

2. КРИТЕРИИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОБЕДИТЕЛЕЙ И ПРИЗЕРОВ ОЛИМПИАДЫ

Второй (заключительный) этап олимпиады по химии Многопредметной олимпиады «Юные таланты» состоит из трех туров: отборочного и двух финальных – теоретического и экспериментального.

Максимально возможное количество баллов, которое может набрать участник за отборочный тур – 50. К участию в финальных (теоретическом и экспериментальном) турах допускаются участники, выполнившие работы отборочного тура и набравшие суммарно **не менее 15 баллов**, включая победителей и призеров олимпиады предыдущего года. Баллы отборочного тура не суммируются с баллами финальных туров.

Максимально возможное количество баллов, которое может набрать участник в финальных турах – 70, из которых 50 – за теоретический тур, а 20 – за экспериментальный тур.

Победителями олимпиады могут стать участники, имеющие не менее 50 баллов суммарно по финальным турам и балл которых составляет более 85% от максимально набранного балла в данной возрастной параллели.

Призерами олимпиады (2 степень) могут стать участники, имеющие не менее 40 баллов суммарно по финальным турам и балл которых составляет более 65% от максимально набранного балла в данной возрастной параллели.

Призерами олимпиады (3 степень) могут стать участники, имеющие не менее 32 баллов суммарно по финальным турам и балл которых составляет более 50% от максимально набранного балла в данной возрастной параллели.

3.2.2. Задания 10 класса

Задача №10-1

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

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

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

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

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

$$A = 40,67n$$

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

$n=2$, то $A = 81,34$ – нет элемента;

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

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

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

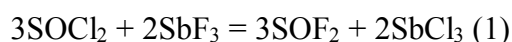
Так как строение А идентично строению В, то это его формула: $SO\text{Э}_2$:

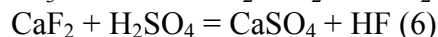
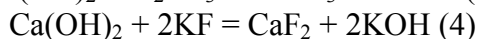
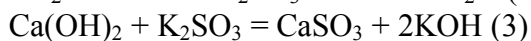
$$w(\text{Э}) = \frac{16}{32 + 16 + 2A(\text{Э})} = 0,1345$$

$$A(\text{Э}) = 35,48 \text{ – это хлор}$$

Тогда А – тионилхлорид ($SOCl_2$)

Уравнения реакций:





Неизвестные вещества:

А - SOCl_2

В - SOF_2

Д - CaSO_4

Х - CaSO_3

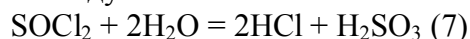
Б - SbF_3

Г - SO_2

Е - HF

У - CaF_2

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



Разбалловка

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

Задача №10-2

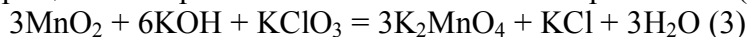
Хамелеон – перманганат калия.

Получение:

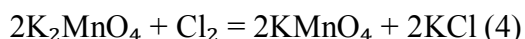
Первый способ – получение из манганата калия (У):



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

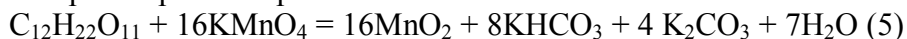


Третий способ – окисление манганата хлором:



Свойства

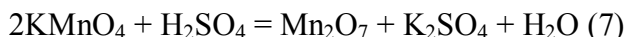
Взаимодействие с раствором сахара:



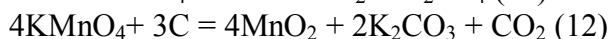
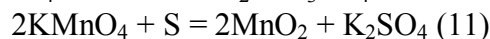
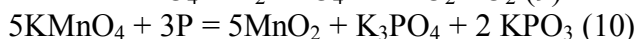
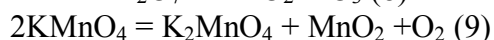
На свету в растворе:



На холоде с серной кислотой:



Mn_2O_7 – вещество Q



Разбалловка

Определение веществ X, Y, Z, Q	4x1б. = 4 б.
--------------------------------	--------------

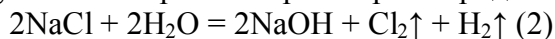
Написание уравнений реакций (1) – (14)	12x0,5б. = 6 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №10-3

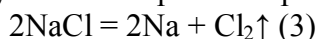
Хлороводород получают обработкой твердого хлорида натрия серной кислотой при нагревании:



Гидроксид натрия и хлор получают электролизом раствора хлорида натрия:



Металлический натрий и хлор получают электролизом расплава NaCl:



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

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

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

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

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

В результате получим:

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

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

Объем элементарной ячейки равен:

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

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

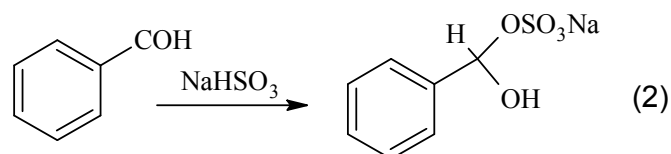
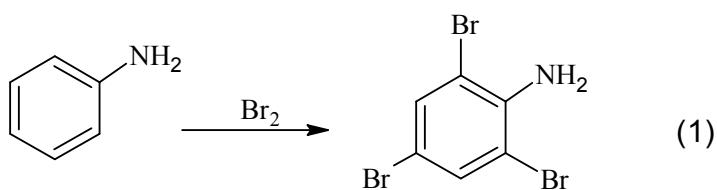
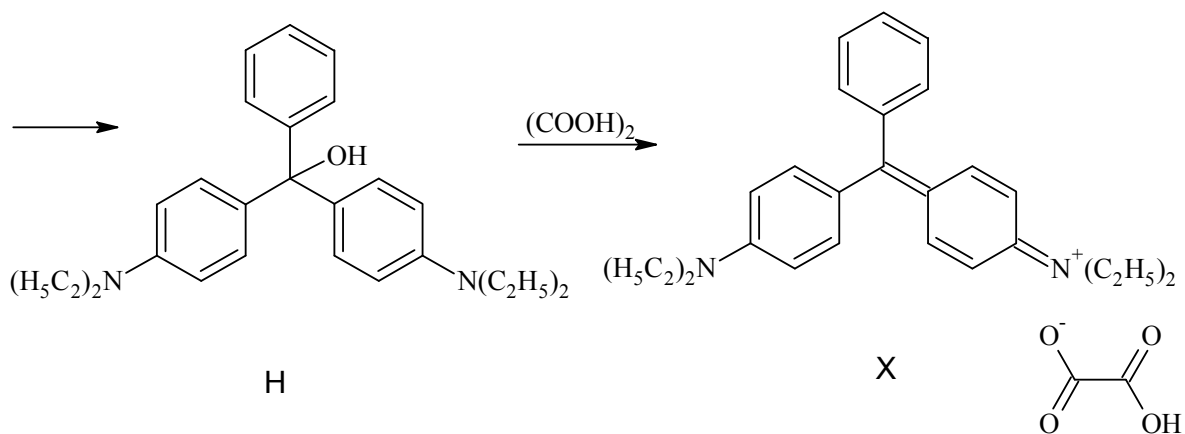
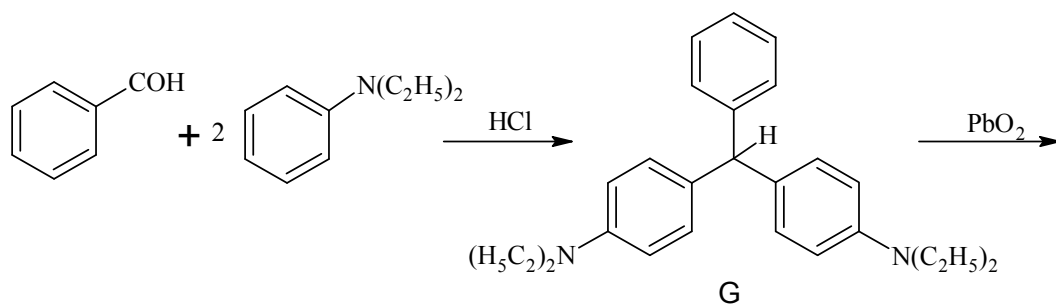
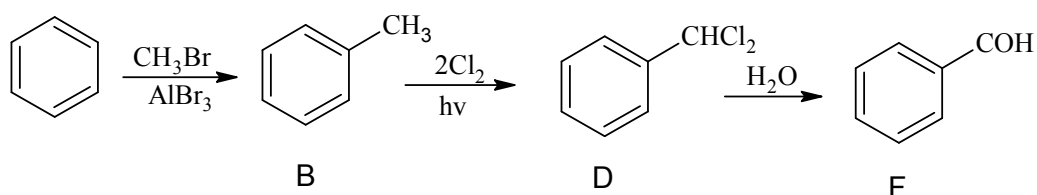
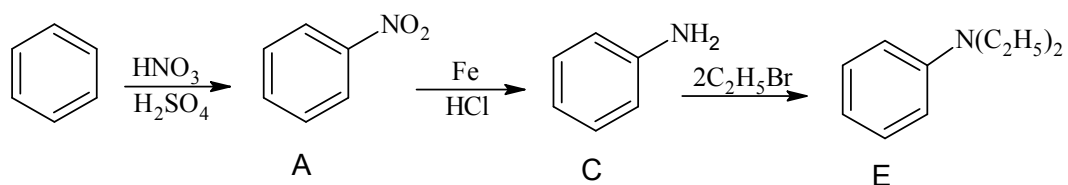
Кратчайшее расстояние $r(\text{Na-Cl}) = a/2 = 2.82 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 2.82 \text{ \AA}$.

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

Разбалловка

Расчет объема элементарной ячейки	2 б.
Расчет $r(\text{Na-Cl})$	1 б.
Состав твердого раствора и его электропроводность	1 б.
Написание уравнений реакций (1) – (3)	3x2б. = 6 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №10-4



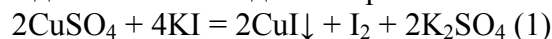
Вещество X – краситель бриллиантовый зеленый. В медицине используется в виде 1% или 2% спиртового раствора в качестве антисептика.

Разбалловка

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

Задача №10-5

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



Рассчитаем коэффициент распределения меди.

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

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

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

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

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

Запишем выражение для константы экстракции:

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

Выделив в выражении для константы экстракции выражение для коэффициента распределения получим:

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

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

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

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

Константа экстракции равна $K = 0,5$

Разбалловка

Написание уравнений реакций (1) – (2)	2x16. = 2 б.
Расчет коэффициентов распределения Cu(II)	2 б.
Объяснение зависимости коэффициента распределения от pH	2 б.
Вывод уравнения константы экстракции	1 б.
Уравнение связи K и D	1 б.
Вычисление константы экстракции	2 б.
ИТОГО	10 б.