

ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ СПбГУ ПО ХИМИИ.
ЗАДАНИЯ ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО ЭТАПА

8 класс

Задача 1. «Элемент Э» (25 баллов).

В 1669 году немецкий алхимик Хенниг Бранд при поисках философского камня случайно открыл новый химический элемент Э.

Навеску простого вещества, образованного элементом Э, массой 1.0 г сожгли в закрытой системе в избытке жёлто-зелёного газа, после охлаждения до комнатной температуры в системе образовались желтоватые кристаллы К. Полученные кристаллы поместили в сосуд объёмом 1 литр и запаяли его под вакуумом. При 20 °С в сосуде установилось давление 0.012 мм рт. ст., при этом плотность газа по воздуху составляет 7.181. Сосуд нагрели до 350 °С, кристаллы исчезли, а плотность газа по воздуху составила 3.5905.

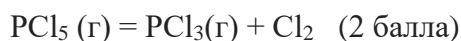
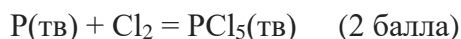
Вопросы:

- 1) Определите элемент Э, приведите его название и укажите, почему он так называется.
- 2) Напишите уравнения протекающих реакций.
- 3) Определите качественный состав газовой смеси и общее давление в сосуде при температуре 350 °С.
- 4) Напишите реакции простого вещества элемента Э при кипячении в концентрированной азотной и концентрированной серной кислоте.
- 5) Что произойдёт, если всыпать кристаллы К в стакан с дистиллированной водой?

Решение.

- 1) Поскольку плотность насыщенного пара по воздуху при 20 °С 7.181, то молекулярная масса газа $7.181 \cdot 29 = 208.25$ г/моль. (1 балл). Жёлто-зеленый газ – хлор (1 балл). В избытке хлора получается высший галогенид (1 балл), для 5 атомов хлора атомная масса элемента Э $= 208.25 - 5 \cdot 35.45 = 31$ – это фосфор (3 балла). Название фосфор – «несущий свет» происходит от того, что белый фосфор светится в темноте за счёт медленного окисления кислородом воздуха (2 балла).

- 2) Уравнения реакций:



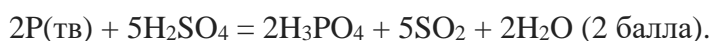
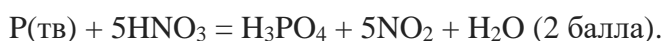
- 3) При 350 °С молекулярная масса газа $3.5905 \cdot 29 = 104.125$ г/моль (1 балл). Уменьшение молекулярной массы связано с диссоциацией пентахлорида фосфора на трихлорид и хлор (1 балл).

Таким образом, качественный состав пара при 350 °С PCl_3 и Cl_2 (1 балл).

Количество пентахлорида фосфора равно количеству взятого фосфора $1/31 = 0.03226$ моль. (1 балл). Общее количество газа при 350 °С вдвое больше и составляет: 0.06452 моль (1 балл), а общее давление в сосуде

$$PV = nRT; P = 0.06452 \cdot 0.082 \cdot (273.15 + 350) = 3.3 \text{ атм. (2 балла).}$$

- 4) Реакции фосфора с концентрированными азотной и серной кислотой:



- 5) Пентахлорид фосфора в избытке воды полностью гидролизуеться:



Задача № 2. «Извести» (25 баллов)

Как известно, термин известь входит в название целого ряда химических веществ. Четыре из этих веществ являются индивидуальными соединениями. С образцами таких известей были проделаны следующие опыты:

А) Навески извести 1 и извести 2 поместили не перемешивая в горизонтально расположенную медную трубку. Через трубку пропустили избыток нагретого до 200 °С фтороводорода. Газ на выходе собрали в контейнер и определили его относительную плотность по неону. Она оказалась ровно в 2 раза больше, чем плотность фтороводорода по аргону. Опыт повторили, взяв теперь навески извести 3 и извести 4. Результаты эксперимента оказались идентичны предыдущему.

Б) Во второй серии эксперимента опыт проводили с такими же навесками тех же веществ, однако пропускали через трубку не фтороводород, а углекислый газ, нагретый до 200 °С. В первом случае относительная плотность газа по азоту осталась неизменной, а во втором уменьшилась.

1. О каких известях идет речь в задаче? Приведите тривиальные названия и химические формулы этих веществ. Предложите хотя бы одну известь, состоящую из нескольких веществ.

2. Определите состав смесей извести 1 – известь 2 и известь 3 – известь 4. В каких массовых соотношениях были взяты эти вещества?

Решение:

1. К индивидуальным веществам относятся:

Известь – CaCO_3 ,

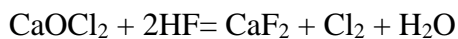
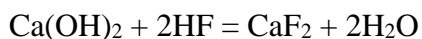
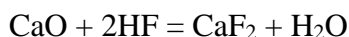
Негашеная известь – CaO

Гашеная известь – Ca(OH)_2

Хлорная (белильная) известь – CaOCl_2

Смесью веществ является натронная (натровая) известь – смесь Ca(OH)_2 и NaOH

2. При пропускании хлороводорода будут протекать реакции:

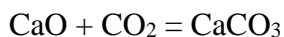
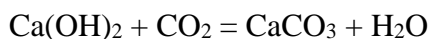


Поскольку средняя молярная масса смеси газов на выходе равна молярной массе фтороводорода, возможны две комбинации веществ:

А) $\text{CaO} + \text{CaCO}_3$ и $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CaOCl}_2$

Б) $\text{CaO} + \text{CaOCl}_2$ и $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CaCO}_3$

При пропускании углекислого газа идут следующие процессы:



Очевидно, что неизменной относительная плотность газа на выходе будет в случае смеси CaO и CaCO_3 . Тогда вторая смесь - Ca(OH)_2 и CaOCl_2 .

Поскольку в первом эксперименте плотность газа не менялась, средняя молярная масса смеси продуктов взаимодействия оксида и карбоната кальция с хлороводородом должна быть равна 20 г/моль. Пусть в реакцию вступило x моль оксида кальция и y моль карбоната кальция. Тогда:

$$(18x + 18y + 44y)/(2x + 2y) = 20$$

Отсюда $x/y = 11$. Умножив количество каждого из веществ на его молярную массу, получаем массовое соотношение: $m(\text{CaO})/m(\text{CaCO}_3) = 6,16$

Для второй смеси веществ получаем:

$$(36x + 18y + 71y)/(2x + 2y) = 20$$

Отсюда $x/y = 12,5$. Умножив количество каждого из веществ на его молярную массу, получаем массовое соотношение: $m(\text{Ca}(\text{OH})_2)/m(\text{CaOCl}_2) = 7,3$.

Оценивание:

1. Знание «известей» - 10 баллов (по 2 балла за каждую «известь»)
2. Выбор составов двух смесей – 7 баллов
3. Расчет массовых долей – по 4 балла = 8 баллов (если определено только мольное соотношение, по 2 балла за каждое = 4 балла)

Итого: 25 баллов

Задача № 3. «Жизненно-важный кальций» (25 баллов)

Одним из жизненно важных элементов является кальций, контроль за содержанием которого в плазме крови является актуальной задачей медицинской диагностики. Среди разработанных методик определения концентрации кальция в плазме крови пациента одной из наиболее надежных является фотометрия пламени. В этом методе образец крови пациента вносят в пламя аналитической горелки, определяют интегральную интенсивность аналитического сигнала (она пропорциональна содержанию аналита) и анализируют ее изменение при введении добавки стандарта.

У двух пациентов взяли по две одинаковые пробы крови объемом по 0,25 мл. После этого к каждой пробе добавили по 9,75 мл воды. К одной из проб крови каждого пациента прибавили по 10,0 мкл раствора CaCl_2 с концентрацией 0,05 моль/л. После компьютерного интегрирования (определения площади) полученных сигналов площади пиков составили: у первого пациента - $32,1 \cdot 10^6$ и $58,6 \cdot 10^6$ усл. ед. соответственно, у второго пациента – $38,5 \cdot 10^6$ и $65,4 \cdot 10^6$ усл. ед. соответственно.

Рассчитайте содержание кальция в плазме крови пациентов (в ммоль/л) и определите, не страдает ли кто-либо из них гиперкальциемией (референсные значения содержания кальция – 2,10 – 2.55 ммоль/л).

Решение.

По условию задачи интенсивность аналитического сигнала пропорциональна содержанию аналита. Тогда для пробы кров первого пациента выполняется соотношение:

$(n(\text{исх.}) + n(\text{добавл.}))/n(\text{исх.}) = 58,6/32,1 = 1,826$, где n – количество вещества кальция

$n(\text{добавл.}) = 0,05 \cdot 10 \cdot 10^{-6} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ ммоль

$n(\text{исх.}) = 6,05 \cdot 10^{-4}$ ммоль

$$C = 6,05 \cdot 10^{-4} / 0,25 = 2,42 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = 2,42 \text{ ммоль/л}$$

Полученная величина лежит в пределах референсных значений.

Для второго пациента

$$(n(\text{исх.}) + n(\text{добавл.})) / n(\text{исх.}) = 65,4/38,5 = 1,700, \text{ где } n - \text{ количество вещества кальция}$$

$$n(\text{добавл.}) = 0,05 \cdot 10 \cdot 10^{-6} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ ммоль}$$

$$n(\text{исх.}) = 7,14 \cdot 10^{-4} \text{ ммоль}$$

$$C = 7,14 \cdot 10^{-4} / 0,25 = 2,86 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = 2,86 \text{ ммоль/л}$$

Полученная величина превышает референсные значения.

Предложения по оцениванию:

1. Расчет концентрации кальция – по 10 баллов

2. Вывод о состоянии здоровья – 5 баллов

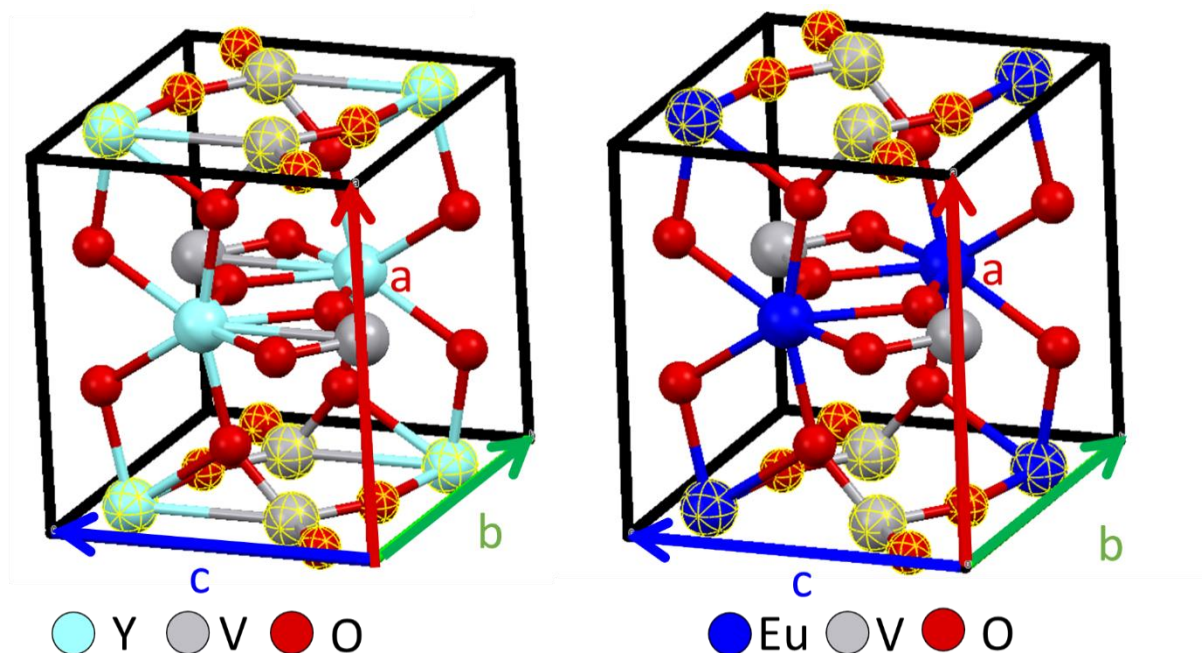
Итого 25 баллов

Задача 4. «Ванадаты редкоземельных элементов» (25 баллов)

Из-за схожести ионных радиусов редкоземельных элементов (РЗЭ), многие соединения редкоземельных ионов, к которым относятся иттрий, скандий, лантан и лантаноиды, способны образовывать твёрдые растворы замещения, в которых один вид ионов в кристаллической решётке частично замещён на другие. Несмотря на относительную схожесть химических свойств, различные ионы проявляют уникальные физические свойства, например, люминесценцию и высокие значения магнитной восприимчивости. Поэтому, вводя в состав материалов различные РЗЭ, можно получать функциональные (в том числе наноразмерные) материалы для применения в медицине (люминесцентные метки и МРТ контрастные вещества) и технике (светящиеся покрытия, защитные знаки денег и документов, плазменные и OLED экраны). Так, например, наночастицы ванадат иттрия с добавкой ионов европия могут применяться как люминесцентные термометры в живой клетке, так как форма спектра люминесценции таких частиц зависит от температуры.

Ванадаты иттрия и европия имеют тетрагональную кристаллическую решётку, элементарные ячейки которых представлены ниже. Элементарная ячейка определяется тремя базовыми векторами (параметры элементарной ячейки a , b и c); два из трёх базовых векторов имеют одинаковую длину, а третий отличается от них. Все три вектора перпендикулярны друг другу. Значения параметров элементарной ячейки для ванадата

иттрия составляют - $a=b=0.7126$ нм, $c=0.6295$ нм, а для ванадата европия - $a=b=0.7237$ нм, $c=0.6368$ нм. Атомы, помеченные жёлтым, лежат на гранях гексаэдра.



- 1) Определите формулы ванадатов иттрия и европия исходя из их структуры и число формульных единиц, приходящихся на элементарную ячейку. Укажите степени окисления всех элементов. Определите координационные числа ионов иттрия и европия, учитывая, что ванадий не образует химическую связь с иттрием и европием.
- 2) Определите плотность ванадатов иттрия и европия в г/см^3 .
- 3) Ванадаты иттрия и европия способны образовывать твёрдые растворы замещения. То есть, ионы европия способны неограниченно замещать ионы иттрия в кристаллической решётке. Для твёрдых растворов замещения выполняется закон Вегарда, одним из следствий из которого является линейная зависимость объёма элементарной ячейки от атомной доли элемента. Рассчитайте объём элементарной ячейки и плотность ванадата иттрия в г/см^3 , в котором 16 процентов ионов иттрия заменено на ионы европия.

Решение:

- 1) В элементарной ячейке ванадата иттрия находятся $2+4(\text{на гранях}) \cdot 0.5 = 4$ атома иттрия, $2+4(\text{на гранях}) \cdot 0.5 = 4$ атома ванадия и $10+8(\text{на гранях}) \cdot 0.5 = 16$ атомов кислорода.

Итого, брутто формула $\text{Y}_4\text{V}_4\text{O}_{16}$ Формула ванадата иттрия YVO_4 . В элементарной ячейке находятся четыре формульных единицы ванадата иттрия.

Аналогично для ванадата европия EuVO_4 . В элементарной ячейке находятся четыре формульных единицы ванадата европия.

Степени окисления: $\text{Y}^{+3}\text{V}^{+5}\text{O}^{-2}_4$ $\text{Eu}^{+3}\text{V}^{+5}\text{O}^{-2}_4$.

Координационное число иттрия и европия определяется числом связей с кислородом. Таким образом, координационные числа иттрия и европия составляют 7.

- 2) Рассчитаем объёмы элементарной ячейки ванадатов иттрия и европия. Объём элементарной ячейки равен произведению параметров элементарной ячейки a , b и c , т.к. фигура, образованная данными векторами, является прямоугольной тетрагональной призмой.

$$V_{\text{я}}(\text{YVO}_4) = a \cdot b \cdot c = 0.7126 \text{ нм} \cdot 0.7126 \text{ нм} \cdot 0.6295 \text{ нм} = 0.3196 \text{ нм}^3 = 3.196 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$$

$$V_{\text{я}}(\text{EuVO}_4) = a \cdot b \cdot c = 0.7237 \text{ нм} \cdot 0.7126 \text{ нм} \cdot 0.6368 \text{ нм} = 0.3335 \text{ нм}^3 = 3.335 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$$

Рассчитаем массу одной элементарной ячейки

$$m_{\text{я}}(\text{YVO}_4) = 4 \cdot M(\text{YVO}_4) / N_A = 4 \cdot 204 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} / 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 1.355 \cdot 10^{-21} \text{ г}$$

$$m_{\text{я}}(\text{EuVO}_4) = 4 \cdot M(\text{EuVO}_4) / N_A = 4 \cdot 267 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} / 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 1.773 \cdot 10^{-21} \text{ г}$$

Рассчитаем плотность:

$$\rho(\text{YVO}_4) = m_{\text{я}}(\text{YVO}_4) / V_{\text{я}}(\text{YVO}_4) = 1.355 \cdot 10^{-21} \text{ г} / 3.196 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3 = \underline{4.240 \text{ г/см}^3}$$

$$\rho(\text{EuVO}_4) = m_{\text{я}}(\text{EuVO}_4) / V_{\text{я}}(\text{EuVO}_4) = 1.773 \cdot 10^{-21} \text{ г} / 3.335 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3 = \underline{5.316 \text{ г/см}^3}$$

- 3) Так как в твёрдых растворах замещения объём элементарной ячейки линейно зависит от атомной доли элемента, то объём элементарной ячейки соединения $\text{Y}_{0.84}\text{Eu}_{0.16}\text{VO}_4$ можно посчитать как:

$$V_{\text{я}}(\text{Y}_{0.84}\text{Eu}_{0.16}\text{VO}_4) = 0.84 \cdot V_{\text{я}}(\text{YVO}_4) + 0.16 \cdot V_{\text{я}}(\text{EuVO}_4) = 0.84 \cdot 0.3196 \text{ нм}^3 + 0.16 \cdot 0.3335 \text{ нм}^3 = 0.3218 \text{ нм}^3 = 3.218 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$$

$$m_{\text{я}}(\text{Y}_{0.84}\text{Eu}_{0.16}\text{VO}_4) = 4 \cdot (0.84 \cdot M(\text{YVO}_4) + 0.16 \cdot M(\text{EuVO}_4)) / N_A = 4 \cdot (0.84 \cdot 204 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} + 0.16 \cdot 267 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}) / 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 1.422 \cdot 10^{-21} \text{ г}$$

$$\rho(\text{Y}_{0.84}\text{Eu}_{0.16}\text{VO}_4) = m_{\text{я}}(\text{Y}_{0.84}\text{Eu}_{0.16}\text{VO}_4) / V_{\text{я}}(\text{Y}_{0.84}\text{Eu}_{0.16}\text{VO}_4) = 1.422 \cdot 10^{-21} \text{ г} / 3.218 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3 = \underline{4.419 \text{ г/см}^3}$$

Критерии оценивания:

- 1) Правильно определены формулы ванадатов иттрия и европия – $2 \cdot 1$ балл = 2 балла

Правильно рассчитано число формульных единиц в элементарных ячейках – $2 \cdot 1$ балл = 2 балла

Правильно определены степени окисления $2 \cdot 1$ балла = 2 балла

Правильно определены координационные числа иттрия и европия 2×1 балл = 2 балла

- 2) Правильно рассчитаны объёмы элементарной ячейки ванадатов иттрия и европия 2×3 балла = 6 баллов

Правильно рассчитаны плотности ванадатов иттрия и европия 2×2 балла = 4 балла

- 3) Правильно рассчитан объём элементарной твёрдого раствора 4 балла

Правильно рассчитана плотность твёрдого раствора 3 балла

Итого 25 баллов

9 класс

Задача 1. «Элемент Э» (25 баллов).

В шестнадцатом веке алхимик Василий Валентин в своём трактате описал способы получения, соединения и реакции элемента Э.

Навеску простого вещества, образованного элементом Э, массой 1.0 г сожгли в закрытой системе в избытке жёлто-зелёного газа, после охлаждения до комнатной температуры в системе образовалась бесцветная жидкость Ж. Полученную жидкость поместили в сосуд объёмом 1 литр и запаляли его под вакуумом. Сосуд нагрели до 90 °С, при этом жидкость исчезла, в сосуде установилось давление 0.1 атм, а плотность газа по воздуху составила 10.31. При нагреве до 250 °С плотность газа по воздуху составила 5.155.

Вопросы:

- 1) Определите элемент Э, приведите его современное название и укажите, как он назывался в трактате Василия Валентина.
- 2) Напишите уравнения протекающих реакций.
- 3) Определите качественный состав газовой смеси и парциальные давления газов в сосуде при температуре 250 °С.
- 4) Напишите реакции простого вещества элемента Э с концентрированной азотной и концентрированной серной кислотой.
- 5) Что произойдёт, если вылить жидкость Ж в стакан с дистиллированной водой?

Решение.

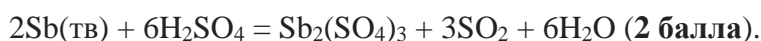
- 1) Поскольку плотность газа по воздуху при 90 °С 10.31, то молекулярная масса газа $10.31 \cdot 29 = 299$ г/моль. (1 балл). Жёлто-зеленый газ – хлор (1 балл). В избытке хлора получается высший галогенид (1 балл), для 5 атомов хлора атомная масса элемента Э $= 299 - 5 \cdot 35.45 = 121.75$ – это сурьма (3 балла), в трактате элемент назывался антимоний (1 балл).
- 2) Уравнения реакций:
$$\text{Sb(тв)} + \text{Cl}_2 = \text{SbCl}_5(\text{ж}) \quad (2 \text{ балла})$$
$$\text{SbCl}_5(\text{г}) = \text{SbCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2 \quad (2 \text{ балла})$$
- 3) При 250 °С молекулярная масса газа $5.155 \cdot 29 = 149.5$ г/моль (1 балл). Уменьшение молекулярной массы связано с диссоциацией пентахлорида на трихлорид и хлор (1 балл).
Таким образом, качественный состав пара SbCl_3 и Cl_2 (1 балл).

Количество пентахлорида сурьмы равно количеству взятой сурьмы $1/121.75 = 0.00821$ моль. (1 балл). Общее количество газа при $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ вдвое больше и составляет: 0.01642 моль (1 балл), а давление

$$PV = nRT; P = 0.01642 \cdot 0.082 \cdot (273.15 + 250) = 0.7 \text{ атм. (1 балл).}$$

Тогда парциальные давления SbCl_3 и Cl_2 составляют 0.35 атм (2 балла).

- 4) Реакции сурьмы с концентрированной азотной и серной кислотой:



- 5) Пентахлорид сурьмы в избытке воды гидролизуется:



Задача № 2. «Извести» (25 баллов)

Как известно, термин известь входит в название целого ряда химических веществ. Четыре из этих веществ являются индивидуальными соединениями. С образцами таких известей были проделаны следующие опыты:

А) Навески извести 1 и извести 2 поместили не перемешивая в горизонтально расположенную медную трубку. Через трубку пропустили избыток нагретого до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ фтороводорода. Газ на выходе собрали в контейнер и определили его относительную плотность по неону. Она оказалась ровно в 2 раза больше, чем плотность фтороводорода по аргону. Опыт повторили, взяв теперь навески извести 3 и извести 4. Результаты эксперимента оказались идентичны предыдущему.

Б) Во второй серии эксперимента опыт проводили с такими же навесками тех же веществ, однако пропускали через трубку не фтороводород, а углекислый газ, нагретый до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. В первом случае относительная плотность газа по азоту осталась неизменной, а во втором уменьшилась.

1. О каких известях идет речь в задаче? Приведите тривиальные названия и химические формулы этих веществ. Предложите хотя бы одну известь, состоящую из нескольких веществ.

2. Определите состав смесей известь 1 – известь 2 и известь 3 – известь 4. В каких массовых соотношениях были взяты эти вещества?

Решение:

1. К индивидуальным веществам относятся:

Известь – CaCO_3 ,

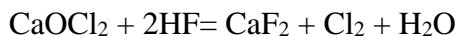
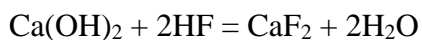
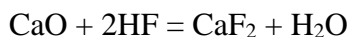
Негашеная известь – CaO

Гашеная известь – Ca(OH)_2

Хлорная (белильная) известь – CaOCl_2

Смесью веществ является натронная (натровая) известь – смесь Ca(OH)_2 и NaOH

2. При пропускании хлороводорода будут протекать реакции:

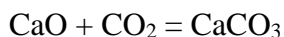
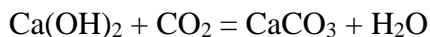


Поскольку средняя молярная масса смеси газов на выходе равна молярной массе фтороводорода, возможны две комбинации веществ:

А) $\text{CaO} + \text{CaCO}_3$ и $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CaOCl}_2$

Б) $\text{CaO} + \text{CaOCl}_2$ и $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CaCO}_3$

При пропускании углекислого газа идут следующие процессы:



Очевидно, что неизменной относительная плотность газа на выходе будет в случае смеси CaO и CaCO_3 . Тогда вторая смесь – Ca(OH)_2 и CaOCl_2 .

Поскольку в первом эксперименте плотность газа не менялась, средняя молярная масса смеси продуктов взаимодействия оксида и карбоната кальция с хлороводородом должна быть равна 20 г/моль. Пусть в реакцию вступило x моль оксида кальция и y моль карбоната кальция. Тогда:

$$(18x + 18y + 44y)/(2x + 2y) = 20$$

Отсюда $x/y = 11$. Умножив количество каждого из веществ на его молярную массу, получаем массовое соотношение: $m(\text{CaO})/m(\text{CaCO}_3) = 6,16$

Для второй смеси веществ получаем:

$$(36x + 18y + 71y)/(2x + 2y) = 20$$

Отсюда $x/y = 12,5$. Умножив количество каждого из веществ на его молярную массу, получаем массовое соотношение: $m(\text{Ca(OH)}_2)/m(\text{CaOCl}_2) = 7,3$.

Предложения по оцениванию:

1. Знание «известей» - 10 баллов (по 2 балла за каждую «известь»)
2. Выбор составов двух смесей – 7 баллов

3. Расчет массовых долей – по 4 балла = 8 баллов (если определено только мольное соотношение, по 2 балла за каждое = 4 балла)

Итого: 25 баллов

Задача № 3. «Минералы» (25 баллов)

Вещества А и В встречаются в природе как в виде достаточно распространенных самостоятельных минералов, так и в виде твердых растворов замещения. С образцом такого твердого раствора был проделан ряд однотипных опытов: его растирали в ступке в порошок, помещали в кварцевую ампулу, прокачивали в токе того или иного газа и определяли относительное уменьшение массы навески. Результаты эксперимента представлены ниже в таблице.

Газ	N ₂	N ₂	H ₂	HCl	HCl + Cl ₂
Температура, °C	150	500	500	500	500
Δm/m*100%	0	51.3	52.2	-12.7	-5.7

1. Определите состав образца.
2. Приведите названия минералов, образуемых веществами А и В.

Решение. Отсутствие потери массы при нагревании в токе азота до 150 градусов позволяет говорить о том, что вещества А и В не являются кристаллогидратами. Потеря массы при нагревании до 500 градусов позволяет предположить, что данные вещества относятся к карбонатам. Тогда потеря массы при данной температуре обусловлена разложением карбоната до оксида. При этом речь идет о карбонате двухвалентного металла – карбонаты одновалентных металлов при нагревании до 500 градусов не разлагаются, а карбонаты трехвалентных металлов в природе отсутствуют. Только один из оксидов восстанавливается в токе водорода – второй оксид, по-видимому, относится к оксидам металлов 2 группы (магний или кальций – карбонаты стронция и бария встречаются гораздо реже). При нагревании в токе хлороводорода образуется дихлорид, а в присутствии хлора один из металлов превращается в летучий три- или тетрахлорид.

Тогда можно составить следующие уравнения:

$$[n_1(M_1+16) + n_2(M_2+16)] / [(n_1(M_1 + 60) + n_2(M_2 + 60))] = 0.487$$

$$[n_1(M_1+ 16) + n_2M_2] / [(n_1(M_1 + 60) + n_2(M_2 + 60))] = 0.478$$

$$[n_1(M_1+ 71) + n_2(M_2 + 71)] / [(n_1(M_1 + 60) + n_2(M_2 + 60))] = 112.7$$

$$n_1(M_1+ 71) / [(n_1(M_1 + 60) + n_2(M_2 + 60))] = 105.7$$

Рассматривая в качестве первого металла магний и кальций, получаем, что система имеет решение при $M1 = 24$ г/моль, $M2 = 56$ г/моль, $n1/n2 = 20$.

Таким образом, искомый образец – твердый раствор карбоната железа в карбонате магния, с содержанием карбоната железа 4.76 мольн. %. Минералы А и В – магнезит (карбонат магния) и сидерит (карбонат железа).

Предложения по оцениванию:

1. «Отбрасывание» кристаллогидрата – 2 балла.
2. Выход на карбонат – 3 балла
3. Выход на двухвалентный металл – 3 балла
4. Обсуждение летучего высшего хлорида – 2 балла
5. Определение металлов – 6 баллов (по 3 балла за металл)
6. Определение состава образца – 5 баллов
7. Название минералов – по 2 балла = 4 балла

Итого 25 баллов

Задача 4. 25 баллов.

Условие задачи:

В закрытых колбах приготовили 5 растворов веществ А, В и С с различными концентрациями $[A]_0$, $[B]_0$, $[C]_0$ (см. таблицу). Спустя 1 час выдерживания при постоянной температуре анализ растворов показал, что концентрации исходных веществ А, В и С несколько уменьшились, а также появились новые неизвестные вещества X, Y и Z:

Начальные концентрации, ммоль/л

	Раствор №1	Раствор №2	Раствор №3	Раствор №4	Раствор №5
$[A]_0$	10	20	20	20	5
$[B]_0$	10	10	20	20	20
$[C]_0$	10	10	10	20	8

Концентрации спустя 1 час, ммоль/л

$[A]$	9.2	18.4	18	18	?
$[B]$	9.7	9.5	19	18.4	?
$[C]$	9.8	9.8	9.6	18.4	?
$[X]$	0.6	1.2	1.2	1.2	?

[Y]	0.2	0.4	0.8	0.8	?
[Z]	0.2	0.2	0.4	1.6	?

На основе имеющихся данных, предположите, какие реакции происходят в системе. Запишите их стехиометрические уравнения, сохраняя буквенные обозначения веществ. Предскажите, чему будут равны концентрации А, В, С, Х, Y и Z спустя 1 час в растворе №5. Для справки:

- Скорость простой гомогенной химической реакции определяется как число элементарных актов реакции, происходящих в единице объёма системы за единицу времени, и может быть измерена в единицах $[\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}]$.
- За счёт протекания реакции концентрация каждого её участника за единицу времени изменяется на величину, равную скорости реакции, помноженной на стехиометрический коэффициент данного участника, взятый со знаком – или +, в зависимости от того, расходуется ли это вещество (реагент) или накапливается (продукт).
- Согласно закону действия масс, скорость простой реакции в разбавленном растворе пропорциональна произведению концентраций её реагентов в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

Решение:

Очевидно, что вещества Х, Y и Z образуются за счёт реакций между А, В и С. Необходимо понять, сколько таких реакций происходит одновременно.

Из данных таблицы видно, что степени превращения веществ А, В и С невелики. Так как, согласно ЗДМ, скорость каждой реакции зависит от концентраций реагентов, можно считать, что за 1 час эти скорости мало меняются и могут быть выражены через начальные концентрации реагентов. Скорости образования веществ Х, Y и Z, по существу, равны приведённым в таблице концентрациям, т.к. они выросли с нуля до этих значений за 1 час (т.е. за единицу времени).

Рассмотрим вещество Х. Видно, что на скорость его образования влияет только концентрация А: при её удвоении (сравнение растворов 1 – 2) Х образуется тоже в 2 раза больше. Увеличение концентраций В и С (сравнение растворов 2 – 3 и 3 – 4) не влияет на скорость его образования. Следовательно, Х образуется только из А. Т.к. скорость реакции пропорциональна концентрации А (первый порядок), стехиометрический коэффициент при А должен быть равен 1.

Таким образом, реакция 1: $A \rightarrow X$.

При $[A]_0 = 10 \text{ ммоль/л}$ её скорость равна $0.6 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Если бы реакция 1 была единственным путём превращения А, то его расход должен быть равен количеству образовавшегося Х. Однако мы видим, что в действительность он больше:

Для раствора №1 $[A]_0 - [A] = 0.8$ ммоль/л (а должно быть 0.6)

Для раствора №2 $[A]_0 - [A] = 1.6$ ммоль/л (а должно быть 1.2)

Следовательно, А дополнительно расходуется на образование других веществ.

Рассмотрим вещество Y. Видно, что скорость его образования удваивается как при удвоении $[A]_0$ (сравнение растворов 1 – 2), так и при удвоении $[B]_0$ (сравнение растворов 2 – 3), а от концентрации С – не зависит (сравнение растворов 3 – 4). Следовательно, Y должно образовываться из А и В, причём пропорциональность скорости концентрациям обоих реагентов (первый порядок по каждому) говорит о том, что стехиометрические коэффициенты при А и В должны быть равны единице. Стехиометрический коэффициент при Y тоже равен 1, т.к. в первом растворе из 0.8 ммоль/л А 0.6 пошло на образование Х, а 0.2 – на образование 0.2 ммоль/л Y (соотношение 1:1).

Следовательно, реакция 2: $A + B \rightarrow Y$.

При $[A]_0 = [B]_0 = 10$ ммоль/л её скорость равна $0.2 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Из данных таблицы мы видим, что для каждого раствора уменьшение концентрации А равно сумме концентраций образовавшихся Х и Y. Это подтверждает правильность сделанных выводов и говорит о том, что А расходуется только на образование Х и Y. В то же время, расход В больше, чем накопление Y – значит, данный реагент расходуется и на образование Z.

Рассмотрим вещество Z. Скорость его образования не зависит от концентрации А (сравнение растворов 1 – 2), удваивается при удвоении $[B]_0$ (сравнение растворов 2 – 3), а при удвоении $[C]_0$ возрастает в 4 раза. Следовательно, стехиометрический коэффициент при В должен быть 1 (первый порядок), а при С – 2 (второй порядок). Найдём коэффициент при Z. В первом растворе 0.3 ммоль/л В было израсходовано на образование 0.2 ммоль/л Y и 0.2 ммоль/л Z. Поскольку коэффициент при Y равен 1, 0.2 ммоль/л Z должно было образоваться из 0.1 ммоль/л В, т.е. коэффициент при Z равен 2. Это подтверждается также тем фактом, что количество Z равно расходу С во всех растворах.

Следовательно, реакция 3: $B + 2C \rightarrow 2Z$.

При $[B]_0 = [C]_0 = 10$ ммоль/л её скорость равна $0.1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Предскажем теперь состав раствора №5.

Скорость первой реакции (образования Х) зависит только от концентрации А, при этом прямо ей пропорциональна. По сравнению с первым экспериментом $[A]_0$ уменьшилась в 2 раза – следовательно, вдвое уменьшится и количество образовавшегося Х: $[X] = 0.3$ ммоль/л.

Скорость второй реакции (образования Y) прямо пропорциональна концентрациям A и B. По сравнению с первым раствором $[A]_0$ уменьшилась в 2 раза, а $[B]_0$ – увеличилась в 2 раза. Следовательно, скорость реакции не поменяется: $[Y] = 0.2$ ммоль/л.

Скорость третьей реакции (образования Z) прямо пропорциональна концентрации B и концентрации C в квадрате. Составим отношение скоростей для раствора №5 и раствора №1: $v_5/v_1 = (20 \cdot 8^2)/(10 \cdot 10^2) = 1280/1000 = 1.28$. Во столько раз скорость реакции 3 в пятом растворе будет больше, чем в первом. Следовательно, концентрация Z будет равна $[Z] = 0.2 \cdot 1.28 = 0.256$ ммоль/л

Принимая во внимание стехиометрию реакций, найдём недостающие концентрации A, B и C:

$$[A] = 5 - 0.3 - 0.2 = 4.5 \text{ ммоль/л}$$

$$[B] = 20 - 0.2 - 0.256/2 = 19.672 \text{ ммоль/л}$$

$$[C] = 8 - 0.256 = 7.744 \text{ ммоль/л}$$

Ответы и разбалловка:

Реакции		
Реакция 1	$A \rightarrow X$	4 балла
Реакция 2	$A + B \rightarrow Y$	4 балла
Реакция 3	$B + 2C \rightarrow 2Z$	5 балла
Состав раствора №5		
[A]	4.5 ммоль/л	2 балл
[B]	19.672 ммоль/л	2 балла
[C]	7.744 ммоль/л	2 балла
[X]	0.3 ммоль/л	2 балла
[Y]	0.2 ммоль/л	2 балла
[Z]	0.256 ммоль/л	2 балла

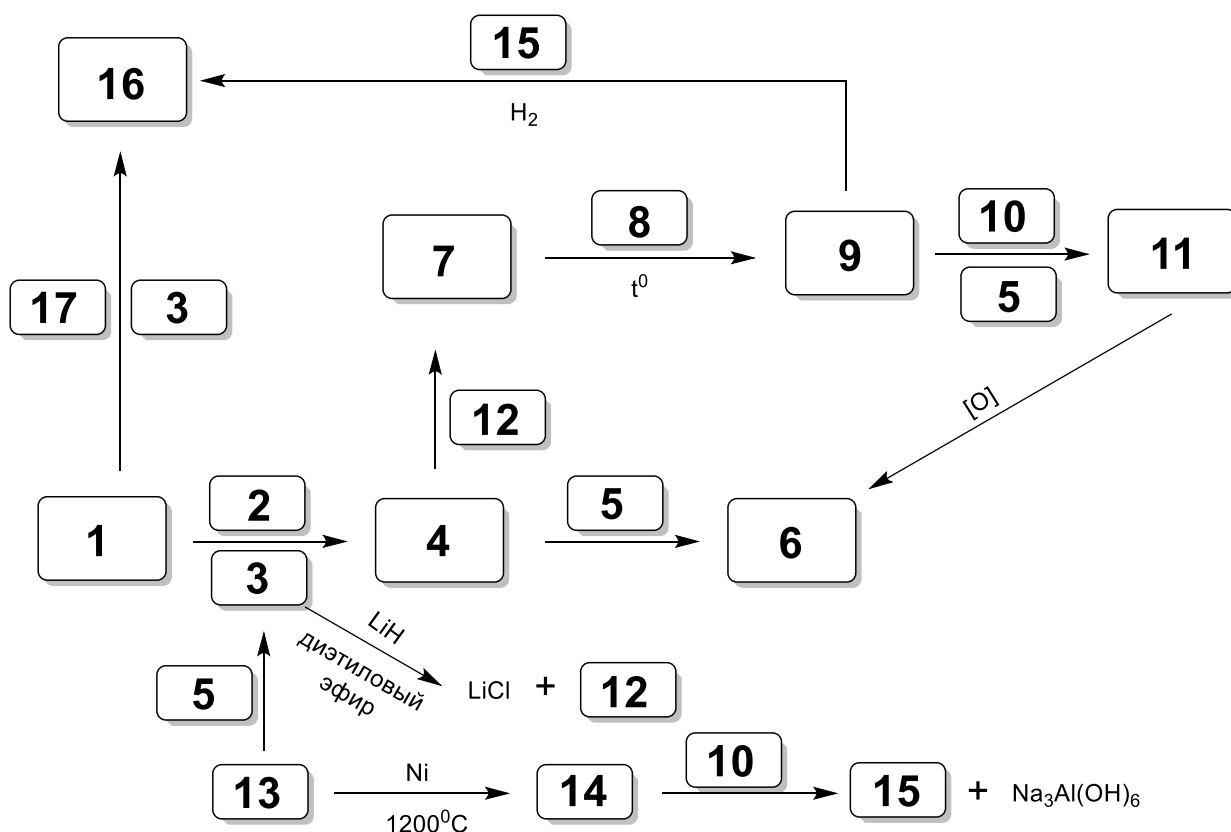
Сумма: 25 баллов

10 класс

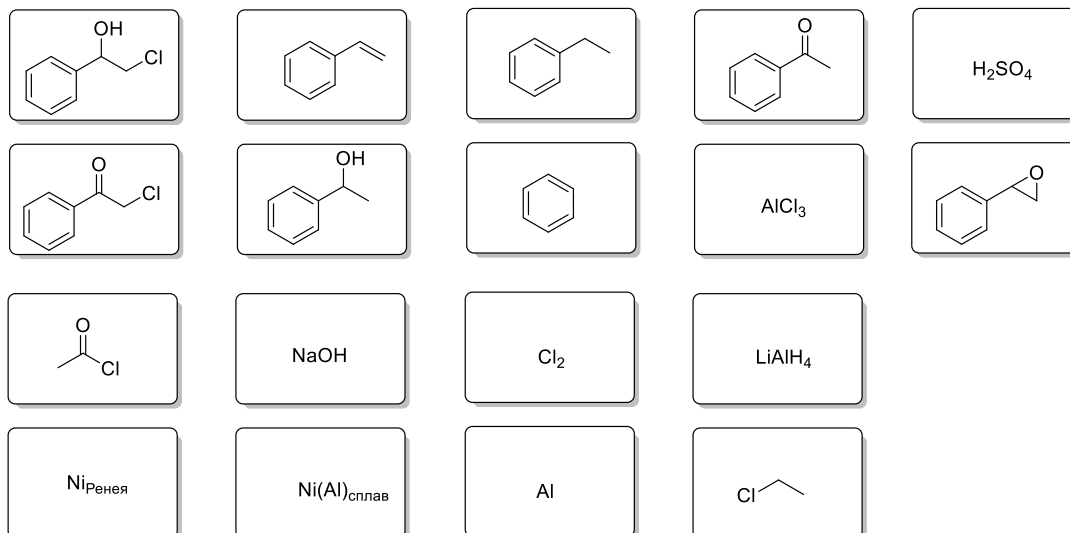
Задача 1. «Конструктор химических реакций» (20 баллов)

Никель Ренея, иначе «скелетный никель» — твёрдый микрокристаллический пористый никелевый катализатор, используемый во многих химико-технологических процессах; способ его приготовления предложил в 1926 году американский инженер Мюррей Реней. Данный катализатор используется для процессов гидрирования органических соединений (например, гидрирования аренов, алкенов, растительных масел и т. п.). Никель Ренея каталитически значительно менее активен, чем металлы платиновой группы, но значительно дешевле последних. В представленной схеме зашифрован как метод получения данного катализатора, так и вариант его использования.

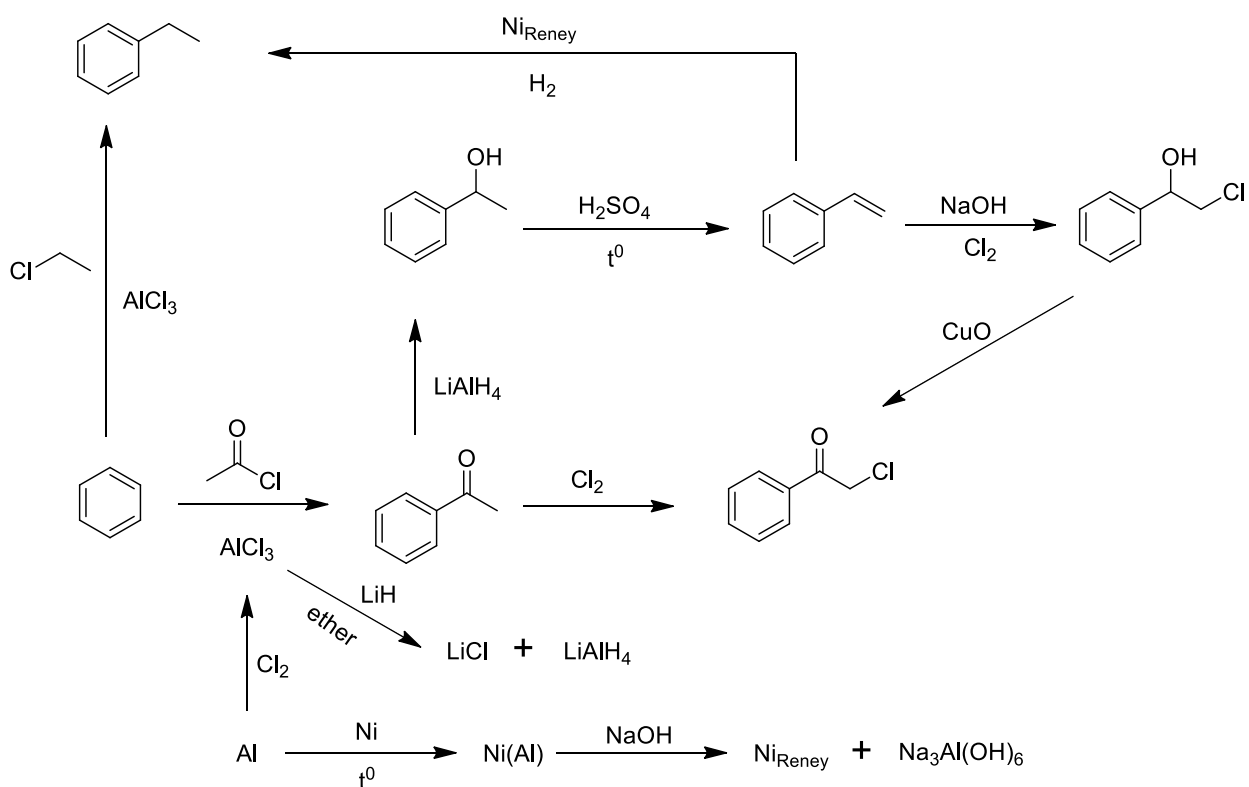
Из предложенного перечня реагентов и катализаторов составьте синтетическую схему превращений. Обратите внимание, что один из реагентов или катализаторов является лишним.



Реагенты, и катализаторы:



Решение



Задача 2. (20 баллов.)

При некоторой температуре молярное соотношение органических продуктов монохлорирования для 1,1,4,4-тетра(третбутил)циклогексана составляет 3:2, а для 2,2,4,4-тетраметил-3-(третбутил)пентана – 7:1. Оцените массовые доли продуктов монохлорирования 4,6-ди(изопропил)-2,2,3,8-тетраметилнонана в этих же условиях.

Решение: Молекула 1,1,4,4-тетра(третбутил)циклогексана содержит 36 атомов водорода при первичных атомах углерода и 8 атомов водорода при вторичных атомах углерода. Поскольку вероятность замещения того или иного атома водорода определяется как статистическим фактором, так и константой скорости процесса (а точнее, произведением этих двух параметров), справедливо следующее:

$$8k_2/36k_1 = 3/2 \text{ или } k_2/k_1 = 2/3$$

В первом случае $k_2/k_1 = 6.25$, во втором - $k_2/k_1 = 3$. Учитывая невысокую селективность радикального хлорирования (существенно меньшую по сравнению с бромированием), можно заключить, что справедливо второе соотношение: константа скорости хлорирования по вторичному атому углерода в 3 раза выше, чем по первичному.

Молекула 2,2,4,4-тетраметил-3-(третбутил)пентана содержит 27 атомов водорода при первичных атомах углерода и 1 атомов водорода при третичном атоме углерода.

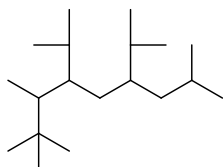
$$k_3/27k_1 = 7 \text{ или } k_3/27k_1 = 1/7. \text{ Рассуждая аналогично предыдущему случаю, получаем } k_3 = 4,14k_1.$$

При моногалогенировании получается одно из приведенных ниже изомерных монохлорпроизводных и хлороводород. Массовая доля последнего составляет $36,5/(36,5 + 302,5) = 10,8\%$

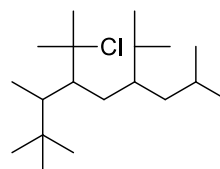
Массовые доли галогенпроизводных:

- 1-хлоро-4,6-ди(изопропил)-2,2,3,8-тетраметилнонана – 12,0%
- 3-хлоро-4,6-ди(изопропил)-2,2,3,8-тетраметилнонана – 5,5%
- 3-хлорометил-4,6-ди(изопропил)-2,2,8-триметилнонана – 4,0%
- 4-хлоро-4,6-ди(изопропил)-2,2,3,8-тетраметилнонана – 5,5%
- 4-(2-хлорпропан-2-ил)- 6-ди(изопропил)-2,2,3,8-тетраметилнонана – 5,5%
- 4-(1-хлорпропан-2-ил)- 6-ди(изопропил)-2,2,3,8-тетраметилнонана – 8,0%
- 5-хлоро-4,6-ди(изопропил)-2,2,3,8-тетраметилнонана – 8,0%
- 6-хлоро-4,6-ди(изопропил)-2,2,3,8-тетраметилнонана – 5,5%
- 6-(2-хлорпропан-2-ил)- 6-ди(изопропил)-2,2,3,8-тетраметилнонана – 5,5%
- 6-(1-хлорпропан-2-ил)- 6-ди(изопропил)-2,2,3,8-тетраметилнонана – 8,0%

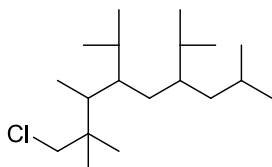
- 7-хлоро-4,6-ди(изопропил)-2,2,3,8-тетраметилнонана – 8.0%
- 8-хлоро-4,6-ди(изопропил)-2,2,3,8-тетраметилнонана – 5.5%
- 1-хлоро-4,6-ди(изопропил)-2,7,8,8-тетраметилнонана – 8.0%



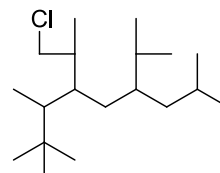
4,6-diisopropyl-2,2,3,8-tetramethylnonane



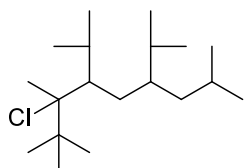
4-(2-chloropropan-2-yl)-6-isopropyl-2,2,3,8-tetramethylnonane



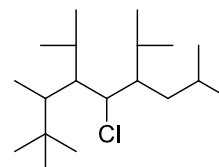
1-chloro-4,6-diisopropyl-2,2,3,8-tetramethylnonane



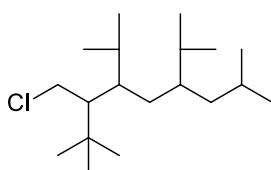
4-(1-chloropropan-2-yl)-6-isopropyl-2,2,3,8-tetramethylnonane



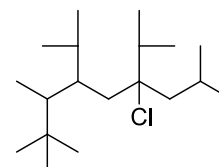
3-chloro-4,6-diisopropyl-2,2,3,8-tetramethylnonane



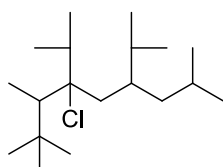
5-chloro-4,6-diisopropyl-2,2,3,8-tetramethylnonane



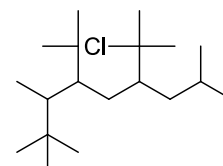
3-(chloromethyl)-4,6-diisopropyl-2,2,8-trimethylnonane



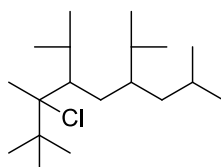
6-chloro-4,6-diisopropyl-2,2,3,8-tetramethylnonane



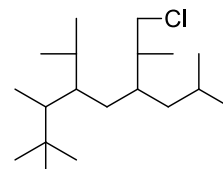
4-chloro-4,6-diisopropyl-2,2,3,8-tetramethylnonane



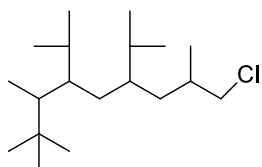
6-(2-chloropropan-2-yl)-4-isopropyl-2,2,3,8-tetramethylnonane



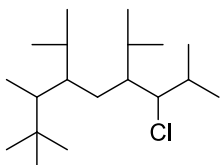
3-chloro-4,6-diisopropyl-2,2,3,8-tetramethylnonane



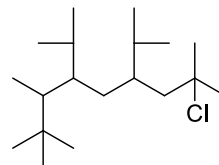
6-(1-chloropropan-2-yl)-4-isopropyl-2,2,3,8-tetramethylnonane



1-chloro-4,6-diisopropyl-2,7,8,8-tetramethylnonane



7-chloro-4,6-diisopropyl-2,2,3,8-tetramethylnonane



8-chloro-4,6-diisopropyl-2,2,3,8-tetramethylnonane

Оценивание:

1. Обсуждение необходимости учета как константы скорости, так и статистического фактора – 4 балла.
2. Определение соотношения констант скорости – 6 баллов.
3. Расчет массовых долей продуктов монохлорирования – по 0,5 балла за каждый органический продукт (7 баллов, если приведены все) и 3 балла за хлороводород.

Итого 20 баллов

Задача 3. (20 баллов)

Условие задачи:

В закрытых колбах приготовили 5 растворов веществ А, В и С с различными концентрациями $[A]_0$, $[B]_0$, $[C]_0$ (см. таблицу). Спустя 1 час выдерживания при постоянной температуре анализ растворов показал, что концентрации исходных веществ А, В и С несколько уменьшились, а также появились новые неизвестные вещества X, Y и Z:

Начальные концентрации, ммоль/л

	Раствор №1	Раствор №2	Раствор №3	Раствор №4	Раствор №5
$[A]_0$	10	20	20	20	5
$[B]_0$	10	10	20	20	20
$[C]_0$	10	10	10	20	8

Концентрации спустя 1 час, ммоль/л					
[A]	9.2	18.4	18	18	?
[B]	9.7	9.5	19	18.4	?
[C]	9.8	9.8	9.6	18.4	?
[X]	0.6	1.2	1.2	1.2	?
[Y]	0.2	0.4	0.8	0.8	?
[Z]	0.2	0.2	0.4	1.6	?

На основе имеющихся данных, предположите, какие реакции происходят в системе. Запишите их стехиометрические уравнения, сохраняя буквенные обозначения веществ. Предскажите, чему будут равны концентрации А, В, С, Х, Y и Z спустя 1 час в растворе №5. Для справки:

- Скорость простой гомогенной химической реакции определяется как число элементарных актов реакции, происходящих в единице объёма системы за единицу времени, и может быть измерена в единицах $[\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}]$.
- За счёт протекания реакции концентрация каждого её участника за единицу времени изменяется на величину, равную скорости реакции, помноженной на стехиометрический коэффициент данного участника, взятый со знаком – или +, в зависимости от того, расходуется ли это вещество (реагент) или накапливается (продукт).
- Согласно закону действия масс, скорость простой реакции в разбавленном растворе пропорциональна произведению концентраций её реагентов в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

Решение:

Очевидно, что вещества X, Y и Z образуются за счёт реакций между А, В и С. Необходимо понять, сколько таких реакций происходит одновременно.

Из данных таблицы видно, что степени превращения веществ А, В и С невелики. Так как, согласно ЗДМ, скорость каждой реакции зависит от концентраций реагентов, можно считать, что за 1 час эти скорости мало меняются и могут быть выражены через начальные концентрации реагентов. Скорости образования веществ X, Y и Z, по существу, равны приведённым в таблице концентрациям, т.к. они выросли с нуля до этих значений за 1 час (т.е. за единицу времени).

Рассмотрим вещество X. Видно, что на скорость его образования влияет только концентрация А: при её удвоении (сравнение растворов 1 – 2) X образуется тоже в 2 раза

больше. Увеличение концентраций В и С (сравнение растворов 2 – 3 и 3 – 4) не влияет на скорость его образования. Следовательно, Х образуется только из А. Т.к. скорость реакции пропорциональна концентрации А (первый порядок), стехиометрический коэффициент при А должен быть равен 1.

Таким образом, реакция 1: $A \rightarrow X$.

При $[A]_0 = 10$ ммоль/л её скорость равна $0.6 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Если бы реакция 1 была единственным путём превращения А, то его расход должен быть равен количеству образовавшегося Х. Однако мы видим, что в действительность он больше:

Для раствора №1 $[A]_0 - [A] = 0.8$ ммоль/л (а должно быть 0.6)

Для раствора №2 $[A]_0 - [A] = 1.6$ ммоль/л (а должно быть 1.2)

Следовательно, А дополнительно расходуется на образование других веществ.

Рассмотрим вещество Y. Видно, что скорость его образования удваивается как при удвоении $[A]_0$ (сравнение растворов 1 – 2), так и при удвоении $[B]_0$ (сравнение растворов 2 – 3), а от концентрации С – не зависит (сравнение растворов 3 – 4). Следовательно, Y должно образовываться из А и В, причём пропорциональность скорости концентрациям обоих реагентов (первый порядок по каждому) говорит о том, что стехиометрические коэффициенты при А и В должны быть равны единице. Стехиометрический коэффициент при Y тоже равен 1, т.к. в первом растворе из 0.8 ммоль/л А 0.6 пошло на образование Х, а 0.2 – на образование 0.2 ммоль/л Y (соотношение 1:1).

Следовательно, реакция 2: $A + B \rightarrow Y$.

При $[A]_0 = [B]_0 = 10$ ммоль/л её скорость равна $0.2 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Из данных таблицы мы видим, что для каждого раствора уменьшение концентрации А равно сумме концентраций образовавшихся Х и Y. Это подтверждает правильность сделанных выводов и говорит о том, что А расходуется только на образование Х и Y. В то же время, расход В больше, чем накопление Y – значит, данный реагент расходуется и на образование Z.

Рассмотрим вещество Z. Скорость его образования не зависит от концентрации А (сравнение растворов 1 – 2), удваивается при удвоении $[B]_0$ (сравнение растворов 2 – 3), а при удвоении $[C]_0$ возрастает в 4 раза. Следовательно, стехиометрический коэффициент при В должен быть 1 (первый порядок), а при С – 2 (второй порядок). Найдём коэффициент при Z. В первом растворе 0.3 ммоль/л В было израсходовано на образование 0.2 ммоль/л Y и 0.2 ммоль/л Z. Поскольку коэффициент при Y равен 1, 0.2 ммоль/л Z должно было образоваться из 0.1 ммоль/л В, т.е. коэффициент при Z равен 2. Это подтверждается также тем фактом, что количество Z равно расходу С во всех растворах.

Следовательно, реакция 3: $B + 2C \rightarrow 2Z$.

При $[B]_0 = [C]_0 = 10$ ммоль/л её скорость равна $0.1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Предскажем теперь состав раствора №5.

Скорость первой реакции (образования X) зависит только от концентрации A, при этом прямо ей пропорциональна. По сравнению с первым экспериментом $[A]_0$ уменьшилась в 2 раза – следовательно, вдвое уменьшится и количество образовавшегося X: $[X] = 0.3 \text{ ммоль/л}$.

Скорость второй реакции (образования Y) прямо пропорциональна концентрациям A и B. По сравнению с первым раствором $[A]_0$ уменьшилась в 2 раза, а $[B]_0$ – увеличилась в 2 раза. Следовательно, скорость реакции не поменяется: $[Y] = 0.2 \text{ ммоль/л}$.

Скорость третьей реакции (образования Z) прямо пропорциональна концентрации B и концентрации C в квадрате. Составим отношение скоростей для раствора №5 и раствора №1: $v_5/v_1 = (20 \cdot 8^2)/(10 \cdot 10^2) = 1280/1000 = 1.28$. Во столько раз скорость реакции 3 в пятом растворе будет больше, чем в первом. Следовательно, концентрация Z будет равна $[Z] = 0.2 \cdot 1.28 = 0.256 \text{ ммоль/л}$

Принимая во внимание стехиометрию реакций, найдём недостающие концентрации A, B и C:

$$[A] = 5 - 0.3 - 0.2 = 4.5 \text{ ммоль/л}$$

$$[B] = 20 - 0.2 - 0.256/2 = 19.672 \text{ ммоль/л}$$

$$[C] = 8 - 0.256 = 7.744 \text{ ммоль/л}$$

Ответы и разбалловка:

Реакции		
Реакция 1	$A \rightarrow X$	3 балла
Реакция 2	$A + B \rightarrow Y$	3 балла
Реакция 3	$B + 2C \rightarrow 2Z$	3 балла
Состав раствора №5		
[A]	4.5 ммоль/л	1 балл
[B]	19.672 ммоль/л	2 балла
[C]	7.744 ммоль/л	2 балла
[X]	0.3 ммоль/л	2 балла
[Y]	0.2 ммоль/л	2 балла
[Z]	0.256 ммоль/л	2 балла

Сумма: 20 баллов

Задача № 4. «Жизненно важный кальций» (20 баллов)

Одним из жизненно важных элементов является кальций, контроль за содержанием которого в плазме крови является актуальной задачей медицинской диагностики. Среди разработанных методик определения концентрации кальция в плазме крови пациента важнейшими являются спектрофотометрия и фотометрия пламени. В первом случае пробу крови пациента разводят в 100 раз 0.001 М ацетатным буферным раствором, затем по каплям добавляют аммиак до pH 11, прибавляют избыток о-крезолфталейна и определяют величину оптической плотности при длине волны 570 нм в кювете толщиной 1 см. Во втором случае образец крови пациента вносят в пламя аналитической горелки, определяют интегральную интенсивность аналитического сигнала (она пропорциональна содержанию аналита) и анализируют ее изменение при введении добавки стандарта.

При анализе крови пациента были получены следующие результаты:

1. Спектрофотометрический метод.

C, 10 ⁻⁵ моль/л	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	3.0	Исслед. Образец	Он же, разбавленный в 1,2 раза
D	0.15	0.22	0.37	0.52	0.67	0.82	0.92	0.97	0.84	0.53

2. Метод пламенной фотометрии

К двум одинаковым образцам пробы объемом по 0,25 мл добавили по 9,75 мл воды. К одной из проб добавили 10,0 мкл раствора CaCl_2 с концентрацией 0,05 моль/л. После компьютерного интегрирования (определения площади) полученных сигналов площади пиков составили $32,1 \cdot 10^6$ и $58,6 \cdot 10^6$ усл. ед. соответственно.

Рассчитайте содержание кальция в плазме крови (в ммоль/л) и определите, не страдает ли пациент гиперкальциемией (референсные значения содержания кальция – 2,10 – 2,55 ммоль/л).

Решение.

Определим, какой метод исследования является оптимальным. Кальций не является единственным катионом, присутствующим в плазме крови, следовательно, возможно образование окрашенных комплексов с о-крезолфталейном и другими ионами (например, ионом магния). В указанной методике не проводится маскирование мешающих ионов, что в итоге может приводить к заметному завышению результатов. По этой причине более надежным представляется метод спектрофотометрии пламени.

Интенсивность аналитического сигнала пропорциональна содержанию аналита. Тогда можно записать:

$(n(\text{исх.}) + n(\text{добавл.})) / n(\text{исх.}) = 58,6 / 32,1 = 1,826$, где n – количество вещества кальция

$n(\text{добавл.}) = 0,05 \cdot 10 \cdot 10^{-6} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ ммоль

$n(\text{исх.}) = 6,05 \cdot 10^{-4}$ ммоль

$C = 6,05 \cdot 10^{-4} / 0,25 = 2,42 \cdot 10^{-3}$ моль/л = 2,42 ммоль/л

Полученная величина лежит в пределах референсных значений.

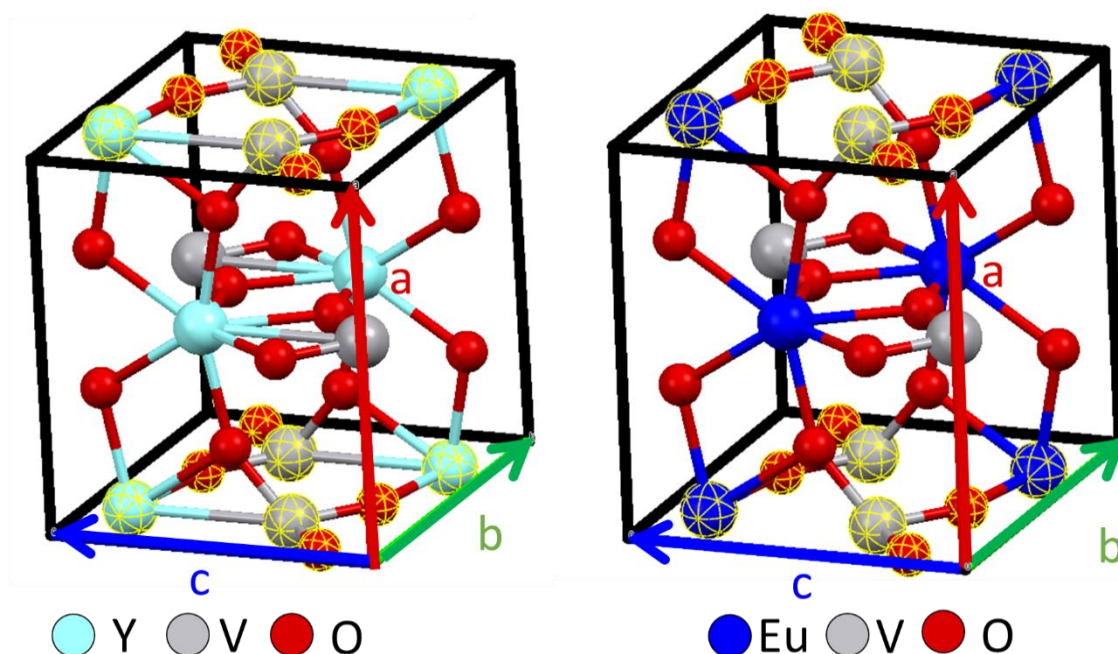
Предложения по оцениванию:

1. Выбор надежного метода исследования – 8 баллов (без обоснования – 4 балла).
 2. Расчет концентрации кальция – 10 баллов (если проведен грамотный расчет по данным спектрофотометрии – расчет по данным для линейного участка, выведено уравнение прямой – 5 баллов)
 3. Вывод о состоянии здоровья – 2 балла
- Итого 20 баллов

Задача 5 (20 баллов)

Из-за схожести ионных радиусов редкоземельных элементов (РЗЭ), многие соединения редкоземельных ионов, к которым относятся иттрий, скандий, лантан и лантаноиды, способны образовывать твёрдые растворы замещения, в которых один вид ионов в кристаллической решётке частично замещён на другие. Несмотря на относительную схожесть химических свойств, различные ионы проявляют уникальные физические свойства, например, люминесценцию и высокие значения магнитной восприимчивости. Поэтому, вводя в состав материалов различные РЗЭ, можно получать функциональные (в том числе наноразмерные) материалы для применения в медицине (люминесцентные метки и МРТ контрастные вещества) и технике (светящиеся покрытия, защитные знаки денег и документов, плазменные и OLED экраны). Так, например, наночастицы ванадат иттрия с добавкой ионов европия могут применяться как люминесцентные термометры в живой клетке, так как форма спектра люминесценции таких частиц зависит от температуры.

Ванадаты иттрия и европия имеют тетрагональную кристаллическую решётку, элементарные ячейки которых представлены ниже. Элементарная ячейка определяется тремя базовыми векторами (параметры элементарной ячейки a , b и c); два из трёх базовых векторов имеют одинаковую длину, а третий отличается от них. Все три вектора перпендикулярны друг другу. Значения параметров элементарной ячейки для ванадата иттрия составляют - $a=b=0.7126$ нм, $c=0.6295$ нм, а для ванадата европия - $a=b=0.7237$ нм, $c=0.6368$ нм. Атомы, помеченные жёлтым, лежат на гранях гексаэдра.



- 4) Определите формулы ванадатов иттрия и европия исходя из их структуры и число формульных единиц, приходящихся на элементарную ячейку. Определите

координационные числа ионов иттрия и европия, учитывая, что ванадий не образует химическую связь с иттрием и европием.

- 5) Определите плотность ванадатов иттрия и европия в г/см³.
- 6) Ванадаты иттрия и европия способны образовывать твёрдые растворы замещения. То есть, ионы европия способны неограниченно замещать ионы иттрия в кристаллической решётке. Для твёрдых растворов замещения выполняется закон Вегарда, одним из следствий из которого является линейная зависимость объёма элементарной ячейки от атомной доли элемента. Рассчитайте объём элементарной ячейки и плотность ванадата иттрия в г/см³, в котором 16 процентов ионов иттрия заменено на ионы европия.
- 7) Предложите методы синтеза ванадатов европия, иттрия, а также указанного твёрдого раствора, взяв в качестве исходных соединений оксиды данных редкоземельных металлов. Приведите уравнения химических реакций.

Решение:

- 4) В элементарной ячейке ванадата иттрия находятся $2+4(\text{на гранях}) \cdot 0.5 = 4$ атома иттрия, $2+4(\text{на гранях}) \cdot 0.5 = 4$ атома ванадия и $10+8(\text{на гранях}) \cdot 0.5 = 16$ атомов кислорода.

Итого, брутто формула $Y_4V_4O_{16}$ Формула ванадата иттрия **YVO₄**. В элементарной ячейке находятся **четыре формульных единицы** ванадата иттрия.

Аналогично для ванадата европия **EuVO₄**. В элементарной ячейке находятся **четыре формульных единицы** ванадата европия.

Координационное число иттрия и европия определяется числом связей с кислородом. Таким образом, координационные числа иттрия и европия составляют **7**.

- 5) Рассчитаем объёмы элементарной ячейки ванадатов иттрия и европия. Объём элементарной ячейки равен произведению параметров элементарной ячейки a, b и c, т.к. фигура, образованная данными векторами, является прямоугольной тетрагональной призмой.

$$V_{\text{я}}(YVO_4) = a \cdot b \cdot c = 0.7126 \text{ нм} \cdot 0.7126 \text{ нм} \cdot 0.6295 \text{ нм} = 0.3196 \text{ нм}^3 = 3.196 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$$

$$V_{\text{я}}(EuVO_4) = a \cdot b \cdot c = 0.7237 \text{ нм} \cdot 0.7126 \text{ нм} \cdot 0.6368 \text{ нм} = 0.3335 \text{ нм}^3 = 3.335 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$$

Рассчитаем массу одной элементарной ячейки

$$m_{\text{я}}(YVO_4) = 4 \cdot M(YVO_4) / N_A = 4 \cdot 204 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} / 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 1.355 \cdot 10^{-21} \text{ г}$$

$$m_{\text{я}}(EuVO_4) = 4 \cdot M(EuVO_4) / N_A = 4 \cdot 267 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} / 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 1.773 \cdot 10^{-21} \text{ г}$$

Рассчитаем плотность:

$$\rho(YVO_4) = m_{\text{я}}(YVO_4) / V_{\text{я}}(YVO_4) = 1.355 \cdot 10^{-21} \text{ г} / 3.196 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3 = \mathbf{4.240 \text{ г/см}^3}$$

$$\rho(\text{EuVO}_4) = m_{\text{эя}}(\text{EuVO}_4)/V_{\text{эя}}(\text{EuVO}_4) = 1.773 \cdot 10^{-21} \text{ г} / 3.335 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3 = \underline{\underline{5.316 \text{ г/см}^3}}$$

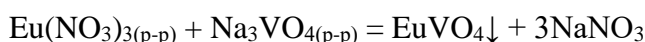
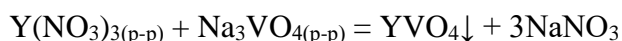
- б) Так как в твёрдых растворах замещения объём элементарной ячейки линейно зависит от атомной доли элемента, то объём элементарной ячейки соединения $\text{Y}_{0.84}\text{Eu}_{0.16}\text{VO}_4$ можно посчитать как:

$$V_{\text{эя}}(\text{Y}_{0.84}\text{Eu}_{0.16}\text{VO}_4) = 0.84 \cdot V_{\text{эя}}(\text{YVO}_4) + 0.16 \cdot V_{\text{эя}}(\text{EuVO}_4) = 0.84 \cdot 0.3196 \text{ нм}^3 + 0.16 \cdot 0.3335 \text{ нм}^3 = 0.3218 \text{ нм}^3 = 3.218 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$$

$$m_{\text{эя}}(\text{Y}_{0.84}\text{Eu}_{0.16}\text{VO}_4) = 4 \cdot (0.84 \cdot M(\text{YVO}_4) + 0.16 \cdot M(\text{EuVO}_4)) / N_A = 4 \cdot (0.84 \cdot 204 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} + 0.16 \cdot 267 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}) / 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 1.422 \cdot 10^{-21} \text{ г}$$

$$\rho(\text{Y}_{0.84}\text{Eu}_{0.16}\text{VO}_4) = m_{\text{эя}}(\text{Y}_{0.84}\text{Eu}_{0.16}\text{VO}_4)/V_{\text{эя}}(\text{Y}_{0.84}\text{Eu}_{0.16}\text{VO}_4) = 1.422 \cdot 10^{-21} \text{ г} / 3.218 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3 = \underline{\underline{4.419 \text{ г/см}^3}}$$

- 7) Один из возможных методов синтеза:



Необходимо указать, что нитраты европия(III) и иттрия необходимо взять в строго определенных мольных соотношениях (0.16 : 0.84)

Критерии оценивания:

- 4) Правильно определены формулы ванадатов иттрия и европия – 2*0.5 балла = 1 балл
Правильно рассчитано число формульных единиц в элементарных ячейках – 2*1 балл = 2 балла
Правильно определены координационные числа иттрия и европия 2*1 балл = 2 балла
- 5) Правильно рассчитаны объёмы элементарной ячейки ванадатов иттрия и европия 2*2 балла = 4 балла
Правильно рассчитаны плотности ванадатов иттрия и европия 2*2 балла = 4 балла
- 6) Правильно рассчитан объём элементарной твёрдого раствора 2 балла
Правильно рассчитана плотность твёрдого раствора 2 балла
- 7) Методы синтеза ванадатов иттрия и европия – по 1 баллу = 2 балла
Метод синтеза твёрдого раствора с указанием соединения европия(III) и иттрия необходимо взять в строго определенных мольных соотношениях – 1 балл

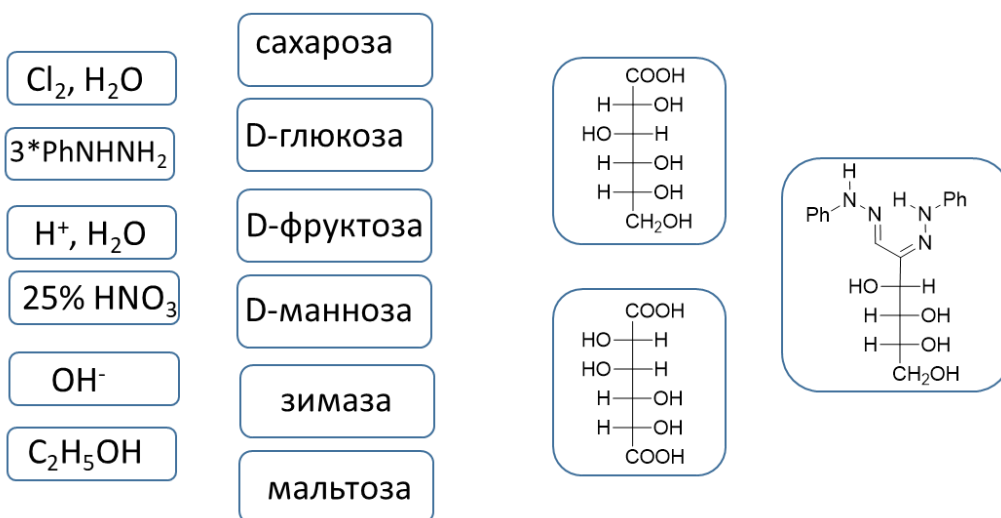
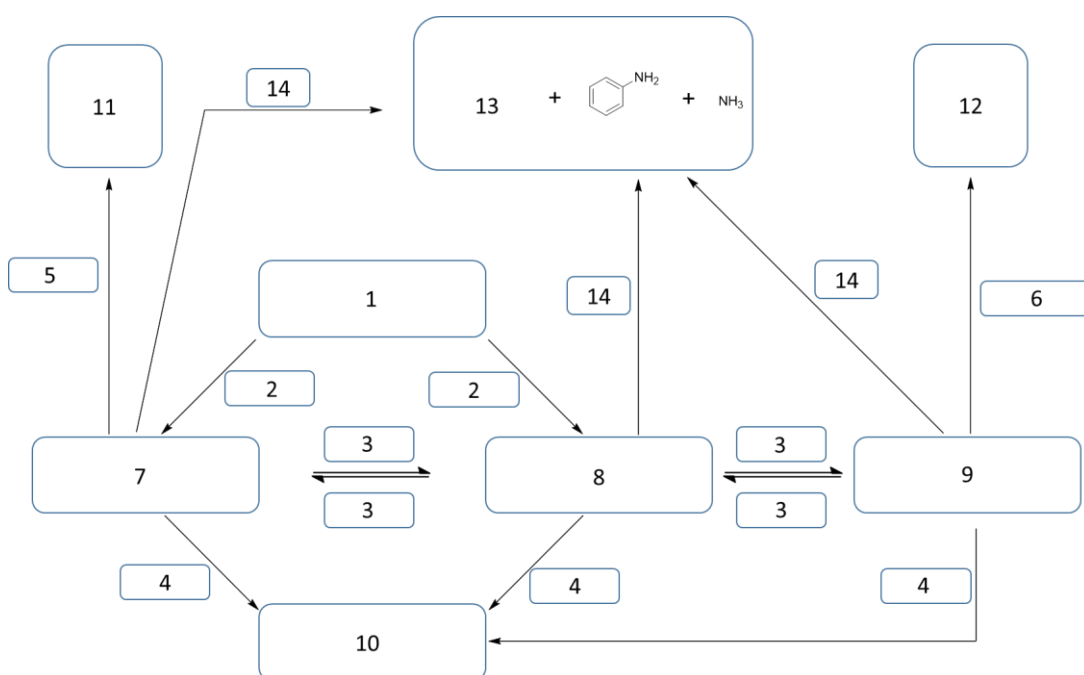
Итого 20 баллов

11 класс

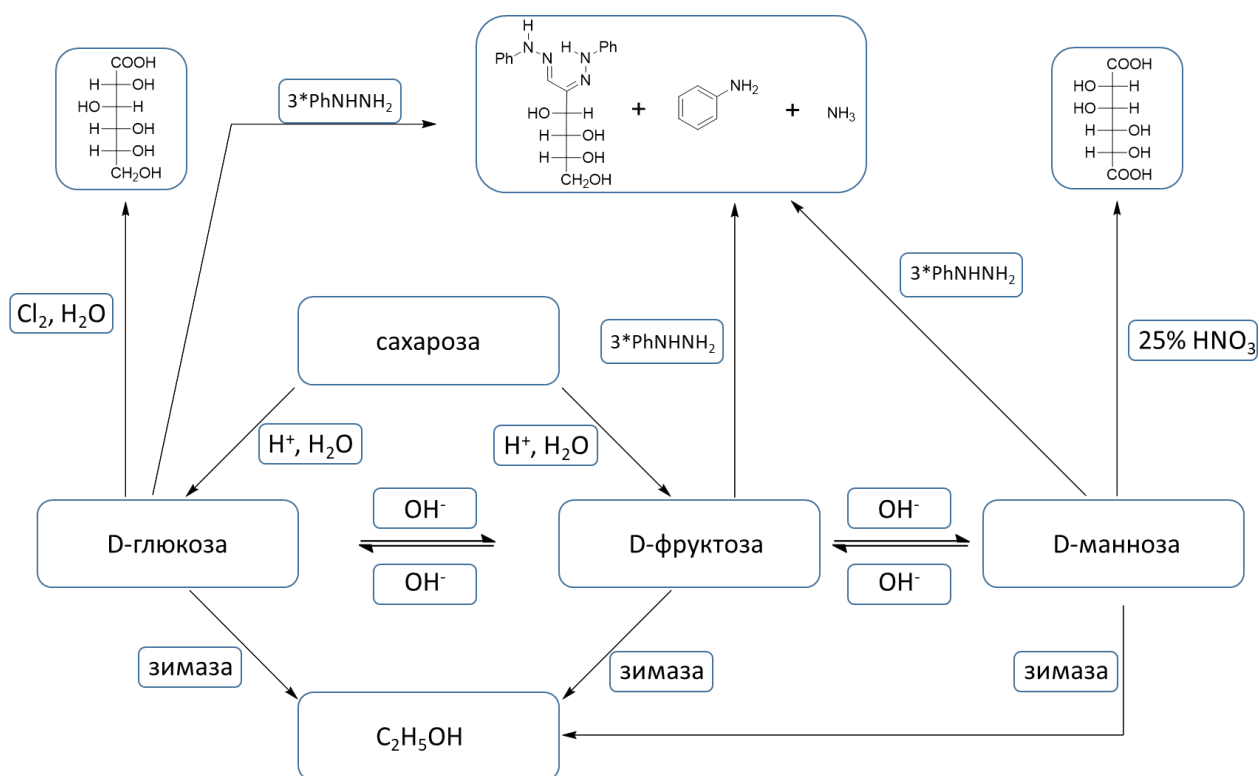
Задача 1. Конструктор химических реакций (15 баллов)

Зимаза (*греч.* ζύμη, «зиме» — закваска) — совокупность ферментов спиртового брожения (брожения сахаров), выделяемых дрожжами. Впервые зимаза была выделена из клеток дрожжей в 1897 году немецким химиком Эдуардом Бухнером, который впервые ферментировал сахар без участия живых клеток, за что получил в 1907 году Нобелевскую премию по химии.

Из предложенного перечня реагентов и катализаторов составьте синтетическую схему превращений. Обратите внимание, что один из реагентов или катализаторов является лишним.

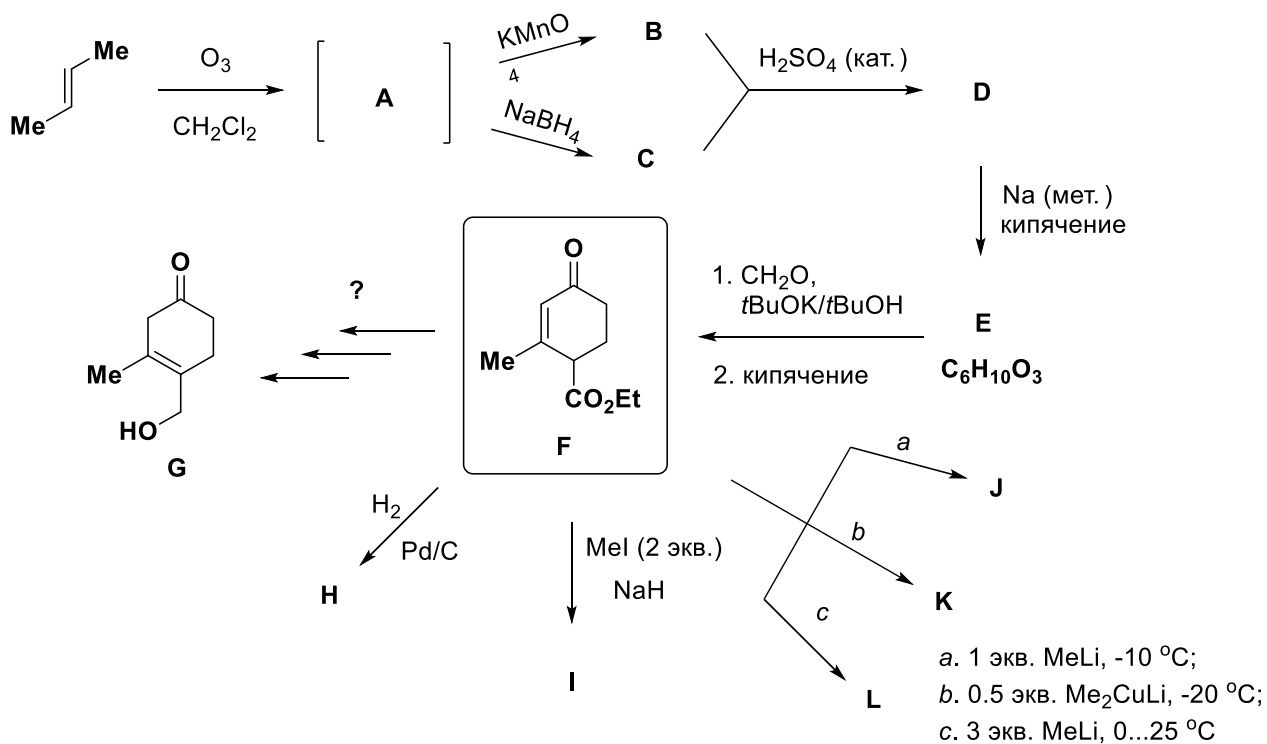


Решение

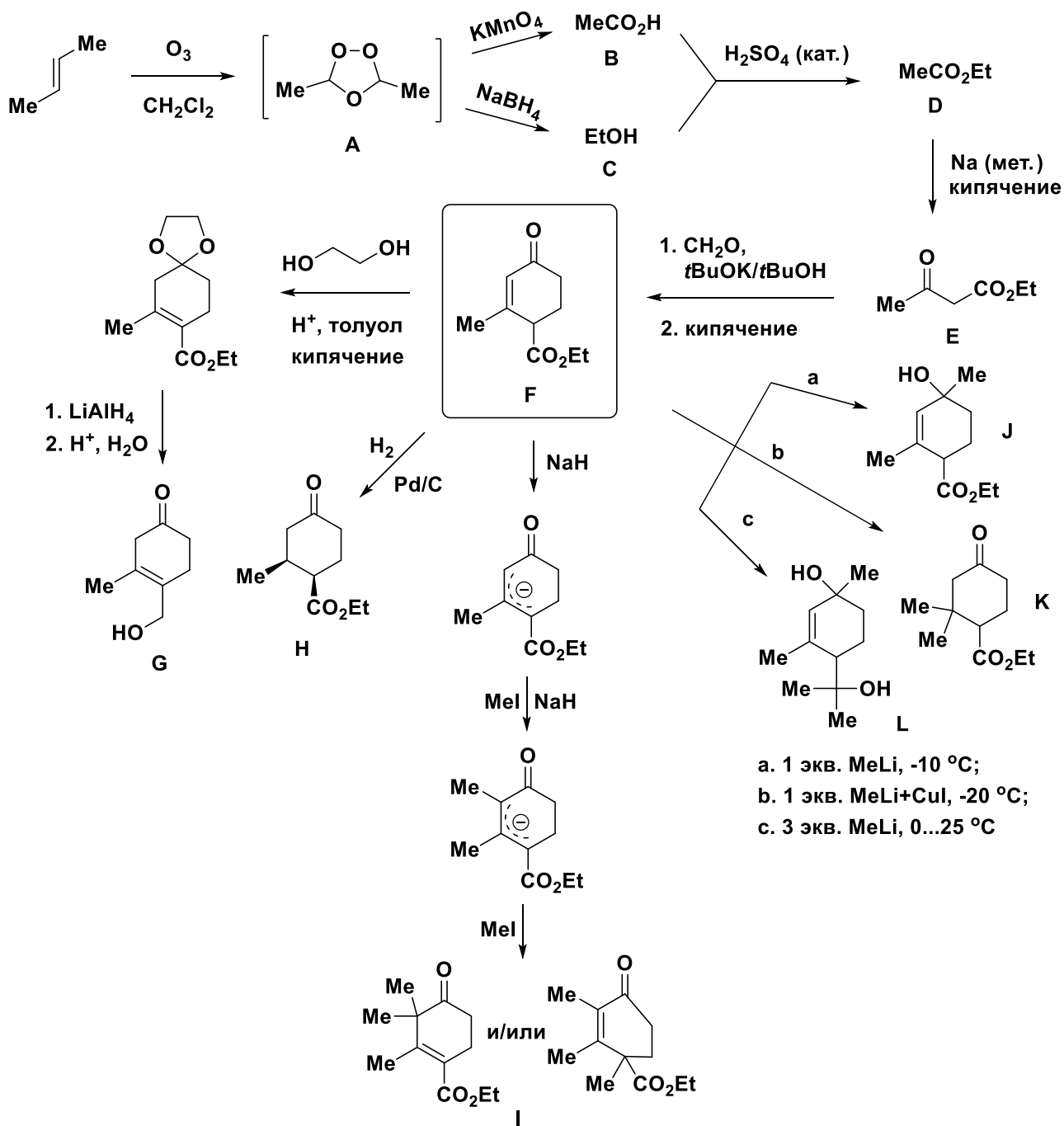


Задача 2. «Образование и превращения эфира Хагеманна». (20 баллов)

1. Расшифруйте структуры **A-E**.
2. Предложите механизм образования соединения **F** – эфира Хагеманна.
3. Как, используя этиленгликоль и неорганические реагенты, из **F** получить спирт **G** в 3 стадии? На какой стадии происходит миграция двойной связи?
4. Какой диастереомер **H** получится при гидрировании **F** на Pd/C ?
5. Какое(ие) соединение(я) **I** может(могут) получиться в реакции **F** с двумя эквивалентами метилиодида под действием избытка гидроксида натрия?
6. Какие продукты **J**, **K** и **L** получатся из **F** при а) реакции с одним эквивалентом метиллития; б) при более низкой температуре и добавлении иодида меди(I) (органocupратный интермедиат); в) с тремя эквивалентами метиллития?

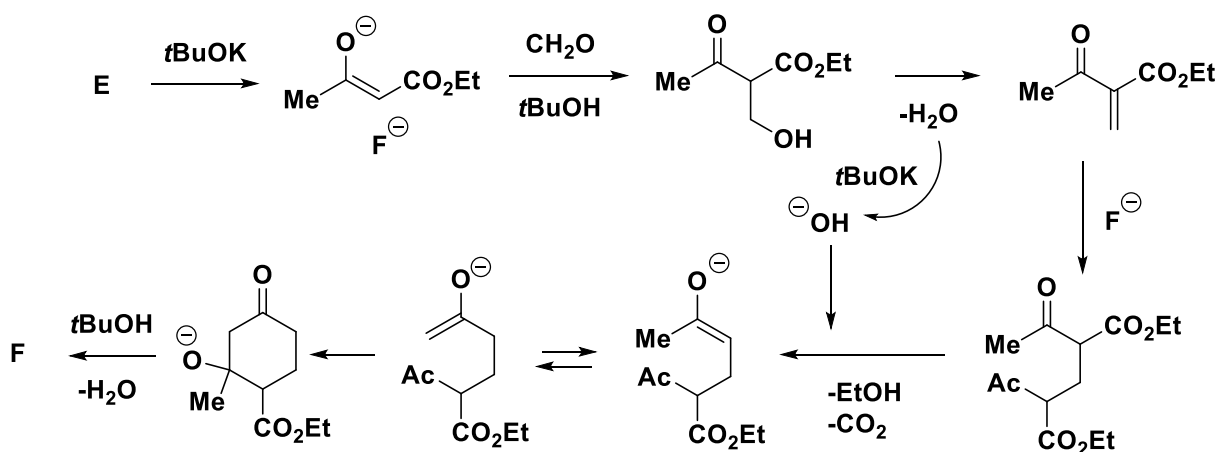


Решение:



Миграция двойной связи при синтезе **G** происходит на первой стадии образования циклического ацетала – в условиях термодинамического контроля получается более выгодный, сопряженный со сложноэфирной группой алкен.

Механизм образования соединения **F**:



Задача 3. «Аргентинский минерал» (20 баллов)

Папа Андрея привез из геологической экспедиции минерал **X** коричнево-красного цвета, обнаруженный в Аргентине, и предложил сыну установить его состав. Андрей взял кусочек этого минерала и отправился в лабораторию своего отца.

Сначала Андрей истоллок минерал в агатовой ступке в мелкий порошок. Порошок не растворялся в воде, поэтому Андрей взял навеску этого порошка (42,48 г) и обработал его концентрированной азотной кислотой (реакция 1). В результате получился бесцветный раствор **1** и образовался светло-жёлтый осадок **A**. Андрей отфильтровал осадок и прокалил его в муфельной печи при температуре 500°C (реакция 2). Образовавшийся желтый порошок **B** (массой 8,19 г) плохо растворялся в воде (реакция 3), но продукт его сплавления с гидроксидом калия **C** (реакция 4) в воде растворялся прекрасно. 1,82 г **B** Андрей обработал концентрированной соляной кислотой (реакция 5), в результате выделилось 224 мл (н.у.) газа **D**, а раствор приобрел ярко-синий цвет из-за присутствия в нем 2,76 г соли **E**. Другую часть порошка **B** Андрей растворил при нагревании в азотной кислоте. При этом он не наблюдал выделения газа (реакция 6). Из полученного раствора он сумел выделить соль **F** кирпично красного цвета массой 8,69 г. При прокаливании **F** Андрей снова получил 5,46 г порошка **B** (реакция 7).

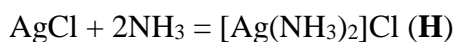
Фильтрат **1**, оставшийся после отделения **A**, Андрей обработал нитратом серебра (реакция 8). Выпавший белый осадок **G** растворялся в нашатырном спирте с образованием комплекса **H** (реакция 9), но при дальнейшем добавлении раствора иодида калия образовывалось 7,04 г осадка **I** (реакция 10). Раствор, оставшийся после отделения **G**, Андрей упарил и прокалил в муфельной печи (реакция 11). В результате образовался красный порошок **K** (34,28 г). На этот порошок Андрей подействовал концентрированной соляной кислотой (реакция 12), в

результате выделилось 1,12 л (н.у.) желто-зеленого газа **D**, и образовалась соль **L** массой 41,72 г.

1. Определите формулу минерала **X**, если известно, что в его состав входят только два металла и два неметалла. Ответ подтвердите расчетами.
2. Установите зашифрованные вещества **A – L**.
3. Напишите уравнения проведенных реакций 1 – 12.
4. Какие еще соединения, имеющие тот же качественный состав, что и **K**, Вам известны? Приведите не менее двух примеров таких соединений.
5. **K**, использующийся в качестве оранжевого пигмента в живописи, впервые был получен из другого белого пигмента (реакция 13), содержащего тот же металл, что и **K**. Приведите уравнение этой реакции.

Решение.

1. По описанию проще всего установить элемент, входящий в состав **G**. Белый осадок, образующийся при добавлении нитрата серебра и растворяющийся в избытке аммиака с образованием комплекса – это хлорид серебра (**G**). Таким образом, в состав минерала входит хлор. Установить его количество можно зная массу осадка **I** (реакция 10).



$$n(\text{AgI}) = n(\text{AgCl}) = n(\text{Cl}^-) = 7,04/235 = 0,03 \text{ моль}$$

$$m(\text{Cl в минерале}) = 0,03 \cdot 35,5 = 1,065 \text{ г.}$$

2. По описанию можно так же установить металл, входящий в состав **K** – это свинец. Речь идет о свинцовом сурике Pb_3O_4 , который был впервые получен из свинцовых белил $(\text{PbOH})_2\text{CO}_3$.

Естественно, что установить свинец можно и с помощью расчетов. **K**, образующийся при прокаливании и взаимодействующий с соляной кислотой с выделением хлора (жёлто-зелёный газ **D**, реакция 12) относится к оксидам (поскольку образуется при прокаливании), обладающим яркими окислительными свойствами (окисление соляной кислоты).

Запишем реакцию взаимодействия **K** с соляной кислотой (+x – степень окисления металла в оксиде, +y – степень окисления металла в хлориде):



$$n(\text{Cl}_2) = 1,12/22,4 = 0,05 \text{ моль}$$

Обозначим молярную массу металла за **M**, тогда можно составить два уравнения:

$$n(\text{M}_2\text{O}_x) = 0,05/(x-y) \text{ моль};$$

$$M(\text{M}_2\text{O}_x) = \frac{34,28}{0,05/(x-y)} = 685,6(x-y) = 2M + 16x \text{ (уравнение 1)}$$

$$n(\text{MCl}_y) = 2 \cdot 0,05/(x-y) \text{ моль}$$

$$M(MCl_y) = \frac{41,72}{1,01/(x-y)} = 417,2(x-y) = M + 35,5y \text{ (уравнение 1)}$$

Разделив первое уравнение на второе получим:

$$\frac{685,6(x-y)}{417,2(x-y)} = \frac{2M + 16x}{M + 35,5y}$$

$$\frac{2M + 16x}{M + 35,5y} = 1,643$$

$$0,357M = 58,33y + 16x$$

$$M = 163,4y - 44,8x$$

Такое уравнение можно решить только перебирая возможные значения x и y . При этом y может быть равен 2 или 3, поскольку это степень окисления в образующимся хлориде. Единственные значения x и y , которые удовлетворяют условию задачи, $y = 2$, $x = 8/3$. При этом $M = 207,3$ г/моль, что соответствует свинцу. Дробная степень окисления x говорит о гетеровалентном характере свинца в оксиде **К**, формула которого получается Pb_3O_4 .

$$n(Pb_3O_4) = 34,28/686 = 0,05 \text{ моль}; n(Pb^{2+}) = 3n(Pb_3O_4) = 0,15 \text{ моль}$$

$$m(Pb \text{ минерале}) = 0,15 \cdot 207 = 31,05 \text{ г}$$

3. Самое сложно установить второй металл, входящий в состав минерала. По своему описанию **В** очень похож на **К**. Это кислотный оксид (так как плохо растворяется в воде, о продукт сплавления этого оксида со щелочью в воде растворяется прекрасно), обладающий яркими окислительными свойствами (выделение хлора при взаимодействии с соляной кислотой). Однако этот оксид растворяется в азотной кислоте с образованием соли **Г**. Это может говорить об амфотерности **В**, однако в этом случае установить металл не удастся. Второй вариант – образование иловых ионов, когда в состав катиона кроме металла входит еще и кислород. Примером такого иона может быть титанил TiO^{2+} , входящий в состав различных солей: $TiOSO_4$ и других.

Проще всего установить второй металл по взаимодействию **В** с азотной кислотой, поскольку эта реакция не является окислительно-восстановительной (не происходит выделение газа). В состав иловых ионов может входить до трех атомов кислорода. Поэтому придётся рассмотреть 3 реакции:



При желании можно записать общее уравнение реакции и проводить расчеты по нему:



Мы не будем здесь рассматривать все три варианта, поскольку решение возможно только для реакции (2). Согласно этому уравнению, количество оксида металла в два раза меньше количество образующегося нитрата:

$$2 \cdot n(\text{M}_2\text{O}_x) = n(\text{MO}_2(\text{NO}_3)_{x-4})$$

$$2 \cdot \frac{5,46}{2M + 16x} = \frac{8,69}{M + 48 + 62 \cdot (x - 4)}$$

$$M + 62x - 200 = 0,796(2M + 16x)$$

$$0,592M = 46x - 200$$

$$M = 77,7x - 337,8$$

Перебирая разные значения x (разумно начинать с $x = 3$) для $x = 5$ получаем $M = 51$ г/моль, что соответствует ванадию.

Можно установить ванадий и по взаимодействию В с соляной кислотой. В этом случае идет ОВР (выделяется хлор) и образуется хлорид ванадила VOCl_2 . Но расчет из-за изменения степени окисления металла оказывается более сложным.

$$n(\text{V}_2\text{O}_5) = 8,19/182 = 0,045 \text{ моль}; n(\text{V}) = 2n(\text{V}_2\text{O}_5) = 0,09 \text{ моль}$$

$$m(\text{V в минерале}) = 4,59 \text{ г}$$

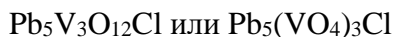
4. Последний элемент, входящий в состав минерала, разумеется кислород. Зная массу минерала и массы всех остальных элементов, можно определить количество кислорода:

$$m(\text{O в минерале}) = 42,48 - 4,59 - 31,05 - 1,065 = 5,775 \text{ г}$$

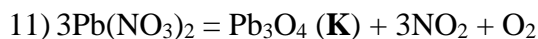
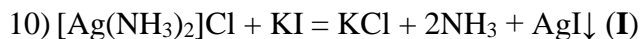
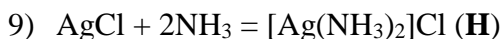
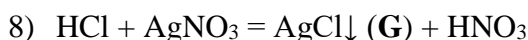
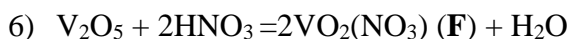
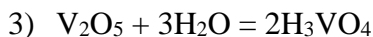
$$n(\text{O в минерале}) = 12,345/16 = 0,36 \text{ моль}$$

Таким образом, состав минерала $\text{X Pb}_a\text{V}_b\text{O}_c\text{Cl}_d$:

$$a:b:c:d = 0,15:0,09:0,36:0,03 = 5:3:12:1$$



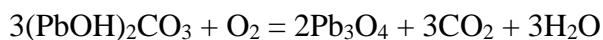
5. Уравнения реакций:





6. Соединения, имеющие тот же качественный состав, что и Pb_3O_4 (**K**): PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 .

7. Получение свинцового сурика (реакция 13):



Система оценивания:

Установление формулы минерала **X** – 6 баллов (3 балла, если не подтверждено расчетами)

Уравнение реакций 1-12 – по 0,5 балла за каждое уравнение, всего $12 \cdot 0,5 = 6$ баллов

Установление зашифрованных веществ **A-L** – по 0,5 балла за каждое вещество, всего $11 \cdot 0,5 = 5,5$ баллов

Приведены формулы оксидов свинца – по 0,5 баллов за каждую формулу, всего 1 балл.

Приведено уравнение реакции получения свинцового сурика - 1,5 балла.

Итого: 20 баллов

Задача 4. (20 баллов)

Условие задачи:

В закрытых колбах приготовили 5 растворов веществ А, В и С с различными концентрациями $[\text{A}]_0$, $[\text{B}]_0$, $[\text{C}]_0$ (см. таблицу). Спустя 1 час выдерживания при постоянной температуре анализ растворов показал, что концентрации исходных веществ А, В и С несколько уменьшились, а также появились новые неизвестные вещества X, Y и Z:

Начальные концентрации, ммоль/л

	Раствор №1	Раствор №2	Раствор №3	Раствор №4	Раствор №5
$[\text{A}]_0$	10	20	20	20	5
$[\text{B}]_0$	10	10	20	20	20
$[\text{C}]_0$	10	10	10	20	8

Концентрации спустя 1 час, ммоль/л

$[\text{A}]$	9.2	18.4	18	18	?
$[\text{B}]$	9.7	9.5	19	18.4	?
$[\text{C}]$	9.8	9.8	9.6	18.4	?
$[\text{X}]$	0.6	1.2	1.2	1.2	?
$[\text{Y}]$	0.2	0.4	0.8	0.8	?

[Z]	0.2	0.2	0.4	1.6	?
-----	-----	-----	-----	-----	---

На основе имеющихся данных, предположите, какие реакции происходят в системе. Запишите их стехиометрические уравнения, сохраняя буквенные обозначения веществ. Предскажите, чему будут равны концентрации А, В, С, Х, Y и Z спустя 1 час в растворе №5. Для справки:

- Скорость простой гомогенной химической реакции определяется как число элементарных актов реакции, происходящих в единице объёма системы за единицу времени, и может быть измерена в единицах $[\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}]$.
- За счёт протекания реакции концентрация каждого её участника за единицу времени изменяется на величину, равную скорости реакции, помноженной на стехиометрический коэффициент данного участника, взятый со знаком – или +, в зависимости от того, расходуется ли это вещество (реагент) или накапливается (продукт).
- Согласно закону действия масс, скорость простой реакции в разбавленном растворе пропорциональна произведению концентраций её реагентов в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

Решение:

Очевидно, что вещества Х, Y и Z образуются за счёт реакций между А, В и С. Необходимо понять, сколько таких реакций происходит одновременно.

Из данных таблицы видно, что степени превращения веществ А, В и С невелики. Так как, согласно ЗДМ, скорость каждой реакции зависит от концентраций реагентов, можно считать, что за 1 час эти скорости мало меняются и могут быть выражены через начальные концентрации реагентов. Скорости образования веществ Х, Y и Z, по существу, равны приведённым в таблице концентрациям, т.к. они выросли с нуля до этих значений за 1 час (т.е. за единицу времени).

Рассмотрим вещество Х. Видно, что на скорость его образования влияет только концентрация А: при её удвоении (сравнение растворов 1 – 2) Х образуется тоже в 2 раза больше. Увеличение концентраций В и С (сравнение растворов 2 – 3 и 3 – 4) не влияет на скорость его образования. Следовательно, Х образуется только из А. Т.к. скорость реакции пропорциональна концентрации А (первый порядок), стехиометрический коэффициент при А должен быть равен 1.

Таким образом, реакция 1: $A \rightarrow X$.

При $[A]_0 = 10 \text{ ммоль/л}$ её скорость равна $0.6 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Если бы реакция 1 была единственным путём превращения А, то его расход должен быть равен количеству образовавшегося Х. Однако мы видим, что в действительность он больше:

Для раствора №1 $[A]_0 - [A] = 0.8$ ммоль/л (а должно быть 0.6)

Для раствора №2 $[A]_0 - [A] = 1.6$ ммоль/л (а должно быть 1.2)

Следовательно, А дополнительно расходуется на образование других веществ.

Рассмотрим вещество Y. Видно, что скорость его образования удваивается как при удвоении $[A]_0$ (сравнение растворов 1 – 2), так и при удвоении $[B]_0$ (сравнение растворов 2 – 3), а от концентрации С – не зависит (сравнение растворов 3 – 4). Следовательно, Y должно образовываться из А и В, причём пропорциональность скорости концентрациям обоих реагентов (первый порядок по каждому) говорит о том, что стехиометрические коэффициенты при А и В должны быть равны единице. Стехиометрический коэффициент при Y тоже равен 1, т.к. в первом растворе из 0.8 ммоль/л А 0.6 пошло на образование X, а 0.2 – на образование 0.2 ммоль/л Y (соотношение 1:1).

Следовательно, реакция 2: $A + B \rightarrow Y$.

При $[A]_0 = [B]_0 = 10$ ммоль/л её скорость равна $0.2 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Из данных таблицы мы видим, что для каждого раствора уменьшение концентрации А равно сумме концентраций образовавшихся X и Y. Это подтверждает правильность сделанных выводов и говорит о том, что А расходуется только на образование X и Y. В то же время, расход В больше, чем накопление Y – значит, данный реагент расходуется и на образование Z.

Рассмотрим вещество Z. Скорость его образования не зависит от концентрации А (сравнение растворов 1 – 2), удваивается при удвоении $[B]_0$ (сравнение растворов 2 – 3), а при удвоении $[C]_0$ возрастает в 4 раза. Следовательно, стехиометрический коэффициент при В должен быть 1 (первый порядок), а при С – 2 (второй порядок). Найдём коэффициент при Z. В первом растворе 0.3 ммоль/л В было израсходовано на образование 0.2 ммоль/л Y и 0.2 ммоль/л Z. Поскольку коэффициент при Y равен 1, 0.2 ммоль/л Z должно было образоваться из 0.1 ммоль/л В, т.е. коэффициент при Z равен 2. Это подтверждается также тем фактом, что количество Z равно расходу С во всех растворах.

Следовательно, реакция 3: $B + 2C \rightarrow 2Z$.

При $[B]_0 = [C]_0 = 10$ ммоль/л её скорость равна $0.1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Предскажем теперь состав раствора №5.

Скорость первой реакции (образования X) зависит только от концентрации А, при этом прямо ей пропорциональна. По сравнению с первым экспериментом $[A]_0$ уменьшилась в 2 раза – следовательно, вдвое уменьшится и количество образовавшегося X: $[X] = 0.3$ ммоль/л.

Скорость второй реакции (образования Y) прямо пропорциональна концентрациям A и B. По сравнению с первым раствором $[A]_0$ уменьшилась в 2 раза, а $[B]_0$ – увеличилась в 2 раза. Следовательно, скорость реакции не поменяется: $[Y] = 0.2$ ммоль/л.

Скорость третьей реакции (образования Z) прямо пропорциональна концентрации B и концентрации C в квадрате. Составим отношение скоростей для раствора №5 и раствора №1: $v_5/v_1 = (20 \cdot 8^2)/(10 \cdot 10^2) = 1280/1000 = 1.28$. Во столько раз скорость реакции 3 в пятом растворе будет больше, чем в первом. Следовательно, концентрация Z будет равна $[Z] = 0.2 \cdot 1.28 = 0.256$ ммоль/л

Принимая во внимание стехиометрию реакций, найдём недостающие концентрации A, B и C:

$$[A] = 5 - 0.3 - 0.2 = 4.5 \text{ ммоль/л}$$

$$[B] = 20 - 0.2 - 0.256/2 = 19.672 \text{ ммоль/л}$$

$$[C] = 8 - 0.256 = 7.744 \text{ ммоль/л}$$

Ответы и разбалловка:

Реакции		
Реакция 1	$A \rightarrow X$	3 балла
Реакция 2	$A + B \rightarrow Y$	3 балла
Реакция 3	$B + 2C \rightarrow 2Z$	3 балла
Состав раствора №5		
[A]	4.5 ммоль/л	1 балл
[B]	19.672 ммоль/л	2 балла
[C]	7.744 ммоль/л	2 балла
[X]	0.3 ммоль/л	2 балла
[Y]	0.2 ммоль/л	2 балла
[Z]	0.256 ммоль/л	2 балла

Сумма: 20 баллов

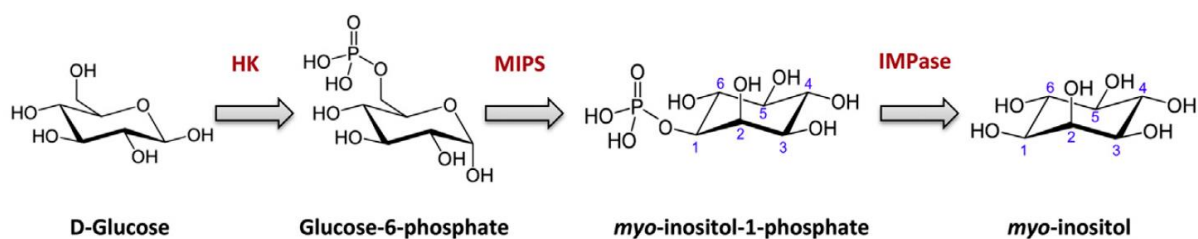
Задача 5. Двуликий Янус или катион - месть доцентов. (25 баллов)



Два различных вещества имеют одинаковое название «гексол», которое для обоих не является строгим с точки зрения номенклатуры. Оба вещества имеют стереоизомеры. У обоих веществ, как следует из названия, в составе содержится шесть ОН-групп.

Первое вещество, назовем его условно «гексол I», было синтезировано еще в конце XIX века. Его строение и то, что оно имеет стереоизомеры, было открыто лишь в 1914 году известным швейцарским химиком, органиком по образованию, лауреатом Нобелевской премии 1913 года «..за работу о природе связей атомов в молекулах...». Данное вещество, представляющее собой коричневато-фиолетовые или черные кристаллы плохо растворимые в воде, может быть синтезировано в три стадии. Продукты всех стадий и исходное вещество интенсивно окрашены. В первой стадии водный раствор вещества X с массовыми долями элементов в нем 38,02%, 20,69% и 41,29% обрабатывают пероксидом водорода в присутствии вещества $\text{CN}_2\text{H}_8\text{O}_3$ и продукта его гидролиза. В результате образуются красные призматические кристаллы Y, водные растворы которых неустойчивы на свету. Если к раствору Y добавить большой избыток концентрированного раствора HCl , то раствор приобретает насыщенную синюю окраску, и выделяется смесь газов желто-зеленого цвета. При пропускании данной газовой смеси через избыток известковой воды раствор становится мутным. На второй стадии производят обработку Y разбавленным раствором серной кислоты с последующим добавлением небольшими порциями этилового спирта. В результате образуется вещество Z, которое может иметь два геометрических изомера, но в синтезе образуется преимущественно цис-изомер. Массовые доли элементов исходного вещества X в Z составляют 19,2%, 15,6%, 41,7% соответственно. На последней стадии производится обработка Z основанием. При этом числа молей Z и «гексола I» в данной реакции соотносятся как 4 к 1. Третья стадия обратима: если добавить к «гексолу I» концентрированную соляную кислоту, то образуется снова Z. Массовые доли элементов исходного вещества X в конечном «гексоле I» составляют 28,39% 11,56% 34,69% соответственно.

«Гексол II» известен также под названием инозитол или витамин B₈. Основной промышленный способ его получения — биотехнологический:



MI de novo BIOSYNTHESIS from D-glucose

Запишите схему синтеза «гексоло I». Сколько стерео-изомеров есть у «гексоло I» и сколько у «гексоло II»? Какой из стереоизомеров «гексоло II» на ваш взгляд наиболее устойчив и почему? Какая теория была создана упомянутым лауреатом Нобелевской премии? Почему на стадии 2 синтеза «гексоло I» образуется преимущественно цис-изомер?

Решение:

Исходя из величин массовых долей в исходном веществе X, можно заметить, что оно, скорее всего имеет неорганическую природу. Во всяком случае, даже если оно органическое, то оно совершенно точно не содержит водород, согласно массовым долям (максимальная массовая доля водорода в метане 25%). На мысль о неорганической природе вещества наводит и то, что продукты всех стадий и исходное соединение – вещества интенсивно окрашенные. При этом, как видно из последующих взаимодействий вещество Y в кислой среде является сильным окислителем, т.к. выделяющаяся смесь газов совершенно точно содержит хлор. Вещество $\text{CN}_2\text{H}_8\text{O}_3$ – карбонат аммония, а продукт его гидролиза – водный раствор аммиака. Таким образом что-то окисляется пероксидом водорода в слабощелочной среде в присутствии комплексообразователя. Все это указывает на то, что в исходном соединении содержится переходный металл 3d ряда. Наиболее подходящим кандидатом представляется кобальт, поскольку именно он в присутствии аммиака или другого комплексообразователя схожей природой, может быть окислен до с.о. +3, но при разрушении комплекса в кислой среде кобальт становится сильным окислителем. С другой, стороны массовая доля одного из элементов в веществе X в два раза больше, чем другого. Наиболее подходящими кандидатами являются сера и кислород. И отсюда можно прийти к заключению, что вещество X – сульфат кобальта (II). В первой реакции происходит его окисление в присутствии аммиака с образованием амино-комплекса. Но, то, что при добавлении HCl к X выделяется эквимольная смесь газов, один из которых хлор, а другой, согласно молекулярной массе – углекислый газ. Поэтому или карбонат, или сульфат ион входят во внутреннюю сферу комплекса. На второй стадии происходит

замещение одного из лигандов внутренней сферы, но поскольку обработка производится раствором серной кислоты, то во внутренней сфере происходит замена бидентатного карбоната на две молекулы воды, что можно понять по массовым долям, при условии, что степень окисления кобальта сохраняется. На данной стадии образуется цис-изомер из-за того, что уходящий лиганд освобождает две соседние координационные вакансии. На последней стадии происходит тетрамеризация комплекса, что отражается в мольном отношении продукта и реагента. Вода во внутренней сфере комплекса под действием основания превращается в гидроксогруппы, которые выступают как мостиковые лиганды. При этом атом кобальта, связанный с шестью гидроксо-группами выступает как хиральный центр.

Ответ: гексол1 — трис [мю-дигидроксидо-тетрамминкобальт (III)] кобальт (III) сульфат
 гексол2 — циклогексан 1,2,3,4,5,6 — гексол. Указание на то, что гексол I – неорганическое вещество – 1 балл. Имеет 9 стереоизомеров (2 балла). Координационная теория Вернера (3 балла). Из-за бидентатности карбонатного иона (2 балла).

