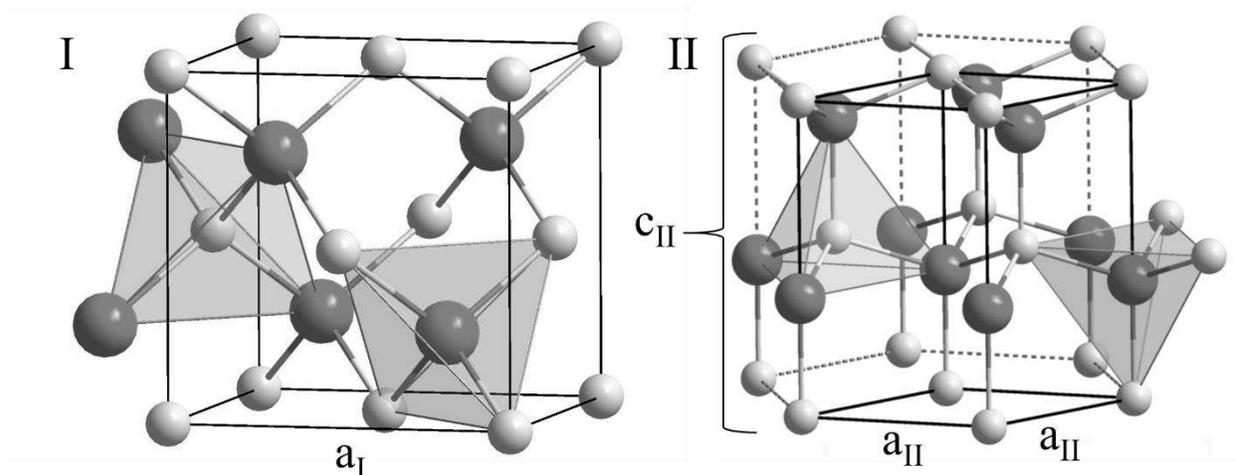


9 класс

1. «2 структуры» (Глухарев А.Г.) (20 баллов)

Это бинарное соединение встречается в природе в виде двух минералов, имеющих следующие кристаллические структуры — кубическую I и гексагональную II:



Параметр элементарной ячейки структуры I равен $a_I = x \text{ \AA}$, а параметры элементарной ячейки структуры II равны $a_{II} = 0.7064x \text{ \AA}$ и $c_{II} = x + 0.849 \text{ \AA}$ соответственно. Известно, что плотность одинакова для обеих кристаллических структур и составляет 4.09 г/см^3 . Определите стехиометрический состав данного соединения (молярное соотношение элементов), количество формульных единиц для каждой из структур, а также установите точную формулу соединения. Укажите, радиус какого из атомов больше. Ответ поясните.

Прим. Площадь ромба вычисляется по формуле $S_{\text{ромб}} = a^2 \cdot \sin \alpha$, где α — угол между сторонами.

Решение.

Выразим объёмы элементарных ячеек для I и II, которые равны соответственно $x^3 \text{ \AA}^3$ и $(0.7064x)^2 \cdot (x + 0.849) \cdot \sin(60^\circ) = 0.49x^2(x + 0.849) \text{ \AA}^3$.

В элементарной ячейке структуры I находится всего 8 атомов (A_4B_4), то есть число формульных единиц равно 4, в ячейке структуры типа II 4 атома (A_2B_2), то есть число формульных единиц 2. Общая формула соединения AB. Зная, что плотности одинаковы, можно рассчитать, чему равен параметр элементарной ячейки x :

$$\frac{M_r * 4}{N_a x^3} = \frac{M_r * 2}{N_a 0.49x^2(x + 0.849)}$$
$$\frac{2}{x} = \frac{1}{2.705}$$

Получается, что $x=5.410 \text{ \AA}$. Далее можем рассчитать массу элементарной ячейки соединения (например, по первой структуре)

$$\frac{m}{V} = \rho$$
$$\frac{m}{158.34} = 4.09 * 10^{-24}$$

То есть $m=647.971 \cdot 10^{-24}$ г. Учитывая, что в данной ячейке 4 формульные единицы, рассчитаем молярную массу

$$M_r = \frac{m}{4} * N_a \approx 97 \text{ г/моль}$$

Данной молярной массе соответствует сульфид цинка, для которого характерны 2 структуры: кубическая сфалерит и гексагональная вюрцит. Сульфид анион имеет гораздо больший радиус 1.84 \AA (заполненная 3p оболочка), а ион цинка радиус 0.83 \AA (свободная 4s оболочка, полностью заполненная 3d -> сжатие).

Критерии оценивания:

- дан правильный стехиометрический состав – 4 баллов
- дано правильное число формульных единиц – 4 баллов (если только для одной, то 2 балла)
- рассчитана молярная масса – 4 баллов
- правильно названо соединение – 4 баллов
- сравнение ионных радиусов – 4 баллов

Итого 20 баллов

2. «Соседи»

Четыре элемента **A**, **B**, **C** и **D** находятся рядом друг с другом в периодической системе, причем каждый из них является соседним с двумя другими (*соседними в данной задаче считаются элементы только по горизонтали или вертикали*). Простые вещества, образуемые соседними с **B** элементами – твердые (при н.у.). Простое вещество, образованное элементом **A**, может реагировать с соседними ему элементами, только при очень высоких температурах. Элемент, не соседствующий с **C**, не имеет аллотропных модификаций. Элемент, не соседствующий с **D** образует большое число бинарных соединений с кислородом. Один из элементов, соседствующих с **A**, не образует галогенидов в высшей степени окисления. Водородные соединения элементов, соседних с **C**, газообразные при н.у. и плохо растворимы в воде.

- 1) Определите элементы **A**, **B**, **C** и **D**.
- 2) Напишите уравнения химических реакций **A** с его соседями.
- 3) Приведите не менее 3 бинарных соединений элемента, не соседнего с **D**, с кислородом.
- 4) Запишите уравнения взаимодействия простых веществ, образованных этими элементами,
 - с концентрированной азотной кислотой,
 - с металлическим кальцием,
 - с разбавленной серной кислотой,
 - с калиевой щелочью.

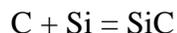
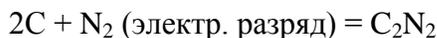
Решение:

Для наглядности представим условие в виде части ПС.

<p>A</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Твердое при н.у. 2. Образует большое число бинарных соединений с кислородом 3. Водородные соединения плохо растворимы в воде 	<p>B</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Реагирует с A при высок. T 2. Не имеет аллотропных модификаций 3. Не образует галогенидов в высшей степени окисления (?)
<p>C</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Реагирует с A при высок. T 2. Не образует галогенидов в высшей степени окисления (?) 	<p>D</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Твердое при н.у. 2. Водородные соединения плохо растворимы в воде

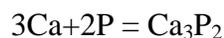
Начнем анализ с описания «Один из элементов, соседствующих с **A**, не образует галогенидов в высшей степени окисления». Это может быть только элемент **B**. Поскольку сказано, что только *один* из них не образует, то оба они не образовывать не могут, но если не образует **C**, то **B**, как элемент, находящийся в ПС выше и правее также их не образует. Таким образом утверждение, помеченное знаком (?), относится к элементу **B**. Далее попытаемся найти элемент, который не образует аллотропных модификаций и не образует высший галогенид (даже со фтором). Из неметаллов под это определение подходит только азот. Также гипотетически это может быть переходный металл находящейся в VII или VIII группе, но практически у всех таких металлов есть аллотропные модификации. Если предположить, что **B** – это азот, то оставшиеся элементы также подходят под все определения, представленные в таблице.

Таким образом **A** – углерод, **B**- азот, **C** – кремний, **D** - фосфор.



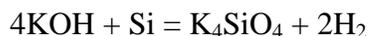
CO (угарный газ), CO₂ (углекислый газ), C₃O₂ (1,3 диоксопропадиен, недоокись углерода), C₆O₆ (трихинон)

C конц. азотной кислотой взаимодействует только фосфор



C разбавленной серной никто не взаимодействует

Со щелочью взаимодействуют кремний



и фосфор



Критерии оценивания:

По 1 баллу за каждый установленный элемента, всего 1,5·4=6 баллов

По 1 баллу за каждое бинарное соединение углерода с кислородом, оценивается не более трех правильно написанных, всего 1·3=3 балла

По 1 баллу за реакцию A с его соседями, всего 1·2=2 балла

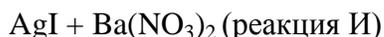
По 1 баллу за уравнение реакции каждого элемента с перечисленными реагентами, всего 9 реакций, 1·9=9 баллов.

Итого 20 баллов

3. «Планета Амон»

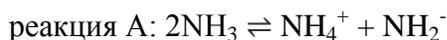
Ученые обнаружили планету Амон издалека похожую на Землю: на ней были материки, моря, имелась атмосфера и были облака, температура на поверхности была не ниже -50, но не выше +50 градусов Цельсия. Отправка автономного зонда на эту планету показала, что на данной планете моря и океаны заполнены не водой, а жидким аммиаком так как давление в 50 раз выше Земного. Напишите уравнения следующих химических реакций, которые могут протекать на этой планете.

- б) Так же, как и вода, жидкий аммиак проявляет свойства как кислоты, так и основания. Напишите уравнение диссоциации аммиака в жидком аммиаке. (реакция А)
- 7) По аналогии с гидролизом, химическая реакция взаимодействия вещества с жидким аммиаком называется аммонолиз. Напишите уравнения аммонолиза гидрида калия (Реакция Б) и хлорида бора (Реакция В). Напишите уравнение реакции металлического натрия с жидким аммиаком (реакция Г).
- 8) Нитрат аммония проявляет кислотные свойства в жидком аммиаке. Напишите уравнения химических реакций нитрата аммония с цинком (реакция Д) и амидом натрия (реакция Е)
- 9) Амид калия KNH_2 является основанием в жидком аммиаке. Напишите уравнение взаимодействия амида калия с ацетатом аммония (реакция Ж) и амидом цинка (реакция З) в жидком аммиаке.
- 10) В океане Амона растворено множество электролитов. Исходя из таблицы растворимости веществ в жидком аммиаке, приведенной ниже, укажите при смешении растворов каких веществ в жидком аммиаке будет наблюдаться признаки протекания реакции. В случае протекания реакции закончите химические уравнения.



	NH_4^+	Na^+	K^+	Ba^{2+}	Zn^{2+}	Ag^+
NH_2^-	Р	Н	М	Р	Н	Р
NO_3^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Cl^-	Р	М	М	Н	М	Р
I^-	Р	Р	Р	М	М	Р

Решение:



реакция Д: $Zn + NH_4NO_3 = Zn(NO_3)_2 + NH_3 + H_2\uparrow$

реакция Е: $KNH_2 + NH_4NO_3 = KNO_3 + 2NH_3$

реакция Ж: $KNH_2 + CH_3COONH_4 = CH_3COOK + 2NH_3$

реакция З: $2KNH_2 + Zn(NH_2)_2 = K_2[Zn(NH_2)_4]$

реакция И: $AgI + Ba(NO_3)_2 = AgNO_3 + BaI_2\downarrow$

реакция К: $AgNO_3 + NaI$ реакция не идет

реакция Л: $KNO_3 + NH_4Cl = KCl\downarrow + NH_4NO_3$

реакция М: $Ba(NO_3)_2 + NH_4Cl = BaCl_2\downarrow + NH_4NO_3$

реакция Н: $NaNO_3 + KNH_2$ реакция не идет

реакция О: $ZnCl_2 + 4NaNH_2$ (избыток) $= Na_2[Zn(NH_2)_4] + 2NaCl\downarrow$

Критерии оценивания:

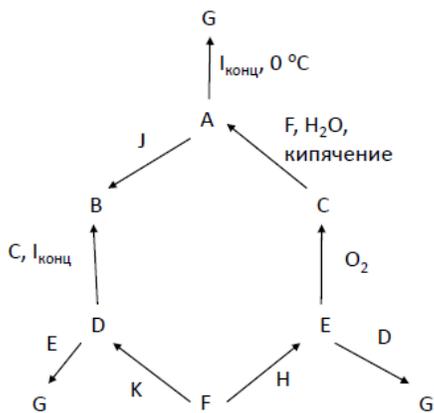
По 1,5 балла за правильное уравнение реакции 1,5 · 12 реакций = 18 баллов

По 1 баллу за указание, что реакция не идет (реакции К и Н) – 1 · 2 = 2 балла

Итого 20 баллов

4. «Древний элемент»

На рисунке представлена схема превращений одного из элементов древности.



Известно, что данный элемент входит в состав веществ **А – Н**. При этом:

- вещества **Г** и **Ф** имеют одинаковый качественный состав;

- вещество **Е** является одним из компонентов серной печени, при этом для его получения следует взять вещества **Ф** и **Н** в мольном соотношении 3:8;

- вещества **Д** и **Е** реагируют в мольном соотношении 1:1;

- с соединением **А** часто имели дело те, кто занимался фотографией в прошлом веке; оно также хранится в химических лабораториях в качестве универсального антидота;

- вещество **Ж** при комнатной температуре образует блестящие серо-черные кристаллы, при небольшом нагревании легко возгоняется; реакцию с **А** используют для количественного определения **Ж**;

- вещества **И** и **К** содержат элемент, находящийся в одной группе с элементом, образующим вещество **Ж**.

Определите все указанные вещества, напишите уравнения приведенных на схеме реакций. Предложите структурные формулы веществ **A, B, D, E, F, G**.

Решение.

Поскольку вещество **E** является одним из компонентов серной печени, очевидно, что речь идет о сере – одном из наиболее давно известных людям элементов.

Серная печень – смесь полисульфидов калия или натрия.

Соединение серы **A**, используемое ранее в фотографии и являющееся «антидотом» - тиосульфат натрия, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Легко возгоняющиеся серо-черные кристаллы **J** – иод. Именно для количественного определения иода используют тиосульфат натрия, при этом образуется тетрагидрат натрия **B**.

Вещество **I** содержит галоген, используется (судя по схеме) в виде концентрированного раствора – тогда это может быть HCl . При подкислении раствора тиосульфата натрия образуется сера. Специальное упоминание температуры (0°C) позволяет предположить, что

речь идет о нестабильной модификации простого вещества серы, сере Энгеля S_6 (вещество **G**).

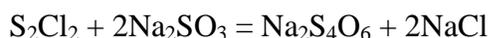
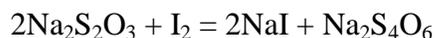
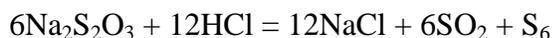
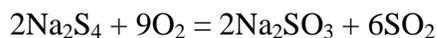
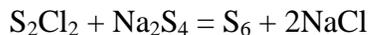
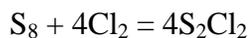
Тогда вещество **F**, имеющее такой же качественный состав – S_8 . Серную печень получают взаимодействием S_8 с Na_2S . Исходя из заданной пропорции **E** – Na_2S_4 .

Тогда **C** – сульфит натрия (вариант сернистого газа нехорош из-за последующей реакции). Полисульфиды натрия Na_2S_x образуют кольца S_{x+n} при взаимодействии с S_nCl_2 ,

очевидно, для получения серы Энгеля надо взять S_2Cl_2 (вещество **D**).

Таким образом, **A** – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, **B** – $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$, **C** – Na_2SO_3 , **D** – S_2Cl_2 , **E** – Na_2S_4 , **F** – S_8 , **G** – S_6 , **H** – Na_2S , **I** – HCl , **J** – I_2 , **K** – Cl_2 .

Уравнения реакций:



Критерии оценивания:

Выбор серы в качестве основополагающего элемента – 0,5 балла

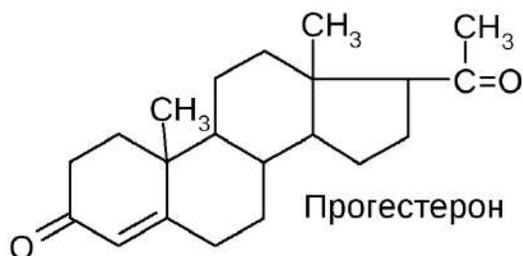
Правильное определение каждого из веществ (11 веществ) по 0,5 балла, всего $11 \cdot 0,5 = 5,5$ баллов

Правильное уравнение реакции (8 уравнений) – по 1 баллу, всего $8 \cdot 1 = 8$ баллов

По 1 баллов за правильные структурные формулы — всего $1 \cdot 6 = 6$ балла

5. От атомов к молекулам

На рисунке приведена структурная формула прогестерона – одного из биологически активных соединений, играющих существенную роль и в деятельности мозга, и в функционировании репродуктивной системы человека.



Исходя из приведенных ниже средних энергий связи, оцените тепловой эффект реакции полного окисления прогестерона кислородом, если известно, что после приведения продуктов реакции к стандартным условиям объем воды составил 2,0 литра. Укажите, какие приближения Вы использовали при проведении расчета. Обратите внимание, что при изображении структурных формул органических соединений атомы углерода часто не подписывают (они по умолчанию находятся в углах при пересечении линейных участков), валентность углерода равна четырем, оставшиеся валентности заполняются атомами водорода.

Для справки: Энергия связи – это энергия, выделяющаяся при взаимодействии одиночных атомов друг с другом.

Энергии некоторых связей в химических соединениях:

Связь	C-C (сигма)	C-C (пи)	C – O (сигма)	C-O (пи)	C-H	O-O (сигма)	O-O (пи)	O-H
E, кДж/моль	348	280	340	355	415	148	350	465

Решение

1. Состав прогестерона - $C_{21}H_{30}O_2$

Уравнение реакции горения – $C_{21}H_{30}O_2 + 27,5O_2 = 21CO_2 + 15H_2O$

2. Определим сколько связей какого типа будет разрываться (или образовываться) при сгорании прогестерона. Из рисунка следует, что в данном соединении присутствует:

Сигма-связей С-С – 24

Пи-связь С-С – 1

Связей С-Н – 30

Все они будут разрываться при горении

(связи С=О мы не рассматриваем – они сохраняются и в молекуле углекислого газа)

Также при горении будут разрываться и сигма, и пи-связи в молекуле кислорода – по 27,5 связей на 1 моль

При этом будет образовываться:

40 сигма-связей С-О

40 пи-связей С-О

30 связей О-Н

Тепловой эффект реакции сгорания 1 моль прогестерона составит:

$$Q = 40 \cdot 340 + 40 \cdot 355 + 30 \cdot 465 - 24 \cdot 348 - 280 - 27,5 \cdot 148 - 27,5 \cdot 350 = 19\,423 \text{ кДж}$$

По условию задачи образовалось 2 л жидкой(!) воды, то есть, 111,1 моль

Таким образом, в реакцию вступило 7,4 моль прогестерона.

Тепловой эффект сгорания составил 143730 кДж.

3. При расчете полагали, что энергия связи не зависит от окружения атомов.

Критерии оценивания

1. Определение состава прогестерона – 2 балла

2. Уравнение горения – 1 балл

3. Определение количества разрывающихся и образующихся связей – 12 баллов (по 1,5 балла за каждый тип связей)

4. Расчет теплоты сгорания 1 моль вещества – 2 балла

5. Ответ на вопрос задачи – 2 балла

6. Указание на приближения – 1 балл