6\text{Y}^{2+}]/[\text{H}^+]^2 + K_{00}K_0K_1[\text{H}_6\text{Y}^{2+}]/[\text{H}^+]^3 + K_{00}K_0K_1K_2[\text{H}_6\text{Y}^{2+}]/[\text{H}^+]^4 + K_{00}K_0K_1K_2K_3[\text{H}_6\text{Y}^{2+}]/[\text{H}^+]^5 + K_{00}K_0K_1K_2K_3K_4[\text{H}_6\text{Y}^{2+}]/[\text{H}^+]^6 (8) \quad (1 \text{ балл})$$

Из уравнения (8) выражаем $[\text{H}_6\text{Y}^{2+}]$

$$[\text{H}_6\text{Y}^{2+}] = C * [\text{H}^+]^6 / ([\text{H}^+]^6 + K_{00}[\text{H}^+]^5 + K_{00}K_0[\text{H}^+]^4 + K_{00}K_0K_1[\text{H}^+]^3 + K_{00}K_0K_1K_2[\text{H}^+]^2 + K_{00}K_0K_1K_2K_3[\text{H}^+] + K_{00}K_0K_1K_2K_3K_4) (9) \quad (1 \text{ балл})$$

$\text{pH} = 3$, следовательно $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{H}^+]^6 = 1 \cdot 10^{-18}$; $K_{00}[\text{H}^+]^5 = 1,55 \cdot 10^{-16}$; $K_{00}K_0[\text{H}^+]^4 = 5,13 \cdot 10^{-15}$; $K_{00}K_0K_1[\text{H}^+]^3 = 5,13 \cdot 10^{-14}$; $K_{00}K_0K_1K_2[\text{H}^+]^2 = 1,1 \cdot 10^{-13}$; $K_{00}K_0K_1K_2K_3[\text{H}^+] = 7,6 \cdot 10^{-17}$; $K_{00}K_0K_1K_2K_3K_4 = 4,18 \cdot 10^{-24}$

$$[\text{H}^+]^6 + K_{00}[\text{H}^+]^5 + K_{00}K_0[\text{H}^+]^4 + K_{00}K_0K_1[\text{H}^+]^3 + K_{00}K_0K_1K_2[\text{H}^+]^2 + K_{00}K_0K_1K_2K_3[\text{H}^+] + K_{00}K_0K_1K_2K_3K_4 = 1,66 \cdot 10^{-13}$$

$$[\text{H}_6\text{Y}^{2+}] = 0,1 \cdot 1 \cdot 10^{-18} / 1,66 \cdot 10^{-13} = 6,02 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} \quad (2 \text{ балла})$$

Выразив из уравнений (1) – (6) равновесные концентрации всех частиц через $[\text{H}_5\text{Y}^+]$, подставив в уравнение (7) и выразив $[\text{H}_5\text{Y}^+]$, получим

$$[\text{H}_5\text{Y}^+] = C * K_{00}[\text{H}^+]^5 / ([\text{H}^+]^6 + K_{00}[\text{H}^+]^5 + K_{00}K_0[\text{H}^+]^4 + K_{00}K_0K_1[\text{H}^+]^3 + K_{00}K_0K_1K_2[\text{H}^+]^2 + K_{00}K_0K_1K_2K_3[\text{H}^+] + K_{00}K_0K_1K_2K_3K_4) = 0,1 \cdot 1,55 \cdot 10^{-16} / 1,66 \cdot 10^{-13} = 9,69 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \quad (2 \text{ балла})$$

$$\text{Аналогично } [\text{H}_4\text{Y}] = C * K_{00}K_0[\text{H}^+]^4 / ([\text{H}^+]^6 + K_{00}[\text{H}^+]^5 + K_{00}K_0[\text{H}^+]^4 + K_{00}K_0K_1[\text{H}^+]^3 + K_{00}K_0K_1K_2[\text{H}^+]^2 + K_{00}K_0K_1K_2K_3[\text{H}^+] + K_{00}K_0K_1K_2K_3K_4) = 0,1 \cdot 5,13 \cdot 10^{-15} / 1,66 \cdot 10^{-13} = 3,09 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \quad (2 \text{ балла})$$

$$[\text{H}_3\text{Y}^-] = C * K_{00}K_0K_1[\text{H}^+]^3 / ([\text{H}^+]^6 + K_{00}[\text{H}^+]^5 + K_{00}K_0[\text{H}^+]^4 + K_{00}K_0K_1[\text{H}^+]^3 + K_{00}K_0K_1K_2[\text{H}^+]^2 + K_{00}K_0K_1K_2K_3[\text{H}^+] + K_{00}K_0K_1K_2K_3K_4) = 0,1 \cdot 5,13 \cdot 10^{-14} / 1,66 \cdot 10^{-13} = 3,09 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} \quad (2 \text{ балла})$$

$$[H_2Y^{2-}] = C * K_{00} * K_0 * K_1 * K_2 * [H^+]^2 / ([H^+]^6 + K_{00} * [H^+]^5 + K_{00} * K_0 * [H^+]^4 + K_{00} * K_0 * K_1 * [H^+]^3 + K_{00} * K_0 * K_1 * K_2 * [H^+]^2 + K_{00} * K_0 * K_1 * K_2 * K_3 * [H^+] + K_{00} * K_0 * K_1 * K_2 * K_3 * K_4) =$$

$$0,1 * 1,1 * 10^{-13} / 1,66 * 10^{-13} = 6,63 * 10^{-2} \text{ моль/л } \textbf{(2 балла)}$$

$$[HY^3-] = C * K_{00} * K_0 * K_1 * K_2 * K_3 * [H^+] / ([H^+]^6 + K_{00} * [H^+]^5 + K_{00} * K_0 * [H^+]^4 + K_{00} * K_0 * K_1 * [H^+]^3 + K_{00} * K_0 * K_1 * K_2 * [H^+]^2 + K_{00} * K_0 * K_1 * K_2 * K_3 * [H^+] + K_{00} * K_0 * K_1 * K_2 * K_3 * K_4) =$$

$$0,1 * 7,6 * 10^{-17} / 1,66 * 10^{-13} = 4,58 * 10^{-5} \text{ моль/л } \textbf{(2 балла)}$$

$$[Y^4-] = C * K_{00} * K_0 * K_1 * K_2 * K_3 * K_4 / ([H^+]^6 + K_{00} * [H^+]^5 + K_{00} * K_0 * [H^+]^4 + K_{00} * K_0 * K_1 * [H^+]^3 + K_{00} * K_0 * K_1 * K_2 * [H^+]^2 + K_{00} * K_0 * K_1 * K_2 * K_3 * [H^+] + K_{00} * K_0 * K_1 * K_2 * K_3 * K_4) =$$

$$0,1 * 4,18 * 10^{-24} / 1,66 * 10^{-13} = 2,52 * 10^{-12} \text{ моль/л } \textbf{(2 балла)}$$

(30 баллов)