

БИБН 2018-19
«БУДУЩИЕ ИССЛЕДОВАТЕЛИ – БУДУЩЕЕ НАУКИ»
ОЧНЫЙ ОТБОРОЧНЫЙ ТУР
(15 декабря 2018 года)
11 класс

Задача 11-1

Соли **А** и **В** образованы одинаковыми химическими элементами. Соль **В** получают при восстановлении соли **А**. Их состав: **А** – С (21.88%), N (25.53%), К (35.56%) и металл **Х**, входящий в состав гема – небелковой части гемоглобина, **В** – С (19.57%), N (22.83%), К (42.39%) и **Х**. Определите химические формулы солей **А** и **В**, укажите их тривиальное и систематическое названия. Приведите все необходимые расчеты. Напишите уравнение реакции.

Эти соли находят широкое применение в аналитической химии. Для обнаружения каких ионов они используются? Напишите уравнения аналитических реакций, укажите их аналитические сигналы. Обсудите состав и применение продуктов этих реакций.

Решение

В состав небелковой части гемоглобина входит Fe.

Соль А.

$$C : N : K : Fe = 21.88/12 : 25.53/14 : 35.56/39 : 17.03/56 = 1.8 : 1.8 : 0.9 : 0.3 = 6 : 6 : 3 : 1$$

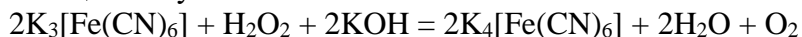
Таким образом, соль А имеет формулу $C_6N_6K_4Fe$ или $K_4[Fe(CN)_6]$ и называется «красная кровяная соль» (калий гексацианоферрат (III))

Соль В.

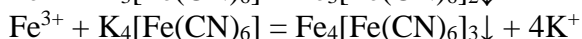
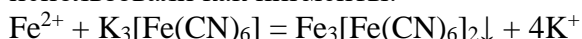
$$C : N : K : Fe = 19.57/12 : 22.83/14 : 42.39/39 : 15.21/56 = 1.6 : 1.6 : 1.1 : 0.27 = 6 : 6 : 4 : 1$$

Таким образом, соль В имеет формулу $C_6N_6K_4Fe$ или $K_4[Fe(CN)_6]$ и называется «желтая кровяная соль» (калий гексацианоферрат (II))

Реакция получения В из А:



Эти соли используются в аналитической химии как реактивы на ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , с которыми они образуют осадок («турнбулева синь» и «берлинская лазурь»), которые использовали как пигменты.



Недавние исследования доказали, что «турнбулева синь» и «берлинская лазурь» – это смесь гексацианоферратов (II) от $KFe[Fe(CN)_6]$ до $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.

Разбалловка

| | | |
|---|------|------|
| Установление формул веществ А и В (включая расчеты) | 5·2= | 10 б |
| Тривиальные названия А и В | 1·2= | 2 б |
| Систематические названия А и В | 1·2= | 2 б |
| Уравнения реакции восстановления А до В | | 4 б |
| Указание ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} | | 1 б |
| Аналитические реакции | | 4 б |
| Обсуждения состава и применения | | 2 б |

Итого 25 баллов

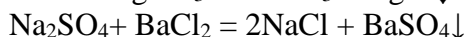
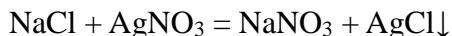
Задача 11-2

Сухая смесь содержит карбонат, хлорид и сульфат натрия. Для определения количественного состава этой смеси школьник использовал следующую схему анализа. Сначала он растворил 52.95 г смеси в дистиллированной воде. К полученному раствору добавил раствор азотной кислоты и получил углекислый газ объемом 4.48 л (н.у). Затем - раствор обработал нитратом серебра при нагревании и отделил осадок массой 43.05 г и, наконец, к остатку раствора добавил раствор хлорида бария. В результате чего выпал осадок массой 23.3 г.

1. Напишите уравнения протекающих реакций.
2. Вычислите массовые доли составляющих смеси, если известно, что все реагенты были добавлены в избытке.
3. Можно ли для проведения количественного анализа водного раствора смеси использовать другую последовательность добавления реактивов. Ответ поясните.

Решение

1.



2.

С азотной кислотой реагирует карбонат натрия.

$$v(\text{CO}_2) = v(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 4.48/22.4 = 0.2 \text{ моль}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.2 \cdot 106 = 21.2 \text{ г}$$

С нитратом серебра образует осадок хлорид натрия.

$$v(\text{NaCl}) = v(\text{AgCl}) = 43.05/143.5 = 0.3 \text{ моль}$$

$$m(\text{NaCl}) = 0.3 \cdot 58.5 = 17.55 \text{ г}$$

Сульфат натрия реагирует с хлоридом бария с образованием осадка.

$$v(\text{Na}_2\text{SO}_4) = v(\text{BaSO}_4) = 23.3/233 = 0.1 \text{ моль}$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.1 \cdot 142 = 14.2 \text{ г}$$

Массовые доли веществ равны:

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 21.2/52.95 = 0.40 = 40\%$$

$$\omega(\text{NaCl}) = 17.55/52.95 = 0.331 = 33.1\%$$

$$\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 14.2/52.95 = 0.268 = 26.8\%$$

3.

Другую последовательность добавления реактивов для проведения анализа водного раствора смеси использовать нельзя. Если сначала прилить нитрат серебра, то образуются осадки Ag_2CO_3 , AgCl , Ag_2SO_4 . Если сначала добавить хлорид бария, то в осадок выпадут BaSO_4 и BaCO_3 . Это не позволит определить содержание каждого из веществ смеси в отдельности. Не удастся установить количественный состав смеси также, если после добавления азотной кислоты прибавить хлорид бария. В этом случае также образуются BaSO_4 и BaCO_3 .

Разбалловка:

| | | |
|---|------|------|
| Уравнения реакций | 2·3= | 6 б |
| Массовые доли компонентов (включая вычисления с комментариями) | 5·3= | 15 б |
| Ответ на вопрос 3 | | 1 б |
| Пояснения | | 3 б |

Итого 25 баллов

Задача 11-3

В литровом замкнутом сосуде нагрели 3.8 г фтора. После установления равновесия обратимой реакции средняя молярная масса газовой смеси стала равной 28.5 г/моль. Напишите уравнение обратимой реакции. Найдите степень диссоциации молекулярного фтора (%), объемные доли двух компонентов газовой смеси, их молярные концентрации. Определите константу равновесия обратимого процесса диссоциации. Как повлияют на положение равновесия увеличение температуры, давления, введение гелия при постоянном объеме, введение неона при постоянном давлении?

Решение

Уравнение обратимой реакции $\text{F}_2 \rightleftharpoons 2\text{F}\cdot$

Определим объемные доли молекулярного и атомарного фтора по средней молярной массе смеси газов: $M_{\text{сред}} = M_1\varphi_1 + M_2\varphi_2$ $28.5 = 38x + 19(1-x)$ $x = 0.5$. Значит $\varphi_1 = \varphi_2 = 0.5$ (50%).

| | | | | |
|----------------|---------|----------------------|-----------|--------------------------|
| | F_2 | \rightleftharpoons | $2F\cdot$ | |
| Было | 0.1 | | 0 | |
| Прореагировало | y | | - | |
| Выделилось | - | | $2y$ | |
| Стало | $0.1-y$ | | $2y$ | $\Sigma=0.1-y+2y=0.1+y.$ |

Выразим объемные доли молекулярного и атомарного фтора через неизвестную величину y и определим y :

$$\varphi_1=0.5=(0.1-y)/(0.1+y) \quad \text{Отсюда } y=0.0333.$$

$$\varphi_2=0.5=2y/(0.1+y) \quad \text{Отсюда } y=0.0333.$$

Определим молярные концентрации молекулярного и атомарного фтора в равновесной смеси: $[F_2]=0.0667$ моль/л. $[F]=0.0667$ моль/л.

Определим константу равновесия через молярные концентрации молекулярного и атомарного фтора в равновесной смеси: $K_{\text{равновесия}}=[F]^2/[F_2]=0.0667^2/0.0667=0.0667.$

Определим степень диссоциации фтора: $\alpha_{\text{дисс } F_2}=y/0.1=0.333$ (33.3%).

В соответствии с принципом Ле-Шателье:

При увеличении температуры равновесие эндотермической реакции смещается вправо. Реакция является эндотермической, так как разрыв связи требует затраты энергии.

При увеличении давления равновесие реакции смещается влево (в сторону образования меньшего количества частиц газов).

При введении гелия при постоянном объеме увеличится давление и равновесие реакции смещается влево.

При введении неона при постоянном давлении уменьшатся концентрации всех веществ (F , F_2), уменьшится скорость прямой реакции $W_1=k_1[F_2]$, еще сильнее уменьшится скорость обратной реакции $W_2=k_2[F]^2$, в итоге равновесие смещается вправо.

Разбалловка:

| | |
|--|------|
| За уравнение реакции | 3 б. |
| За формулу расчета средней молярной массы смеси газов | 3 б. |
| За расчет объемных долей молекулярного и атомарного фтора | 3 б. |
| За нахождение степени диссоциации фтора | 3 б. |
| За расчет молярных конц. молекулярного и атомарного фтора | 3 б. |
| За нахождение константы равновесия | 3 б. |
| За выяснение направления смещения равновесия по факторам 1-3 по 1 б. | 3 б. |
| За выяснение направления смещения равновесия по фактору 4 | 2 б. |
| За выяснение эндотермичности реакции диссоциации | 2 б. |

Итого 25 баллов

Задача 11-4

Органическое вещество содержит водород 5.085%, кислород 54.237%, остальное углерод. Плотность паров его по радону меньше 1. Оно не реагирует с бромной водой, натрием, но подвергается гидролизу в кислой или щелочной среде до органических продуктов, содержащих больше одного атома кислорода в молекуле. Определите это вещество, напишите его структурную формулу, назовите. Предложите возможную схему синтеза его из метана и неорганических веществ. Запишите уравнения, укажите условия реакций. Назовите все промежуточные органические продукты.

Решение

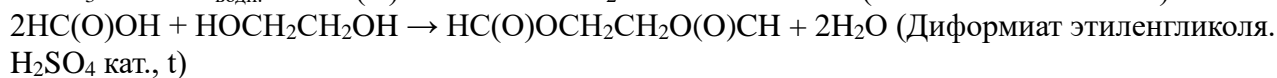
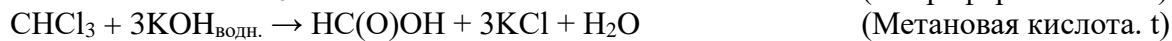
Определим формулу по имеющемуся составу и плотности паров.

$$v(C):v(H):v(O) = 40.678/12 : 5.085/1 : 54.237/16 = 3.3898 : 5.085 : 3.3898 = 1 : 1.5 : 1.$$

Простейшая формула $C_4H_6O_4$, так как число атомов водорода должно быть четным. $M=118$.

Вариант $C_8H_{12}O_8$ не подходит, так как $M=236$ была бы выше, чем M радона.

Вариант схемы синтеза:



Разбалловка:

За определение формулы $C_4H_6O_4$ 3 б.

За установление структурной формулы, название 4 б.

За 6 уравнений с указанием условий и названий продуктов по 3 б. 18 б.

Итого 25 баллов