

2.1.3. Задания 11 класса

Задача №11-1

- Исходя из свойств и греческого названия, можно предположить, что **X** – азот.
- Кислота, в которой азот находится в высшей степени окисления (мета-кислота) – азотная кислота (HNO_3).

Ортокислота, которая не была выделена в чистом виде, – ортоазотная кислота (H_3NO_4). В отличие от кислоты ортонитраты щелочных металлов выделены в чистом виде, например ортонитрат натрия Na_3NO_4 , который разлагается водой



- Определим формулу кислоты **Y**, если ее формулу можно представить как H_aN_b :

$$a : b = 2,3 / 1 : 96,7 / 14 = 2,3 : 6,9 = 1 : 3$$

Следовательно, **Y** – азидоводородная кислота (HN_3)

Азидом натрия заполняют подушки безопасности автомобиля. При срабатывании датчика удара, происходит инициирование разложения азиды натрия с выделением молекулярного азота:



Образующийся в результате реакции натрий поглощается соединениями кремния с образованием силиката натрия.

- Определим формулу вещества – компонента ракетных топлив. Примем, что вещество имеет брутто-формулу $\text{C}_k\text{H}_l\text{N}_m$:

$$k : l : m = 40,0 / 12 : 13,3 / 1 : 46,7 / 14 = 3,33 : 13,3 : 3,33 = 1 : 4 : 1$$

Простейшая формула CH_4N . Удвоение коэффициентов дает $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ или $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2$ – 1,1-диметилгидразин.

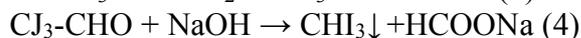
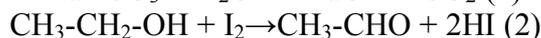
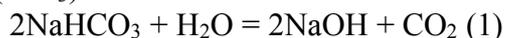
- Соли азотной кислоты – нитраты являются ценным макроудобрением и используются в сельском хозяйстве, что и доказывает несостоятельность названия «безжизненный».

Разбалловка

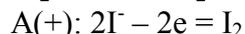
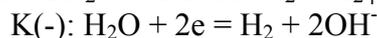
Определение элемента X	1 б.
Формулы и названия метокислоты и ортокислоты	2x1 б. = 2 б.
Уравнение реакции (1) и (2)	2x1 б. = 2 б.
Установление формулы Y и его название	2 б.
Определение формулы и названия 1,1-диметилгидразина	2 б.
За указание на применение нитратов в сельском хозяйстве	1 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №11-2

- Вещество **X** – это иодоформ (CHI_3)



2. При электролизе спиртового раствора иодида калия образуются гидроксид калия и молекулярный иод:



В полученной смеси, содержащей иод, гидроксид калия и спирт протекают реакции (2) – (4) с образованием иодоформа.

3. Указанная качественная реакция называется иодоформной пробой (или в более общем, галоформная проба) и используется для обнаружения метилкетонов, вторичных спиртов, способных образовывать метилкетоны при окислении), этаналь и этанол.

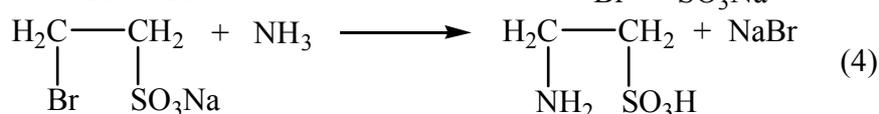
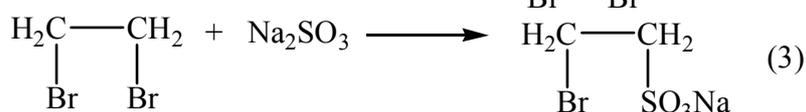
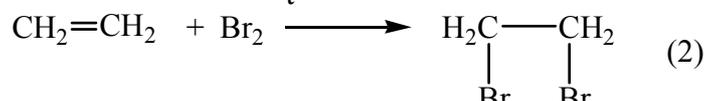
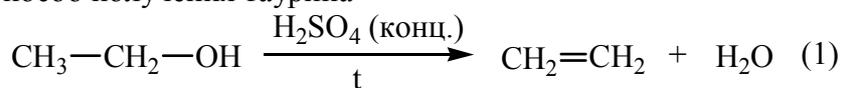
4. В качестве замены иодида калия можно использовать хлорид или бромид щелочного металла, поэтому реакцию называют галоформной пробой. При замене иодида на бромид или хлорид образуются жидкие при комнатной температуре бромформ или хлороформ.

Разбалловка

Определение вещества X	1 б.
Написание уравнений реакций (1) – (4)	4x1 б. = 4 б.
Описание процессов при электролизе KI и уравнение (5)	2 б.
За указание, что это галоформная (иодоформная) проба	1 б.
За указание веществ, которые могут быть обнаружены (не менее 2х веществ или классов)	1 б.
За объяснение возможности использования других галогенидов	1 б.
ИТОГО	10 б.

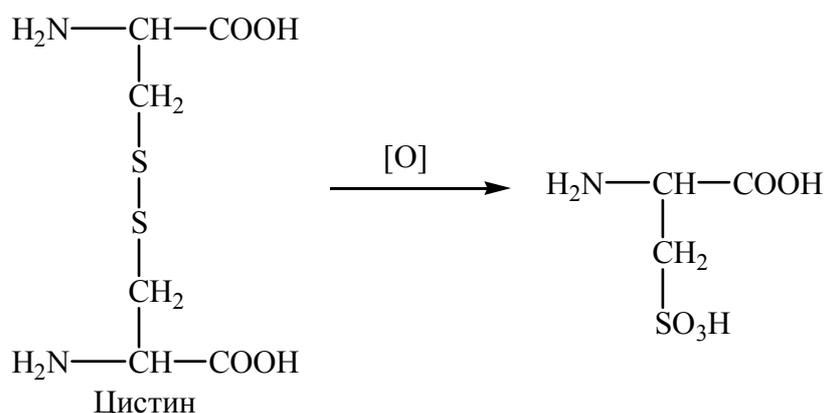
Задача №11-3

Лабораторный способ получения таурина

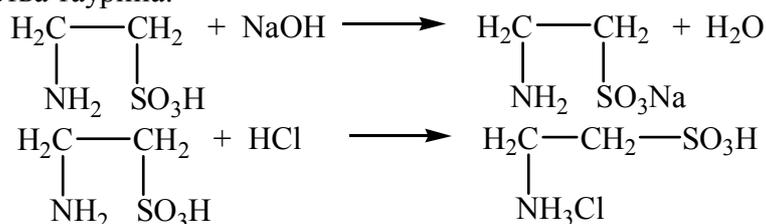


Биосинтез таурина:





Амфотерные свойства таурина:



В организме кошек не происходит биосинтез таурина, поэтому таурин должен поступать вместе с пищей.

Разбалловка

Написание уравнений реакций (1), (2)	1x1 б. = 2 б.
Написание уравнений реакций (3), (4)	2x2 б. = 4 б.
Уравнения биосинтеза таурина	2 б.
Уравнения, доказывающие амфотерность таурина	1 б.
Объяснение про незаменимость таурина для кошек	1 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №11-4

При одновременном присутствии угарного газа и хлора образуется фосген. Найдем равновесные концентрации всех компонентов реакции при нормальных условиях

$$[\text{Cl}_2] = 0,5 \text{ мг/м}^3 = 0,0005 \text{ мг/л} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ г/л}$$

$$[\text{Cl}_2] = 5 \cdot 10^{-7} / 71 = 7,04 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$$

$$[\text{CO}] = 0,1 \text{ мг/л} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ г/л}$$

$$[\text{CO}] = 1 \cdot 10^{-4} / 28 = 3,57 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

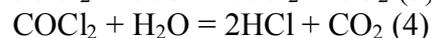
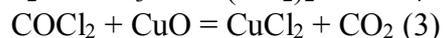
$$K_p = [\text{COCl}_2] / ([\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2])$$

$$K_p = X / (3,57 \cdot 10^{-6} \cdot 7,04 \cdot 10^{-9}) = 1$$

$$X = 2,51 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л}$$

$$[\text{COCl}_2] = 2,51 \cdot 10^{-14} \cdot 99 = 2,49 \cdot 10^{-12} \text{ г/л} = 2,49 \cdot 10^{-9} \text{ мг/л}$$

Сравнивая значения ПДК равновесных концентраций угарного газа, хлора и фосгена приходим к выводу, что в помещении можно находиться длительное время.



При гидролизе фосгена образуется раствор хлороводородной и угольной кислоты. Считая, что диссоциация угольной кислоты подавлена в присутствии более сильной хлороводородной кислоты вычислим pH полученного раствора:

$$V(\text{p-ра}) = 10 \text{ м}^3 = 10000 \text{ л}$$

$$n(\text{COCl}_2) = 50 / 99 = 0,505 \text{ моль}$$

$$n(\text{HCl}) = 2n(\text{COCl}_2) = 2 \cdot 0,505 \text{ моль} = 1,01 \text{ моль}$$

$$[H^+] = 1,01 \text{ моль/10000 л} = 1,01 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$pH = -\lg[H^+] = 4$$

Разбалловка

Расчет равновесных концентраций (моль/л) CO и Cl ₂	2x0,5б. = 1 б.
Расчет равновесной концентрации (моль/л) COCl ₂	2 б.
Вывод о безопасности нахождения в помещении	1 б.
Написание уравнений (1)–(4)	4x1б. = 4 б.
Вычисление pH раствора после гидролиза	2 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №11-5

1. Приняв, что плотность оксида равна отношению массы вещества в элементарной ячейке (m) к объему элементарной ячейки (V_{эя}) получим:

$$\rho = \frac{m}{V_{\text{эя}}}$$

Так как мы имеем дело с кубической элементарной ячейкой, то $V_{\text{эя}} = a^3$

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

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

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

$$M = \frac{\rho N_A a^3}{Z} = \frac{11 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot (5,46 \cdot 10^{-8})^3}{4} = 269,47 \text{ г/моль}$$

Как видно из рисунка элементарная ячейка содержит 6 атомов урана, каждый из которых принадлежащих элементарной ячейке на 1/2 и 8 атомов урана, принадлежащих ячейке на 1/8, то есть $Z = 6 \cdot 1/2 + 8 \cdot 1/8 = 4$.

Исходя, из молярной массы оксида можем определить, что это оксид урана (IV) – UO₂.

2. Так как в структуре оксида урана (IV) атомов кислорода в два раза больше, чем атомов урана, то кислород занимает тетраэдрические пустоты.

3. Координационное число – это величина, равная числу ближайших частиц в молекуле или кристалле вещества. Согласно структуре UO₂ координационное число атома урана – 8, кислорода – 4.

4. Диоксид урана используется в качестве ядерного топлива, а также в качестве полупродукта для синтеза других соединений урана (например, фторидов урана).

5. Диоксид марганца в кислых средах является окислителем, восстанавливаясь до катиона Mn²⁺, а уран (IV) окисляется до урана (VI):

**Разбалловка**

Определение формулы оксида урана	3 б.
Указание на тип пустот (без объяснения – 0,5 б.)	1 б.
Определение координационных чисел урана и кислорода	2x1б. = 2 б.
Применение диоксида урана	1 б.
Написание уравнений реакций (1) и (2)	2x1,5 б. = 3 б.
ИТОГО	10 б.

2.2.3. Задания 11 класса

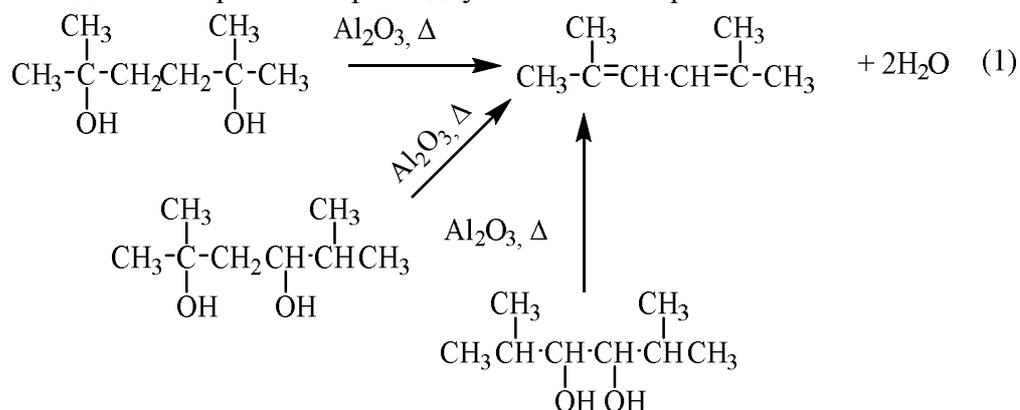
Задача №11-1

Углеводород состава $C_{10}H_{18}$ имеет в своем составе либо тройную связь, либо 2 двойные связи, либо цикл и двойную связь, либо 2 цикла.

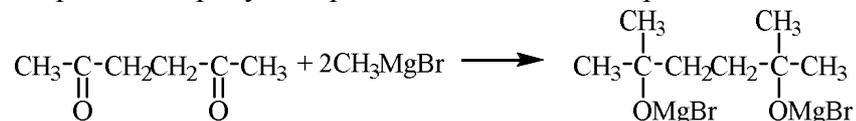
С реактивом Толленса (аммиачным раствором гидроксида серебра) взаимодействуют альдегиды, которые могут образоваться в результате озонлиза соединения, содержащего двойную связь.

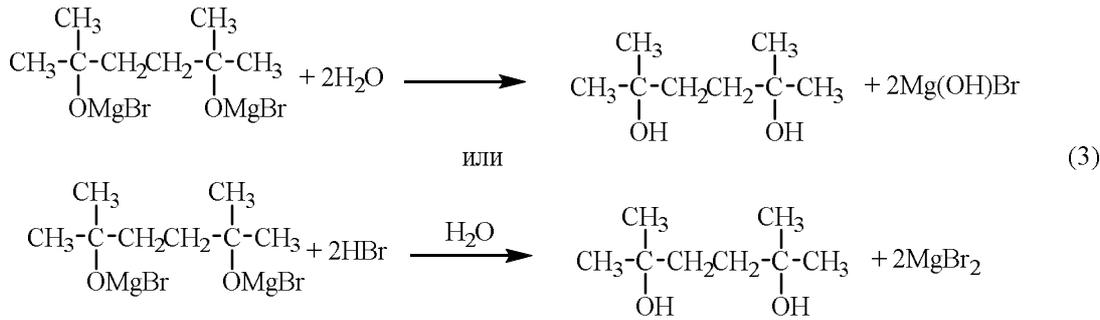
Продуктами озонлиза соединений, содержащих двойные углерод-углеродные связи являются карбонильные соединения – альдегиды и кетоны. Соединение, не взаимодействующее с реактивом Толленса, очевидно, является кетоном.

Полученный в результате химических превращений этого соединения 2,5-диметилгекса-2,4-диен имеет в своем составе 2 двойные связи, которые возникли в ходе данных превращений, так как в ходе озонлиза двойные связи не могли остаться не затронутыми. Они возникли в результате реакции дегидратации при нагревании с оксидом алюминия одного из трех изомерных двухатомных спиртов:

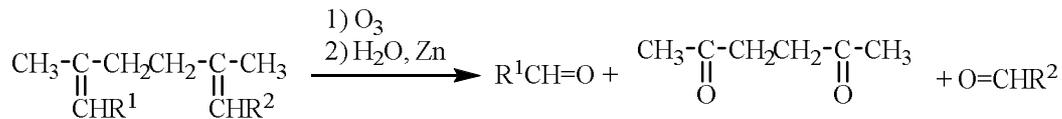


Взаимодействие карбонильного соединения с метилмагнийбромидом с последующим гидролизом продукта присоединения может приводить только к одному из этих спиртов:





Таким образом мы установили структуру продукта окисления, не взаимодействующего с реактивом Толленса. Он является дикетоном, из чего можно сделать вывод, что исходный углеводород содержал 2 двойные связи и остальные продукты его озонлиза являются альдегидами, причем каждый содержит только одну карбонильную группу:



Исходя из общей формулы углеводорода, подвергнутого озонлизу и данной схемы, в результате озонлиза могли образоваться либо уксусный альдегид (2 молекулы), либо формальдегид и пропаналь.

Проведем расчет:

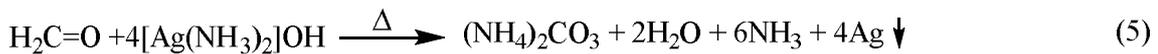
$$M(\text{C}_{10}\text{H}_{18}) = 12 \cdot 10 + 18 = 138 \text{ г/моль}$$

$$v(\text{C}_{10}\text{H}_{18}) = 1,38 \text{ г} / 138 \text{ г/моль} = 0,01 \text{ моль}$$

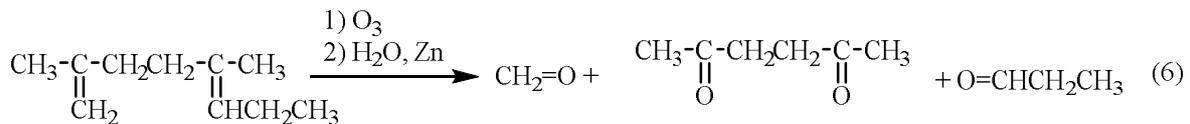
$$M(\text{Ag}) = 108 \text{ г/моль}$$

$$v(\text{Ag}) = 6,48 \text{ г} / 108 \text{ г/моль} = 0,06 \text{ моль}$$

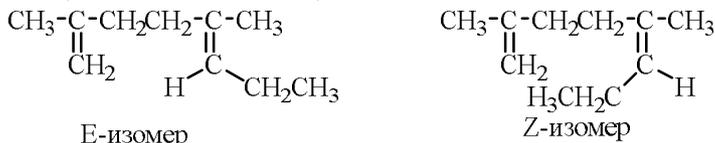
Таким образом, продукты озонлиза 1 моль углеводорода восстанавливают 6 моль серебра из реактива Толленса. 1 альдегидная группа в этих условиях восстанавливает 2 моль серебра, за исключением формальдегида, который на 1 моль восстанавливает 4 моль серебра:



Таким образом продуктами озонлиза являются формальдегид, пропаналь и гексан-2,5-дион:



В то же время исходный углеводород является алкадиеном, а именно E- или Z-изомером 2,5-диметилгепта-1,5-диена:

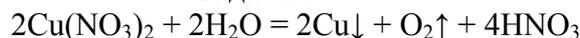


Разбалловка:

Уравнения (1)-(6)*	6*1 = 6 б
Структурные формулы продуктов озонлиза	3*0,5 = 1,5 б
Расчет	1 б
Структурная формула углеводорода C ₁₀ H ₁₈	1,5 б
Без указания на наличие E- и Z-изомеров	1,0 б
Итого	10 б

* Уравнение (1) считается записанным верно, если описывает дегидратацию одного двухатомного спирта – того, который образуется согласно условию реакции из продукта озонолиза; структуру и уравнения дегидратации двух других диолов можно не приводить.

Задача №11-2



Следует помнить, что при совместном электролизе первым выделяется менее активный металл, и процесс идет последовательно в соответствии с ростом активности металла.

Количества вещества солей:

$$v(\text{AgNO}_3) = \frac{34 \text{ г}}{170 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0,2 \text{ моль}$$

$$v(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = v(\text{крист.}) = \frac{88,8 \text{ г}}{296 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0,3 \text{ моль}$$

Масса серебра, которую можно выделить на электроде за время в 45 мин:

$$m(\text{Ag}) = \frac{It \cdot M(\text{Ag})}{nF} = \frac{10 \cdot 2700 \cdot 108}{96485} = 30,22 \text{ г, или } 0,28 \text{ моль}$$

Но в растворе содержится меньшее количество ионов серебра. Из этого следует, что нитрат серебра разложился полностью ($m(\text{Ag}) = 21,6 \text{ г}$) за время t_1 , и далее последовал электролиз нитрата меди за время t_2 .

$$t_1 = \frac{m_{\text{max}}(\text{Ag}) \cdot nF}{I \cdot M(\text{Ag})} = \frac{21,6 \cdot 96485}{10 \cdot 108} = 1930 \text{ с}; t_2 = t - t_1 = 770 \text{ с}$$

Масса выделившейся меди равна:

$$m(\text{Cu}) = \frac{It_2 \cdot M(\text{Cu})}{nF} = \frac{10 \cdot 770 \cdot 64}{2 \cdot 96485} = 2,55 \text{ г.}$$

Массу кислорода определим из уравнений электролиза:

$$v_1(\text{O}_2) = 0,25v(\text{Ag}) = 0,05 \text{ моль}; v_2(\text{O}_2) = \frac{2,55}{64 \cdot 2} = 0,02 \text{ моль}; m_{\text{общ}}(\text{O}_2) = 0,07 \cdot 32 = 2,24 \text{ г.}$$

1. Объем газа из предыдущего пункта вычислить несложно:

$$V(\text{O}_2) = \frac{v_{\text{общ}}(\text{O}_2)RT}{P} = \frac{0,07 \cdot 8,314 \cdot 303}{101,32} = 1,74 \text{ л.}$$

Масса азотной кислоты:

$$v_1(\text{HNO}_3) = 2v(\text{Cu}) = \frac{2,55 \cdot 2}{64} = 0,08 \text{ моль}; v_2(\text{HNO}_3) = v(\text{Ag}) = 0,2 \text{ моль}; m(\text{HNO}_3) = 17,64 \text{ г.}$$

$$\omega(\text{HNO}_3) = \frac{m(\text{HNO}_3)}{m(\text{крист.}) + m(\text{AgNO}_3) + m(\text{H}_2\text{O}) - m(\text{Ag}) - m(\text{Cu}) - m(\text{O}_2)} = 4,45\%$$

2. Из закона Фарадея получаем:

$$\tau = \frac{m_{\text{max}}(\text{Ag}) \cdot nF}{I \cdot M(\text{Ag})} = \frac{21,6 \cdot 96485}{3 \cdot 108} = 6432 \text{ с} \approx 1,78 \text{ ч}$$

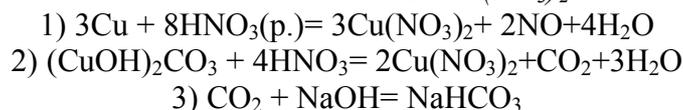
Разбалловка

Определение веществ, выделяемых на электродах	3x1 б. = 3 б
Определение масс серебра, меди, кислорода	3x0,5 б. = 1,5 б
Массовые доли нитрата меди, серебра и азотной кислоты в растворе	3x1 б. = 3 б
Объем выделившегося кислорода	1 б
Ответ на вопрос 3	1,5 б
Итого	10 б

Примечание. Задача может быть полностью решена без применения формулы закона Фарадея. Баллы в этом случае не снижаются.

X-Cu
X1-CuCl₂
X2-CuCl

X3-(Cu(NH₃)₂)Cl
X4-Cu₂S
X5-Cu(NO₃)₂



$$m(\text{NaOH})_{\text{p-p}} = 137 \text{ мл} \cdot 1,05 \text{ г/мл} = 143,85 \text{ г}$$

$$m(\text{NaOH}) = 143,85 \text{ г} \cdot 0,05 = 7,1925 \text{ г}$$

$$n(\text{NaOH}) = 7,1925 \text{ г} : 40 \text{ г/моль} = 0,18 \text{ моль}$$

$$n(\text{NaOH}) : n(\text{CO}_2) = 1:1 ; n(\text{CO}_2) = 0,18 \text{ моль}$$

$$n((\text{CuOH})_2\text{CO}_3) : n(\text{CO}_2) = 1:1$$

$$n((\text{CuOH})_2\text{CO}_3) = 0,18 \text{ моль} ; m((\text{CuOH})_2\text{CO}_3) = 0,18 \text{ моль} \cdot 222 \text{ г/моль} = 39,96 \text{ г}$$

$$n(\text{NO}) = 0,2688 \text{ л} : 22,4 \text{ л/моль} = 0,012 \text{ моль}$$

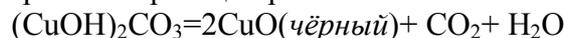
$$n(\text{NO}) : n(\text{Cu}) = 2:3$$

$$n(\text{Cu}) = 0,018 \text{ моль} \quad m(\text{Cu}) = 0,018 \text{ моль} \cdot 64 \text{ г/моль} = 1,152 \text{ г}$$

$$w(\text{Cu}) = 1,152 \text{ г} : (1,152 \text{ г} + 39,96 \text{ г}) = 0,02802 \text{ (2,802 \%)}$$

$$w((\text{CuOH})_2\text{CO}_3) = 100\% - 2,802\% = 97,198 \%$$

При нагревании малахита протекает реакция разложения



Украшение чернеет из-за образующегося оксида меди(II).

Разбалловка

Определение вещества А и его название	1 б.
Определение элемента Х	1 б.
Уравнения реакций (1) – (5)	5 x 1 б. = 5 б.
Вычисление состава исходной смеси	2 б.
Объяснение почернения А (без уравнения реакции – 0,5 б.)	1 б.
ИТОГО	10 б.

Задача №11-5

Из описания задачи понятно, что речь идет об инертных газах, однако правильнее все-таки их называть «благородными», т.к. в химические реакции они вступают. В настоящее время благородные газы применяются в следующих областях: надувание шариков, метеозондов; сверхнизкие температуры (гелий); инертная атмосфера (аргон), газоразрядные лампы (ксенон и др. газы).

В настоящей задаче идет описание реакционной способности Ксенона. Это нетрудно выяснить следующим образом:

Соединение E₃ имеет следующий состав: Na_xA_yO_z

При этом Z можно легко определить:

$$z = \frac{M(\text{соли})}{M(\text{O})} \omega(\text{O}) = 319 / 16 \cdot 0,3009 = 6$$

Теперь можно составить два уравнения:

$$\text{Сохранение массы} \quad 3x + Ay + 16 \cdot 6 = 319$$

$$\text{Электронейтральность} \quad (+1)x + c \cdot y + (-2) \cdot 6 = 0$$

Выразив массу А через степень окисления (с) и индекс элемента А (у), получим следующее:

$$A = 23c - \frac{53}{y}$$

т.к. соединение E₃ является кислородсодержащей солью, то ст. ок-я элемента А будет положительна (+2, +4, +6, +8). Методом подбора находим единственный вариант, где (у=1, с=8) А = 131 г/моль, что соответствует газу Ксенону.

Тогда Е – степень окисления +8; D – +6, С – +4, В – +2, А – элемент Ксенон – +0.

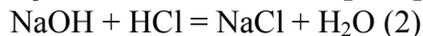
Уравнения реакций:

1. $\text{Xe} + \text{F}_2 \rightarrow \text{XeF}_2$;
2. $\text{XeF}_2 + \text{F}_2 \rightarrow \text{XeF}_4$;
3. $\text{XeF}_4 + \text{F}_2 \rightarrow \text{XeF}_6$;
4. $\text{XeF}_6 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XeO}_3 + 6\text{HF}$;
5. $\text{XeO}_3 + \text{O}_3 + 4\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_4\text{XeO}_6 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
6. $\text{Na}_4\text{XeO}_6 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{XeO}_4 + \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
7. $\text{XeO}_4 \rightarrow \text{XeO}_3 + \text{O}_2$;
8. $\text{XeO}_3 + 2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HMnO}_4 + \text{Xe}$.

Разбалловка

Написание реакций 1 – 8	8*1=8б.
Определение E ₃	1б.
Применение газов (хотя бы 2 применения)	1б.
Итого	10б.

2.3.3. Задание 11 класса



Содержание гидроксида натрия вычисляют по результатам второго титрования, предварительно осадив карбонат-ионы с помощью хлорида бария. По уравнению реакции (2):

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl}) = C(\text{HCl}) \cdot V_2(\text{HCl}) \cdot 10^{-3} \text{ (моль)},$$

где $C(\text{HCl})$ – концентрация используемой для титрования кислоты (моль/л);

$V_2(\text{HCl})$ – объем кислоты, затраченной на титрование после добавления хлорида бария (мл).

$$C(\text{NaOH}) = n(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH}) \cdot 10 / 0,1 \text{ (г/л)},$$

где 10 – разбавление, равное отношению аликвоты к объему мерной колбы

0,1 – объем мерной колбы (л).

Содержание карбоната натрия вычисляют по разности объемов между первым и вторым титрованием:

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,5n'(\text{HCl}) \text{ или } 2n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n'(\text{HCl})$$
$$n(\text{NaOH}) = n''(\text{HCl}), \text{ причем } n'(\text{HCl}) + n''(\text{HCl}) = n(\text{HCl}).$$

Тогда

$$2n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n'(\text{HCl}) = n(\text{HCl}) - n''(\text{HCl}) = C(\text{HCl})[V_1(\text{HCl}) - V_2(\text{HCl})] \cdot 10^{-3}$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C(\text{HCl})[V_1(\text{HCl}) - V_2(\text{HCl})] \cdot 10^{-3}/2 \text{ (моль),}$$

где $V_1(\text{HCl})$ – объем кислоты, затраченной на первое титрование (мл)

$$C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 10/0,1 \text{ (г/л)}$$

Разбалловка

Написание уравнений реакций (1) – (3)	3x1б. = 3 б.
Вывод формулы для расчета содержания NaOH Na ₂ CO ₃	2 б. 3 б.
Оценка результата титрования (по объему затраченному на титрование) для V ₁ и V ₂ (по 6 б. максимум)	Ошибка менее 5% – 6 б. Далее балл уменьшается на 0,5 за каждые 5% ошибки
ИТОГО	20 б.