

11 класс

Общие указания:

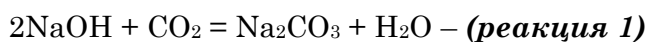
- из предложенных шести задач оцениваются пять с наибольшим баллом
- если в задаче требуются расчёты, они обязательно должны быть

Задача 1

Какой объем (при н.у.) углекислого газа должен поглотить 1 литр 2%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,02 г/мл), чтобы рН полученного раствора стал равен 10,0? Изменением объема раствора при поглощении газа пренебречь. Какой объем 0,10 М соляной кислоты пойдет на титрование 10 мл полученного раствора при использовании фенолфталеина в качестве индикатора? Что будет, если вместо фенолфталеина использовать метилоранж? Запишите уравнения всех протекающих реакций. $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,27 \cdot 10^{-7}$, $K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,68 \cdot 10^{-11}$

Решение

При поглощении гидроксидом натрия углекислого газа сначала образуется карбонат натрия, а затем гидрокарбонат натрия:



Рассчитаем молярную концентрацию NaOH в исходном растворе:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{1000 \omega(\text{NaOH}) \rho}{M(\text{NaOH})} = \frac{1000 \cdot 0,02 \cdot 1,02}{40} = 0,51 \text{ моль/л}$$

Если считать, что весь гидроксид натрия нацело превратился в карбонат, то концентрация Na_2CO_3 составит 0,255 М. Рассчитаем примерный рН такого раствора:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{(K_r \cdot C(\text{Na}_2\text{CO}_3))} = \sqrt{\left(\frac{K_W}{K_{a2}} \cdot C(\text{Na}_2\text{CO}_3)\right)} = \sqrt{\left(\frac{1 \cdot 10^{-14}}{4,68 \cdot 10^{-11}} \cdot 0,255\right)} = 0,0074 \text{ М}$$

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg(0,0074) = 11,9$$

Как мы видим, полученный раствор имеет слишком высокое значение рН и необходимо дальнейшее поглощение углекислого газа с образованием гидрокарбоната. При этом образуется буферный раствор, состоящий из карбоната и гидрокарбоната натрия. Определим состав этого буферного раствора:

$$pH = pK_{a2} + \lg \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$10,0 = 10,33 + \lg \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

$$[CO_3^{2-}] = 0,468 [HCO_3^-]$$

Обозначим количество Na_2CO_3 за x моль, а количество $NaHCO_3$ за y моль. Составим и решим систему уравнений с учетом материального баланса по натрию:

$$\begin{cases} 2x + y = 0,51 \\ x = 0,468y \end{cases}$$

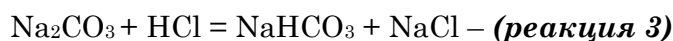
$$x = 0,123 \text{ моль}; \quad y = 0,263 \text{ моль}$$

Общее количество углекислого газа, которое необходимо поглотить равно сумме количеств карбоната и гидрокарбоната:

$$n(CO_2) = n(Na_2CO_3) + n(NaHCO_3) = 0,123 + 0,263 = 0,386 \text{ моль}$$

$$V(CO_2) = n(CO_2) \cdot V_m = 0,386 \cdot 22,4 = \underline{\underline{8,65 \text{ л}}}$$

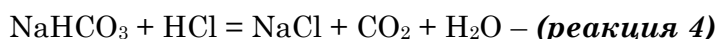
Фенолфталеин имеет рН перехода в щелочной области, поэтому при его использовании будет оттитровываться только карбонат:



Поскольку объем раствора равен 1 л, то $C(Na_2CO_3) = 0,123 \text{ М}$. Рассчитаем объем стандартного раствора соляной кислоты, который пойдет на титрование аликвоты:

$$V(HCl) = \frac{C(Na_2CO_3) \cdot V(\text{аликвоты})}{C(HCl)} = \frac{0,123 \cdot 10}{0,1} = \underline{\underline{12,3 \text{ мл}}}$$

У метилоранжа рН перехода в кислой области, поэтому объем HCl , который пойдет на титрование аналогичной аликвоты будет существенно больше (50,9 мл вместо 12,3 мл), т.к. будет протекать нейтрализация гидрокарбоната:



Критерии оценивания:

Уравнения реакций 1–4 – по 1 баллу (всего 4 балла)

Вывод о том, что образуется буферный раствор – 4 балла

Верно рассчитан объем углекислого газа – 6 баллов
(из них **3 балла** за расчет состава буферного раствора и **3 балла** за расчет объема)

Верно рассчитан объем соляной кислоты – 3 балла
(если объем не рассчитан, но указано, что титрование идет только по одной ступени – **1 балл**)

Указано, что при замене индикатора объем титранта увеличится – 3 балла
(с обоснованием, без обоснования **1 балл**)

Итого 20 баллов

Задача 2

Смесь двух безводных хлоридов **F** и **G** массой 30 г растворили в 300 г воды и разделили полученный раствор на три равные части. К первой порции раствора прибавили избыток водного раствора нитрата серебра. При этом выпало 25,859 г белого творожистого осадка нерастворимого в азотной кислоте. Ко второй порции прибавили избыток раствора сульфида натрия. При этом выпало 1,401 г черного осадка. К третьей порции раствора по каплям прибавили 100 г 5% раствора гидроксида натрия. При этом выпадение осадка не наблюдалось, однако произошло изменение окраски раствора. Определите вещества **F** и **G**, и рассчитайте их массовые доли в исходной смеси, если известно, что молярная масса **F** больше молярной массы **G**. Запишите уравнения описанных реакций. При расчетах используйте точные значения атомных масс.

Решение

Поскольку в ходе описываемых превращений наблюдается изменение окраски, как минимум один из исходных хлоридов содержит переходный металл. Гидроксиды переходных металлов нерастворимы, поэтому отсутствие выпадения осадка при добавлении щелочи и изменение окраски раствора свидетельствуют о протекании процесса комплексообразования. Т.к. осадок не появляется даже при добавлении небольших количеств щелочи (по каплям), речь не может идти об образовании гидроксокомплексов. Таким образом, можно предположить, что второй хлорид представляет собой хлорид аммония, который при реакции со щелочью будет давать аммиак, связывающий катион металла в аммиачный комплекс. Итак, вещество **G** – NH_4Cl (так как молярная масса хлорида аммония меньше молярной массы любого хлорида переходного металла). Устойчивые окрашенные аммиачные комплексы образуют в основном двухзарядные катионы 3d-металлов. Т.е. металл в хлориде **F** с высокой вероятностью двухвалентен. Запишем его формулу условно как MeCl_2 . При реакции хлорида **F** с сульфидом натрия будет выпадать осадок сульфида MeS . Масса смеси хлоридов в одной порции в 3 раза меньше первоначальной, т.е. составляет 10 г. Количество хлорида серебра (белый осадок нерастворимый в азотной кислоте) $n(\text{AgCl}) = m(\text{AgCl})/M(\text{AgCl}) = 0,18043$ моль.

Обозначим количество хлорида аммония за x моль, количество хлорида **F** за y моль, а молярную массу металла в **F** за z г/моль. Составим и решим систему из трех уравнений относительно суммы масс хлоридов, количества хлорида серебра и массы сульфида:

$$\begin{cases} 53,489x + (z + 70,9)y = 10 \\ x + 2y = 0,18043 \\ (z + 32,06)y = 1,401 \end{cases}$$

$$x = 0,14955 \text{ моль}$$

$$y = 0,01544 \text{ моль}$$

$$z = 58,68 \text{ г/моль, что соответствует никелю Ni}$$

Если расчет проводить недостаточно точно, то никель можно перепутать с кобальтом.

Масса хлорида аммония в порции 10 г:

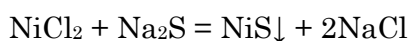
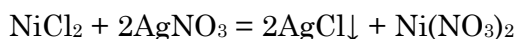
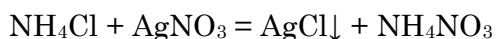
$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,14955 \cdot 53,489 = 8,000 \text{ г}$$

Соответственно, $\omega(\text{NH}_4\text{Cl}) = 80\%$, $\omega(\text{NiCl}_2) = 20\%$ (в исходной смеси массовые доли компонентов такие же).

Уравнения реакций:



$\text{NiCl}_2 + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 6\text{NaOH} = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + 6\text{NaCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ (допускаются другие варианты написания реакции образования аммиачного комплекса)



Критерии оценивания:

Вывод о наличии переходного металла – 2 балла

Вывод о том, что G – хлорид аммония – 4 балла

*Определение металла в F – 5 баллов
(без расчета – 0 баллов)*

Расчет массовых долей F и G – по 2 балла (всего 4 балла)

*Уравнения реакций – по 1 баллу (всего 5 баллов)
(неверно уравненные по 0,5 балла)*

Если в ходе расчетов получился кобальт, расчеты и уравнения реакций также оценивать полным баллом

Итого 20 баллов

Задача 3

Твердое белое вещество **A** поглощает углекислый газ и в растворе, и в твердом виде, причем 10 г **A** способны поглотить 2,0 л (н.у.) углекислого газа. При этом образуется вещество **B** с ионной кристаллической решеткой. Взаимодействие **B** с веществом **B** приводит к образованию соединения **Г** с молекулярной решеткой и вещества **Д** с ионной решеткой. В определенных условиях вещество **Г** разлагается с выделением углекислого газа и образованием вещества **Е** широко применяемого в органическом синтезе. Определите неизвестные вещества **A–E**, если известно, что вещество **Д** окрашивает пламя в фиолетовый цвет, вещество **A** не самовоспламеняется на воздухе, а вещество **B** представляет собой бесцветный газ с плотностью 4,045 г/л (при температуре 25 °С и давлении 1 атм).

Решение

Рассчитаем молярную массу газа **B**:

$$M(B) = \frac{\rho RT}{p} = \frac{4045 \frac{\text{г}}{\text{м}^3} \cdot 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 298 \text{ К}}{101325 \text{ Па}} = 98,9 \approx 99 \text{ г/моль}$$

Данной молярной массе соответствует фосген COCl_2

Окрашивание пламени в фиолетовый цвет указывает на наличие калия в соединении **Д**. Поскольку вещество **Д** получается после реакции с фосгеном, по всей видимости, **Д** – это хлорид калия KCl .

Исходя из условия задачи вещества **A** явно содержит калий. Считая, что **A** поглощает эквивалентное количество углекислого газа, рассчитаем молярную массу **A**:

$$M(A) = \frac{m(A) \cdot V_m}{V(\text{CO}_2)} = \frac{10 \text{ г} \cdot 22,4 \text{ л/моль}}{2,0 \text{ л}} = 112 \text{ г/моль}$$

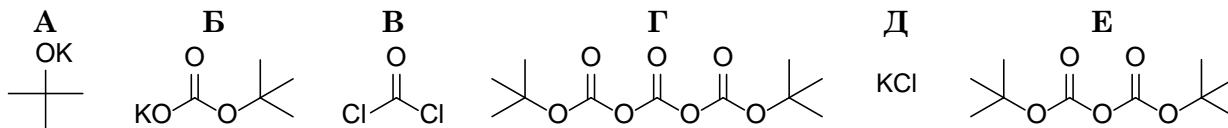
Соединение **A** явно обладает основной природой (обычные соли калия не реагируют в твердом виде с углекислым газом), однако устойчивость на воздухе исключает калийорганические соединения. Для гидроксида калия у **A** слишком большая молярная масса. Отсюда можно предположить, что **A** – алколюлят калия ROK . Молярная масса радикала **R**:

$$M(R) = M(\text{ROK}) - M(\text{K}) - M(\text{O}) = 112 - 39 - 16 = 57 \frac{\text{г}}{\text{моль}}, \text{ следовательно } R = \text{C}_4\text{H}_9$$

Таким образом, **A** – алколюлят одного из бутиловых спиртов.

При взаимодействии **A** с углекислым газом образуется бутилкарбонат калия **B**.

Взаимодействие **B** с фосгеном дает дибутилтрикарбонат **Г** и хлорид калия **Д**. При выделении углекислого газа **Г** превращается в один из дибутилдикарбонатов, из которых широкое применение получил только ди-*трет*-бутилдикарбонат $(\text{Boc})_2\text{O}$, используемый для защиты аминов и спиртов. Таким образом, во всех рассмотренных случаях мы имеем дело с *трет*-бутильными производными.



Критерии оценивания:

Расчет молярной массы газа В – 2 балла

Вывод о том, что Д содержит калий – 2 балла

Определение веществ В и Д – по 2 балла (всего 4 балла)

*Определение веществ А, Б, Г, Е – по 3 балла (всего 12 баллов)
(если строение бутильной группы указано неверно или не указано, то по 2 балла)*

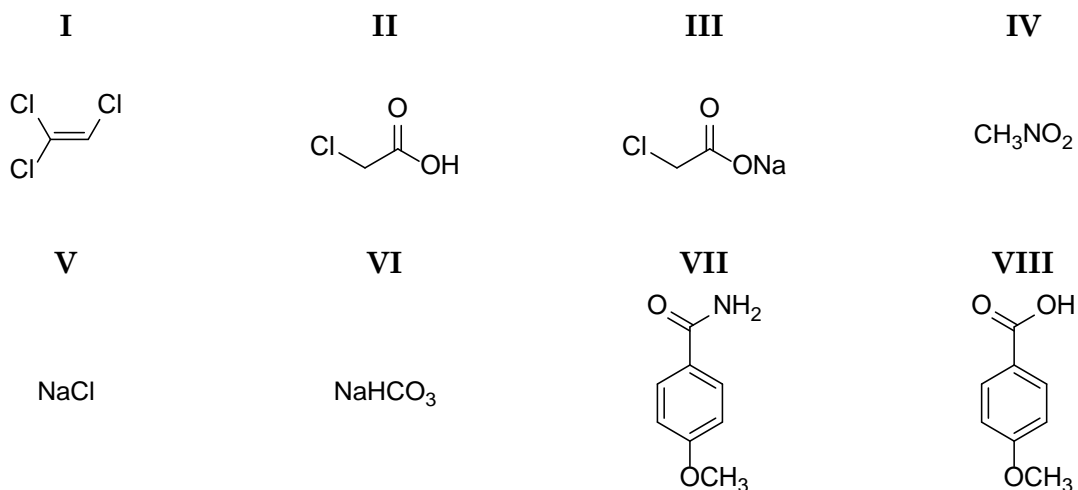
Итого 20 баллов

Задача 4

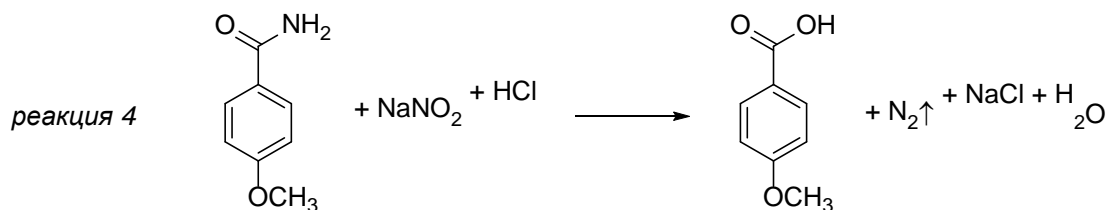
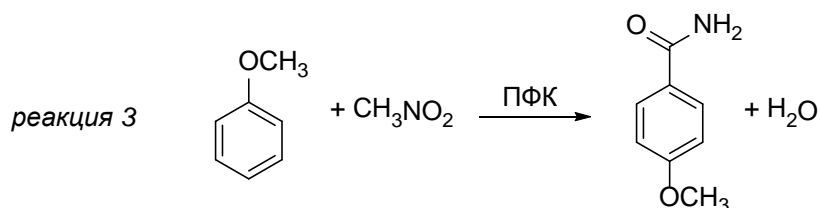
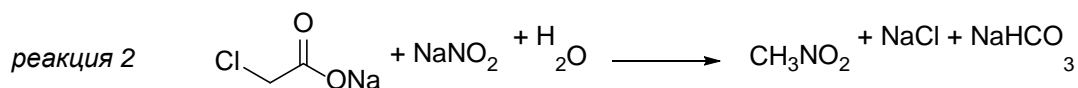
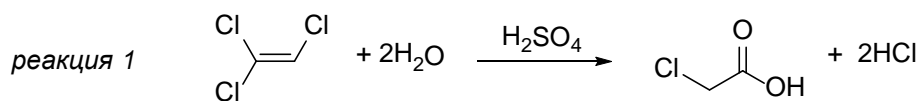
Летучее органическое вещество **I**, ранее применявшееся в качестве анестетика, состоит из трех элементов и имеет относительную плотность паров по водороду около 65,75. Гидролиз соединения **I** водным раствором серной кислоты при повышенной температуре приводит к образованию соединения **II**, обладающего кислотными свойствами (*реакция 1*). Вещество **III**, представляющее собой натриевую соль **II**, реагирует с водным раствором нитрита натрия, давая органическое вещество **IV**, состоящее из четырех элементов, а также неорганические вещества **V** и **VI**, которые можно встретить практически на любой кухне (*реакция 2*). При взаимодействии вещества **IV** с метоксибензолом в присутствии полифосфорной кислоты образуется соединение **VII**, состоящее из тех же элементов, что и вещество **IV** (*реакция 3*). Если вещество **VII** обработать подкисленным водным раствором нитрита натрия образуется состоящее из трех элементов соединение **VIII** (*реакция 4*), практически нерастворимое в воде, но растворимое в водном растворе гидроксида натрия. Определите неизвестные вещества **I–VIII** и запишите уравнения реакций 1–4, если известно, что вещество **VI** в промышленности получают из вещества **V**, а молярная масса вещества **VIII** больше молярной массы вещества **VII** на 1 г/моль.

Решение

Неорганические вещества, которые можно встретить практически на любой кухне это поваренная соль NaCl и пищевая сода NaHCO₃. В промышленности соду получают из хлорида натрия по методу Сольве. Таким образом, вещество **V** – это NaCl, а **VI** – NaHCO₃. Отсюда можно сделать вывод, что вещества **I**, **II** и **III** содержат хлор. Вещество **I** состоит из трех элементов. По всей видимости эти элементы: С, Н и Cl (оксогалогениды углерода вроде фосгена или оксалилхлорида как анестетики не применяются). Молярная масса **I**: $M(I) = 2D_{H_2} = 2 \cdot 65,7 = 131,4$ г/моль, что соответствует трихлорэтилену. При гидролизе трихлорэтилена образуется хлоруксусная кислота **II**. Взаимодействие хлорацетата натрия **III** с водным раствором NaNO₂ – лабораторный метод получения нитрометана. Таким образом, мы установили, что вещество **IV** – это CH₃NO₂. Из описания свойств вещества **VIII** можно сделать вывод, что это карбоновая кислота. Поскольку в кислых средах протекают, как правило, электрофильные процессы, а метокси-группа является ориентантом первого рода, вещество **VIII** – это 4-метоксибензойная кислота. Вещество **VII** является азотосодержащим. Возможность превращения **VII** в **VIII** с помощью подкисленного раствора нитрита натрия указывает на то, что соединение **VII** – 4-метоксибензамид. Действительно, молярные массы кислоты и амида отличаются на 1 г/моль.



Уравнения реакций:



Критерии оценивания:

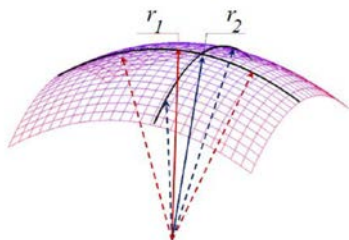
Определение веществ I–VIII – по 2 балла (всего 16 баллов)

Уравнения реакций 1–4 – по 1 баллу (всего 4 балла)

Итого 20 баллов

Задача 5

Капиллярные эффекты играют важную роль в различных областях химии и химической технологии. Основой капиллярных эффектов является неравенство давлений между фазами, разделенными искривленной поверхностью. Для количественного описания кривизны поверхности применяют понятие средней кривизны K :



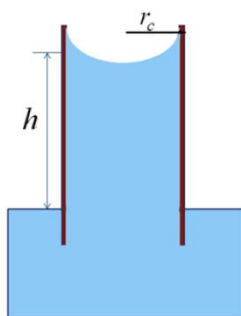
$$K = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2},$$

где K – средняя кривизна, r_1 – максимальный радиус кривизны, r_2 – минимальный радиус кривизны

Разница давлений между паром и жидкостью, разделенными криволинейной поверхностью раздела описывается законом Лапласа:

$$p^{\text{пар}} - p^{\text{жидк}} = \sigma K,$$

где σ – поверхностное натяжение жидкости,
 $K > 0$, если центр кривизны в паровой фазе,
 $K < 0$, если центр кривизны в жидкой фазе



1. Цилиндрический стеклянный капилляр поместили в воду (см. рисунок слева). На какую высоту поднимется вода в капилляре радиусом $r_c = 0,5$ мм, если ее поверхностное натяжение σ составляет $0,072$ Н/м? Смачивание считайте полным. Плотность воды примите за 1 г/мл. Плотностью воздуха пренебречь. Ускорение свободного падения $9,8$ Н/кг.

2. Качественно изобразите, что будет, если погрузить в воду капилляр, изготовленный из тефлона.

Как было показано выше, давления в сосуществующих фазах, разделенных искривленной поверхностью, различаются. Следовательно, давление насыщенного пара над искривленной поверхностью будет зависеть от кривизны этой поверхности. Описывается эта зависимость уравнением Кельвина:

$$p_K = p_{K=0} \cdot e^{-\frac{V_m^{\text{жидк}} \sigma K}{RT}},$$

где p_K – давление насыщенного пара над криволинейной поверхностью, $p_{K=0}$ – давление насыщенного пара над плоской поверхностью, $V_m^{\text{жидк}}$ – молярный объем жидкости

3. Условия проведения химического синтеза требует поддержания в реакторе относительной влажности не более 10% . Для снижения влажности в реакторе используется цеолит (пористый каркасный алюмосиликат), полностью смачиваемый водой. Определите максимальный диаметр пор цеолита, при применении которого будут удовлетворены требуемые условия по влажности. Для решения задачи поры цеолита считать цилиндрическими. Температура проведения синтеза 25°C .

Решение

1. В тонком полностью смачиваемом цилиндрическом капилляре форму мениска можно считать сферической, поэтому радиусы кривизны для нее равны друг другу и соответствуют радиусу капилляра (**3 балла**).

Понижение давления в капилляре рассчитаем по закону Лапласа:

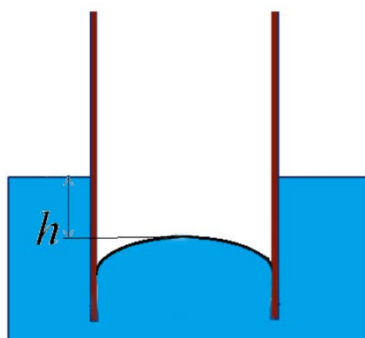
$$\Delta p = \sigma K = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \frac{2\sigma}{r_c} = \frac{2 \cdot 0,072 \text{ Н/м}}{5 \cdot 10^{-4} \text{ м}} = 288 \text{ Па}$$

Понижения давления в капилляре приводит к подъему уровня жидкости до тех пор, пока капиллярное давление не уравновесится гидростатическим. Исходя из равенства давлений найдем высоту столба жидкости:

$$\Delta p = \rho g h$$

$$h = \frac{\Delta p}{\rho g} = \frac{288 \text{ Па}}{1000 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \cdot 9,8 \text{ Н/кг}} = 0,0294 \text{ м} = \mathbf{2,94 \text{ см}} \text{ (4 балла)}$$

2. Тефлон не смачивается водой, поэтому мениск в капилляре будет выпуклым. Таким образом, в капилляре будет повышенное давление, и мениск будет находиться ниже уровня жидкости:



3 балла – за форму мениска, **3 балла** – уровень жидкости в капилляре.

3. Для того, чтобы воспользоваться уравнением Кельвина рассчитаем молярный объем воды:

$$V_m^{\text{воды}} = \frac{M}{\rho} = \frac{0,018 \text{ кг/моль}}{1000 \text{ кг/м}^3} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$$

Верный расчет молярного объема воды – **2 балла**

Поскольку поры в цеолите цилиндрические, и он полностью смачиваемый, уравнение Кельвина можно переписать в следующем виде:

$$p_K = p_{K=0} \cdot e^{-\frac{2V_m^{\text{жидк}} \sigma}{rRT}}$$

Так как по условию требуемая относительная влажность 10%, то $\frac{p_K}{p_{K=0}} = 0,1$

$$\frac{p_K}{p_{K=0}} = e^{-\frac{2V_m^{\text{жидк}} \sigma}{rRT}}$$

$$\ln\left(\frac{p_K}{p_{K=0}}\right) = -\frac{2V_m^{\text{жидк}} \sigma}{rRT}$$

$$r = -\frac{2V_m^{\text{жидк}} \sigma}{RT \ln\left(\frac{p_K}{p_{K=0}}\right)} = -\frac{2 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{М}^3}{\text{МОЛЬ}} \cdot 0,072 \frac{\text{Н}}{\text{М}}}{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}} \cdot 298 \text{ К} \cdot \ln(0,1)} = 4,54 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 4,54 \text{ \AA}$$

Таким образом, минимальный диаметр пор в цеолите:

$$d = 2r = 2 \cdot 4,54 \text{ \AA} = 9,08 \text{ \AA} \approx 9 \text{ \AA}$$

Верный расчет диаметра пор – 5 баллов
(если вместо диаметра рассчитан радиус – 3 балла)

Критерии оценивания:

Вывод о равенстве радиусов кривизны – 3 балла

Расчет высоты столба – 4 балла

Рисунок тефлонового капилляра в воде – 6 баллов

Расчет молярного объема воды – 2 балла

Расчет диаметра пор цеолита – 5 баллов

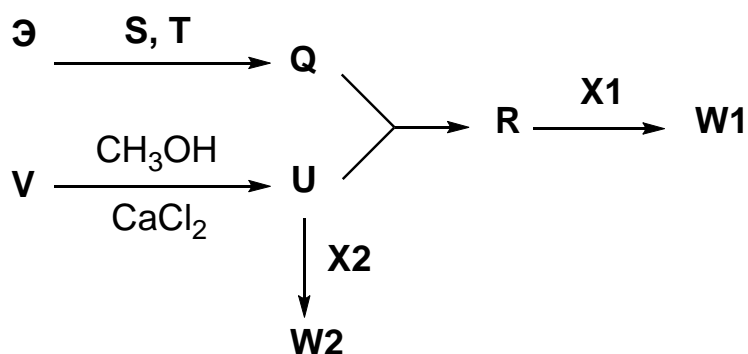
Итого 20 баллов

Задача 6

Смесь соединений **Q** и **R**, содержащих элементы **Э** и **Ю** соответственно, применяется как компонент специальных топлив для самолетов и ракет.

Жидкость **Q** получают, нагревая порошок простого вещества **Э** в атмосфере двух газов **S** и **T**, каждый из которых легче воздуха. Жидкость **R** получают из **Q** и соединения **U**, содержащего элемент **Ю**. Жидкость **U** может быть легко получена из доступного соединения **V**, при нагревании с метанолом и хлоридом кальция.

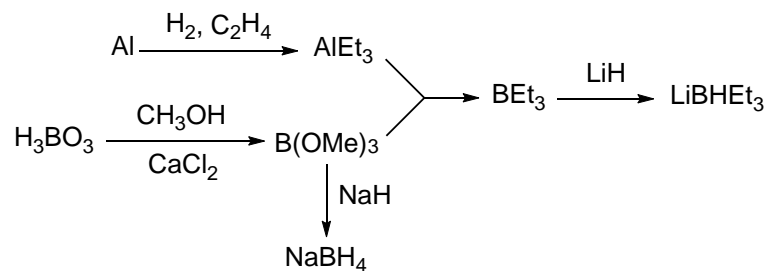
Вещество **R** также используют для получения реагента **W1**, являющегося сильным восстановителем. Для превращения **R** в **W1** используют вещество **X1**. Вещество **U** также применяется для получения другого сильного восстановителя – реагента **W2**, для этого используют вещество **X2**. Реагенты **X1** и **X2** получают с использованием газа **T**, а молярная масса **X1** в 3 раза меньше молярной массы **X2**.



1. Определите элементы **Э** и **Ю**, а также неизвестные вещества **Q**, **R**, **S**, **T**, **U**, **V**, **W1**, **W2**, **X1**, **X2**.
2. Сравните восстановительную способность реагентов **W1** и **W2**, приведите пример реакции, в которой может использоваться реагент **W1**.
3. Какую роль играет хлорид кальция при получении **U**?

Решение

1. Из описанных в условии превращений следует, что речь идет об элементарноорганических производных бора и алюминия. Алкилаланы получают взаимодействием порошка алюминия с водородом и алкеном. Поскольку единственный алкен, который легче воздуха это этилен, будем рассматривать реакции этильных производных. Информация о молярных массах **X1** и **X2** позволяет сделать вывод, что это гидриды лития и натрия, соответственно.



Э – алюминий Al, Ю – бор B.

Q	R	S	T	U	V	W1	W2	X1	X2
AlEt ₃	BEt ₃	C ₂ H ₄	H ₂	B(OMe) ₃	H ₃ BO ₃	LiBHEt ₃	NaBH ₄	LiH	NaH

Также в качестве соединения V принимаются B₂O₃ и Na₂B₄O₇.

2. Триэтилборгидрид лития является более сильным восстановителем, чем боргидрид натрия из-за донорного эффекта этильных групп. Например, в отличие от NaBH₄, LiBHEt₃ легко восстанавливает сложные эфиры до первичных спиртов. Также LiBHEt₃ применяют для восстановления пространственно нагруженных кетонов и эпоксидов.

3. Хлорид кальция связывает воду и смещает равновесие в сторону образования триметилбората.

Критерии оценивания:

Верно определены элементы Э и Ю – по 2 балла (всего 4 балла)

Верно определены вещества Q – V, W1, W2, X1, X2 – по 1 баллу (всего 10 баллов)

*Верное сравнение восстановительной способности W1 и W2 – 2 балла
(без обоснования – 1 балл)*

Любой верный пример применения LiBHEt₃ – 2 балла

Верно указана роль хлорида кальция – 2 балла

Итого 20 баллов