

## Химия 11 класс

1. К 500 мл раствора уксусной кислоты с концентрацией 1 % ( $\rho = 1,000 \text{ г/см}^3$ ) добавили 600 мл воды.  $K_{\text{ионизации}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$ . Как изменилось значение pH раствора?

ОТВЕТ: Молярная концентрация  $C = 10 \cdot 1 \cdot 1 / 60 = 0,167$  моль/л.  $\text{pH} = 0,5 \cdot \text{pK} - 0,5 \cdot \lg C = 0,5 \cdot 4,76 - 0,5 \cdot \lg 0,167 = 2,77$ . После разбавления  $C = 0,167 \cdot 500 / 1100 = 0,0759$  моль/л.  $\text{pH} = 0,5 \cdot 4,76 - 0,5 \cdot \lg 0,0759 = 2,94$ . pH увеличилось на 0,17 единиц.

**(5 баллов)**

2. Допишите продукты реакции по исходным веществам:



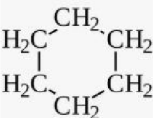
Ответ:  $5 \text{KN}_3 + \text{KNO}_3 = 8 \text{N}_2 + 3 \text{K}_2\text{O}$

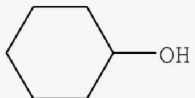
**(5 баллов)**

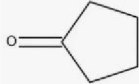
3. Соединение А, являющееся насыщенным углеводородом, подвергли каталитическому окислению. При этом получено 2 продукта: вторичный спирт В и кетон С. Кетон С в присутствии катализатора окислили азотной кислотой. Получилось единственное соединение D с общей формулой  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Вещество D нагрели с ацетангидридом, при этом получился кетон Е, углекислый газ и вода. Кетоны С и Е являются гомологами, отличаются на один атом углерода. Приведите структурные формулы и названия соединений А, В, С, D, Е.

ОТВЕТ: Ациклические кетоны при окислении дают смесь карбоновых кислот, следовательно кетон С – циклический, при окислении его получается дикарбоновая кислота D – адипиновая (гександиовая) кислота (**2 балла**)  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$  (**2 балла**).

Значит кетон С – циклогексанон (**2 балла**)  (**2 балла**). Тогда углеводород А –

циклогексан (**2 балла**)  (**2 балла**), а спирт В – циклогексанол (**2 балла**)

 (**2 балла**). После декарбоксилирования адипиновой кислоты получается

кетон с меньшим числом углеродных атомов Е – циклопентанон (**2 балла**)  (**2 балла**).

**(20 баллов)**

4. Висмут, Вi, — особенно интересный элемент. Он находится в VA подгруппе под двумя ядовитыми элементами: мышьяком и сурьмой, а в 6-м периоде сразу после токсичных ртути, таллия и свинца, и перед опасными радиоактивными элементами периодической таблицы. Тем не менее сам металлический висмут безопасен и использовался, например, как альтернатива свинцу в рыболовных грузилах или охотничьей дроби.

При растворении металлического висмута в расплавленном хлориде висмута(III) образуется новое соединение (**Z**), содержащее 83,48% висмута по массе. При

рентгеноструктурном анализе **Z** обнаружено, что относительная формульная масса элементарной ячейки равна 6008,12 а.е.м.

– Рассчитайте эмпирическую формулу соединения **Z**. Рассчитайте полную формулу элементарной ячейки.

Исследование структуры кристалла с помощью рентгеновских лучей показывает, что все атомы хлора находятся в подструктурах с формулой  $[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^l$  или  $[\text{BiCl}_5]^m$ , где  $l$  и  $m$  — заряды этих фрагментов. Атомы висмута, не входящие в состав двух хлорсодержащих ионов, находятся в составе двух идентичных катионов  $[\text{Bi}_p]^{n+}$ .

– Предполагая, что каждый атом  $\text{Bi}$  имеет степень окисления +3, а каждый атом хлора –1, рассчитайте значения зарядов  $l$  и  $m$ .

– Учитывая полную формулу соединений, содержащихся в элементарной ячейке, запишите формулу соединения **Z** в виде  $(\text{Bi}_p)_2(\text{Bi}_2\text{Cl}_8)_q(\text{BiCl}_5)_r$ .

– Какова формула иона  $[\text{Bi}_p]^{n+}$ , включая заряд?

– Запишите уравнение реакции, протекающей при растворении металлического висмута в расплавленном хлориде висмута(III) с образованием соединения **Z**.

Если добавлять к раствору хлорида висмута(III) иодид калия, вначале выпадает осадок, а затем раствор вновь становится гомогенным.

– Напишите уравнения взаимодействия хлорида висмута(III) с иодидом калия.

ОТВЕТ: соединение **Z** имеет формулу  $\text{Bi}_x\text{Cl}_y$ , массовая доля хлора  $\omega(\text{Cl}) = 100\% - 83,48\% = 16,52\%$ ;  $x : y = (83,48 / 208,98) : (16,52 / 35,45) = 0,3946 : 0,4660 = 1 : 1,1666 = 6 : 7$ . Эмпирическая формула:  $\text{Bi}_6\text{Cl}_7$  (**4 балла**, без расчетов – 1 балл). Масса формульной единицы  $M_r(\text{Bi}_6\text{Cl}_7) = (6 \cdot 208,98) + (7 \cdot 35,45) = 1502,03$  (а.е.м.), число формульных единиц в ячейке  $N = 6008,12 / 1502,03 = 4$ . Полная формула элементарной ячейки  $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{28}$  (**1 балл**). Заряд частицы равен сумме степеней окисления всех атомов, входящих в неё:  $[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^l \quad l = (2 \cdot 3) - (8 \cdot 1) = -2$  (**1 балл**);  $[\text{BiCl}_5]^m \quad m = 3 - (5 \cdot 1) = -2$  (**1 балл**). Так как общее число атомов хлора 28 и он находится только в частицах  $[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  и  $[\text{BiCl}_5]^{2-}$ , то единственное сочетание целых индексов, которое может его дать:  $q = 1, r = 4$  (**2 балла**). Суммарное количество атома висмута в анионах – 6, значит в катионах содержится 18, тогда  $p = 9$  (**1 балл**). Полная формула соединения **Z** –  $(\text{Bi}_9)_2(\text{Bi}_2\text{Cl}_8)(\text{BiCl}_5)_4$  Суммарный отрицательный заряд анионов:  $-2 + (-2 \cdot 4) = -10$ , заряд каждого из катионов  $+n = +5$  (**1 балл**). Уравнение реакции с образованием **Z**:  $28 \text{ BiCl}_3 + 44 \text{ Bi} = 3 \text{ Bi}_{24}\text{Cl}_{28}$  (**3 балла**). Допускается запись  $7 \text{ BiCl}_3 + 11 \text{ Bi} = 3 \text{ Bi}_6\text{Cl}_7$ . Уравнения взаимодействия хлорида висмута(III) с иодидом калия:  $\text{BiCl}_3 + 3 \text{ KI} = \text{BiI}_3\downarrow + 3 \text{ KCl}$ ;  $\text{BiI}_3 + \text{KI} = \text{K}[\text{BiI}_4]$  (по 3 балла, всего **6 баллов**).

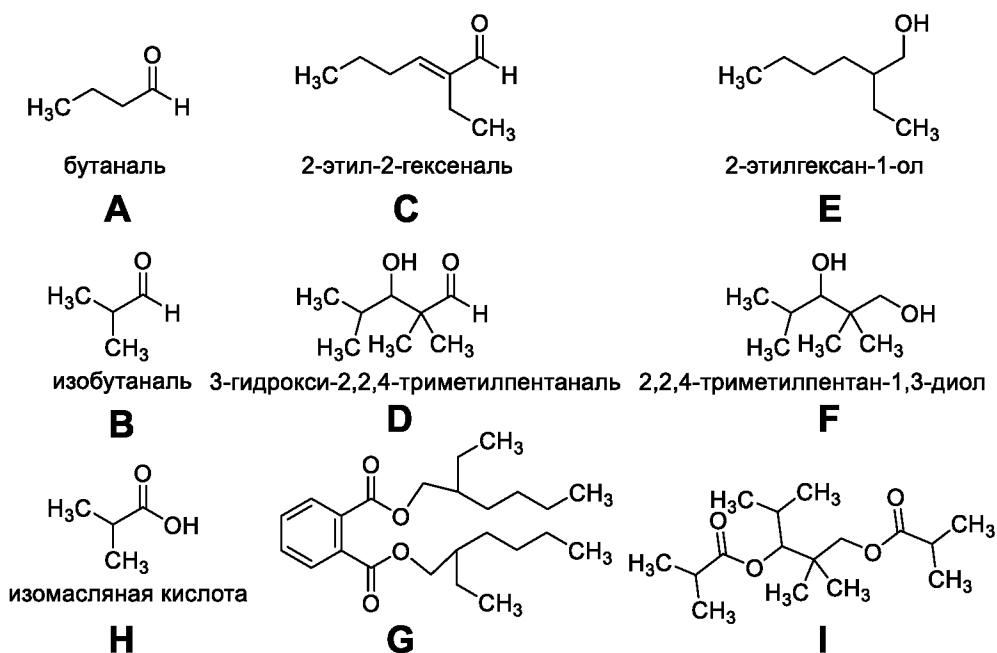
**(20 баллов)**

5. Изделия из пластика окружают нас повсеместно. Однако зачастую свойства чистого полимера не соответствуют потребительским требованиям, особенно в плане гибкости и эластичности, тогда в них добавляют вспомогательные вещества, так называемые пластификаторы. На схеме ниже представлен синтез двух популярных пластификаторов **G** и **I**. Исходная реакционная смесь представляет собой газ с относительной плотностью по воздуху равной 0,828. Полное сжигание 200 мл (при н.у.) этого газа дало 0,524 г  $\text{CO}_2$  и 0,214 г  $\text{H}_2\text{O}$ . Изомерные соединения **A** и **B** получают в смеси, при этом побочных продуктов не образуется. Полученные соединения разделяют и каждое обрабатывают

раствором гидроксида натрия, а затем гидрируют на никелевом катализаторе, получая ключевые интермедиаты для синтеза пластификаторов – соединение **E** ( $\omega_C = 73,85 \%$ ,  $\omega_H = 13,85 \%$ ) и соединение **F** ( $\omega_C = 65,75 \%$ ,  $\omega_H = 12,33 \%$ ). Конечные продукты **G** ( $\omega_C = 74,6 \%$ ,  $\omega_H = 8,81 \%$ ) и **I** ( $\omega_C = 67,1 \%$ ,  $\omega_H = 10,49 \%$ ) могут быть получены с использованием одного и того же катализатора.

- Приведите состав исходного газа, ответ подтвердите расчетами.
- Приведите структурные формулы соединений **A–I**.
- Какой катализатор можно использовать для получения **G** и **I**?

ОТВЕТ: Рассчитаем среднюю молярную массу исходного газа  $M_{\text{ср}} = D_{\text{возд}} \cdot M_{\text{возд}} = 0,828 \cdot 29 = 24$  (г/моль) (**1 балл**). По продуктам сжигания рассчитаем полный состав этого газа (он же будет соответствовать составу изомеров **A** и **B**, так как сказано, что побочных продуктов нет). Масса исходной смеси  $m = v \cdot M = V / V_m \cdot M = 0,2 / 22,4 \cdot 24 = 0,214$  (г). Рассчитаем массовые доли элементов. Содержание углерода:  $0,524 / 44 = 11,9 \cdot 10^{-3}$  (моль),  $m(C) = 0,143$  г; содержание водорода:  $2 \cdot 0,214 / 18 = 23,8 \cdot 10^{-3}$  моль  $m(H) = 0,024$  г; остальные элементы имеют суммарную массу:  $0,214 - 0,143 - 0,024 = 0,047$  (г). В расчете на 1 атом углерода это дает молярную массу  $M = 0,047 / 11,9 \cdot 10^{-3} = 4$  (г/моль). Гелий не образует химических соединений, поэтому надо домножить на какой-то коэффициент, из логичных элементов, способных давать газообразные соединения, получается кислород. Формула **A** и **B** и полный состав исходного газа –  $C_4H_8O$  (**2,5 балла**). Средняя молярная масса меньше общей в три раза, значит смесь состоит из трех молекул. Катализ карбонилем кобальта подсказывает, что один из них – угарный газ, оставшиеся атомы логично разбить на пропилен и водород. Исходная смесь:  $CH_3-CH=CH_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$  (**2 балла**). Формулы соединений **A–I** (каждая по 1,5 балла, всего **13,5 баллов**):

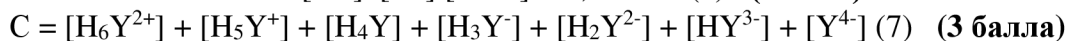
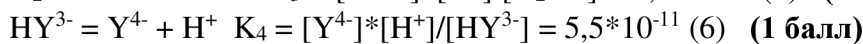
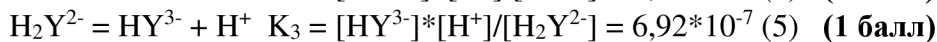
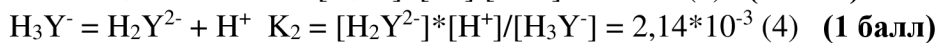
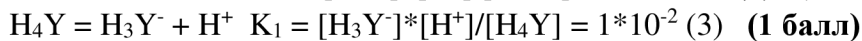
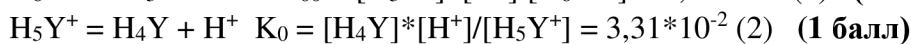


Для получения **G** и **I** можно использовать любую сильную протонную кислоту, не проявляющую сильных окислительных свойств, например,  $H_2SO_4$  (**1 балл**).

(20 баллов)

6. Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУК) имеет формулу  $\text{H}_4\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2$ . Соли ЭДТУК образуют устойчивые комплексные соединения со многими металлами в соотношении 1:1. На основании этого факта предложите не менее 5 способов практического применения ЭДТУК и ее солей. Для удобства записи уравнений реакций с участием ЭДТУК кислотный остаток сокращают до  $\text{Y}^4$ , формула ЭДТУК получается  $\text{H}_4\text{Y}$ . Молекула ЭДТУК может как депротонироваться по 4 ступеням, так и протонироваться по 2 атомам азота, образуя катионы  $\text{H}_5\text{Y}^+$  и  $\text{H}_6\text{Y}^{2+}$ . Константы кислотной ионизации катиона  $\text{H}_6\text{Y}^{2+}$  составляют:  $K_{00} = 1,55 \cdot 10^{-1}$ ;  $K_0 = 3,31 \cdot 10^{-2}$ ;  $K_1 = 1,00 \cdot 10^{-2}$ ;  $K_2 = 2,14 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_3 = 6,92 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_4 = 5,50 \cdot 10^{-11}$ . Для водного раствора ЭДТУК ( $C = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>;  $\text{pH}(\text{раствора}) = 3,00$ ) рассчитайте равновесные концентрации всех частиц, содержащих кислотный остаток ЭДТУК.

ОТВЕТ: Применения: 1. Комплексометрическое титрование; 2. Устранение жесткости воды; 3. Маскирование ионов металлов; 4. Выведение из организма ионов токсичных металлов; 5. Очистка почв, загрязненных тяжелыми металлами; 6. Извлечение и очистка редкоземельных металлов; 7. Растворение отложений солей металлов на поверхности деталей и т.п., каждый пример – **1 балл, сумма до 5 баллов.**



Из уравнений (1) – (6) выражаем равновесные концентрации всех частиц через  $[\text{H}_6\text{Y}^{2+}]$  и подставляем в уравнение (7):

$$C = [\text{H}_6\text{Y}^{2+}] + K_{00} \cdot [\text{H}_6\text{Y}^{2+}]/[\text{H}^+] + K_{00} \cdot K_0 \cdot [\text{H}_6\text{Y}^{2+}]/[\text{H}^+]^2 + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot [\text{H}_6\text{Y}^{2+}]/[\text{H}^+]^3 + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{H}_6\text{Y}^{2+}]/[\text{H}^+]^4 + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot [\text{H}_6\text{Y}^{2+}]/[\text{H}^+]^5 + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot [\text{H}_6\text{Y}^{2+}]/[\text{H}^+]^6 \quad (8) \quad (1 \text{ балл})$$

Из уравнения (8) выражаем  $[\text{H}_6\text{Y}^{2+}]$

$$[\text{H}_6\text{Y}^{2+}] = C \cdot [\text{H}^+]^6 / ([\text{H}^+]^6 + K_{00} \cdot [\text{H}^+]^5 + K_{00} \cdot K_0 \cdot [\text{H}^+]^4 + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot [\text{H}^+]^3 + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{H}^+]^2 + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot [\text{H}^+] + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4) \quad (9) \quad (1 \text{ балл})$$

$\text{pH} = 3$ , следовательно  $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $[\text{H}^+]^6 = 1 \cdot 10^{-18}$ ;  $K_{00} \cdot [\text{H}^+]^5 = 1,55 \cdot 10^{-16}$ ;  $K_{00} \cdot K_0 \cdot [\text{H}^+]^4 = 5,13 \cdot 10^{-15}$ ;  $K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot [\text{H}^+]^3 = 5,13 \cdot 10^{-14}$ ;  $K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{H}^+]^2 = 1,1 \cdot 10^{-13}$ ;  $K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot [\text{H}^+] = 7,6 \cdot 10^{-17}$ ;  $K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 4,18 \cdot 10^{-24}$

$$[\text{H}^+]^6 + K_{00} \cdot [\text{H}^+]^5 + K_{00} \cdot K_0 \cdot [\text{H}^+]^4 + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot [\text{H}^+]^3 + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{H}^+]^2 + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot [\text{H}^+] + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 1,66 \cdot 10^{-13}$$

$$[\text{H}_6\text{Y}^{2+}] = 0,1 \cdot 1 \cdot 10^{-18} / 1,66 \cdot 10^{-13} = 6,02 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} \quad (2 \text{ балла})$$

Выразив из уравнений (1) – (6) равновесные концентрации всех частиц через  $[\text{H}_5\text{Y}^+]$ , подставив в уравнение (7) и выразив  $[\text{H}_5\text{Y}^+]$ , получим

$$[\text{H}_5\text{Y}^+] = C \cdot K_{00} \cdot [\text{H}^+]^5 / ([\text{H}^+]^6 + K_{00} \cdot [\text{H}^+]^5 + K_{00} \cdot K_0 \cdot [\text{H}^+]^4 + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot [\text{H}^+]^3 + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{H}^+]^2 + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot [\text{H}^+] + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4) = 0,1 \cdot 1,55 \cdot 10^{-16} / 1,66 \cdot 10^{-13} = 9,69 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \quad (2 \text{ балла})$$

$$\text{Аналогично } [\text{H}_4\text{Y}] = C \cdot K_{00} \cdot K_0 \cdot [\text{H}^+]^4 / ([\text{H}^+]^6 + K_{00} \cdot [\text{H}^+]^5 + K_{00} \cdot K_0 \cdot [\text{H}^+]^4 + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot [\text{H}^+]^3 + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{H}^+]^2 + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot [\text{H}^+] + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4) = 0,1 \cdot 5,13 \cdot 10^{-15} / 1,66 \cdot 10^{-13} = 3,09 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \quad (2 \text{ балла})$$

$$[\text{H}_3\text{Y}^-] = C \cdot K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot [\text{H}^+]^3 / ([\text{H}^+]^6 + K_{00} \cdot [\text{H}^+]^5 + K_{00} \cdot K_0 \cdot [\text{H}^+]^4 + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot [\text{H}^+]^3 + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{H}^+]^2 + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot [\text{H}^+] + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4) = 0,1 \cdot 5,13 \cdot 10^{-14} / 1,66 \cdot 10^{-13} = 3,09 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} \quad (2 \text{ балла})$$

$$[H_2Y^{2-}] = C \cdot K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot [H^+]^2 / ([H^+]^6 + K_{00} \cdot [H^+]^5 + K_{00} \cdot K_0 \cdot [H^+]^4 + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot [H^+]^3 + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot [H^+]^2 + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot [H^+] + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4) =$$

$$0,1 \cdot 1,1 \cdot 10^{-13} / 1,66 \cdot 10^{-13} = 6,63 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л (2 балла)}$$

$$[HY^{3-}] = C \cdot K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot [H^+] / ([H^+]^6 + K_{00} \cdot [H^+]^5 + K_{00} \cdot K_0 \cdot [H^+]^4 + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot [H^+]^3 + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot [H^+]^2 + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot [H^+] + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4) =$$

$$0,1 \cdot 7,6 \cdot 10^{-17} / 1,66 \cdot 10^{-13} = 4,58 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л (2 балла)}$$

$$[Y^{4-}] = C \cdot K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 / ([H^+]^6 + K_{00} \cdot [H^+]^5 + K_{00} \cdot K_0 \cdot [H^+]^4 + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot [H^+]^3 + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot [H^+]^2 + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot [H^+] + K_{00} \cdot K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4) =$$

$$0,1 \cdot 4,18 \cdot 10^{-24} / 1,66 \cdot 10^{-13} = 2,52 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л (2 балла)}$$

**(30 баллов)**

## Химия 10 класс

1. Напишите степени окисления всех элементов в желтой кровяной соли,  $K_4[Fe(CN)_6]$ .

ОТВЕТ: K: +1; Fe: +2; C: +2; N: -3 (каждый элемент – 1 балл)

(4 балла)

2. При смешивании равных объемов двух газов получается образец с плотностью по воздуху 0,517. Известно, что газы соответствуют естественному изотопному составу природных элементов. Приведите не менее трех пар возможных газов.

ОТВЕТ:  $H_2$  и  $CO$ ;  $H_2$  и  $N_2$ ;  $H_2$  и  $C_2H_4$ ;  $He$  и  $C_2H_2$  (каждая пара – 2 балла; учитываются 3 правильные пары)

(6 баллов)

3. Сожгли 20 мл некоторого газообразного углеводорода в 140 мл  $O_2$ . Пары воды сконденсировали, измерили объем оставшихся газов, он составил 100 мл. Смесь пропустили через раствор  $NaOH$ , после этого объем газов оказался равен 40 мл. Все объемы измерены при нормальных условиях. С помощью расчетов установите химическую формулу углеводорода.

ОТВЕТ:  $C_xH_y + (x + y/4)O_2 = xCO_2 + y/2H_2O$  (3 балла). После пропускания через щелочь:  $CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$  (3 балла). Избыточного кислорода 40 мл (2 балла). Израсходовано 100 мл кислорода (2 балла).  $CO_2$  получилось 60 мл (2 балла).  $n(C_xH_y):n(CO_2) = 20:60 = 1:3$ , значит  $x = 3$  (3 балла).  $n(C_xH_y):n(O_2) = 20:100 = 1:5$ ;  $1:(x+y/4) = 1:5$ , следовательно  $y = 8$  (3 балла). Соединение  $C_3H_8$  пропан (2 балла).

(20 баллов)

4. Висмут,  $Bi$ , — особенно интересный элемент. Он находится в VA подгруппе под двумя ядовитыми элементами: мышьяком и сурьмой, а в 6-м периоде сразу после токсичных ртути, таллия и свинца, и перед опасными радиоактивными элементами периодической таблицы. Тем не менее сам металлический висмут безопасен и использовался, например, как альтернатива свинцу в рыболовных грузилах или охотничьей дроби.

При реакции хлорида висмута(III)  $BiCl_3$  с метилмагниййодидом  $CH_3MgI$  образуется триметилвисмутан  $Bi(CH_3)_3$  в виде бесцветного масла, которое самопроизвольно воспламеняется на воздухе. Примечательно, что эта реакционноспособная жидкость в настоящее время исследуется на предмет использования в ионизационных детекторах для позитронно-эмиссионной томографии для получения изображений мозга высокого разрешения.

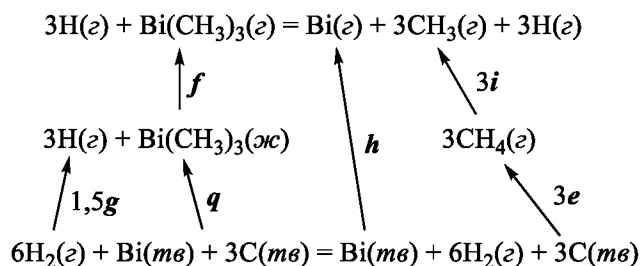
В таблице ниже приведены теплоты некоторых реакций, на основании которых вам необходимо определить требуемые термодинамические величины.

№	Реакция	Тепловой эффект, кДж
a	$2 Bi(CH_3)_3(ж) + 12 O_2(г) = Bi_2O_3(тв) + 6 CO_2(г) + 9 H_2O(ж)$	5824
b	$2 H_2(г) + O_2(г) = 2 H_2O(ж)$	572
c	$C(тв) + O_2(г) = CO_2(г)$	394

<b>d</b>	$4 \text{ Bi} (m\text{в}) + 3 \text{ O}_2(\text{г}) = 2 \text{ Bi}_2\text{O}_3(m\text{в})$	1148
<b>e</b>	$\text{C}(m\text{в}) + 2 \text{ H}_2(\text{г}) = \text{CH}_4(\text{г})$	75
<b>f</b>	$\text{Bi}(\text{CH}_3)_3(\text{ж}) = \text{Bi}(\text{CH}_3)_3(\text{г})$	-35
<b>g</b>	$\text{H}_2(\text{г}) = 2 \text{ H}(\text{г})$	-218
<b>h</b>	$\text{Bi} (m\text{в}) = \text{Bi}(\text{г})$	-208
<b>i</b>	$\text{CH}_4(\text{г}) = \text{CH}_3(\text{г}) + \text{H}(\text{г})$	-429

1. Приведите уравнение полного сгорания  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ .
2. Приведите уравнение для расчета (через **a-i**) и вычислите теплоту реакции образования  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3(\text{ж})$ .
3. Приведите уравнение для расчета (через **a-i**) и вычислите среднюю прочность связи  $\text{Bi}-\text{CH}_3$ , в  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3(\text{г})$ .
4. Почему не существует соединения  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_5$ ? (20 баллов)

ОТВЕТ: Уравнение сгорания:  $2 \text{ Bi}(\text{CH}_3)_3(\text{ж}) + 12 \text{ O}_2(\text{г}) = \text{Bi}_2\text{O}_3(m\text{в}) + 6 \text{ CO}_2(\text{г}) + 9 \text{ H}_2\text{O}(\text{ж})$  (1 балл). Реакция образования  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3(\text{ж})$ :  $\text{Bi}(m\text{в}) + 3\text{C}(m\text{в}) + 4\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{г}) = \text{Bi}(\text{CH}_3)_3(\text{ж})$  (3 балла). В таблице приведены теплоты сгорания всех участников этой реакции, поэтому можно воспользоваться уравнением  $Q_{\text{реакц.}} = \sum Q_{\text{сгор. исх.}} - \sum Q_{\text{сгор. прод.}}$  (1 балл). При этом надо учесть, что некоторые уравнения и тепловые эффекты нужно домножить для приведения в соответствие коэффициентов. Тогда получим следующее выражение:  $Q_f(\text{Bi}(\text{CH}_3)_3(\text{ж})) = \frac{1}{4}\mathbf{d} + 3\mathbf{c} + 2\frac{1}{4}\mathbf{b} - \frac{1}{2}\mathbf{a}$  (3 балла).  $Q_f(\text{Bi}(\text{CH}_3)_3(\text{ж})) = \frac{1}{4} \cdot 1148 + 3 \cdot 394 + 2\frac{1}{4} \cdot 572 - \frac{1}{2} \cdot 5824 = -156$  (кДж/моль) (3 балла). Средняя прочность связи – это одна треть от энергии полной диссоциации всех связей  $\text{Bi}-\text{CH}_3$ , то есть теплоты следующей реакции:  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3(\text{г}) = \text{Bi}(\text{г}) + 3\text{CH}_3(\text{г})$ . Далее надо скомбинировать имеющиеся уравнения, чтобы получить искомое. Обозначим  $Q_f(\text{Bi}(\text{CH}_3)_3(\text{ж}))$  за **q**, а искомую теплоту за **x**. Для наглядности и простоты добавим три атома водорода с обеих сторон реакции (это не изменит теплового эффекта) и составим блок-схему:



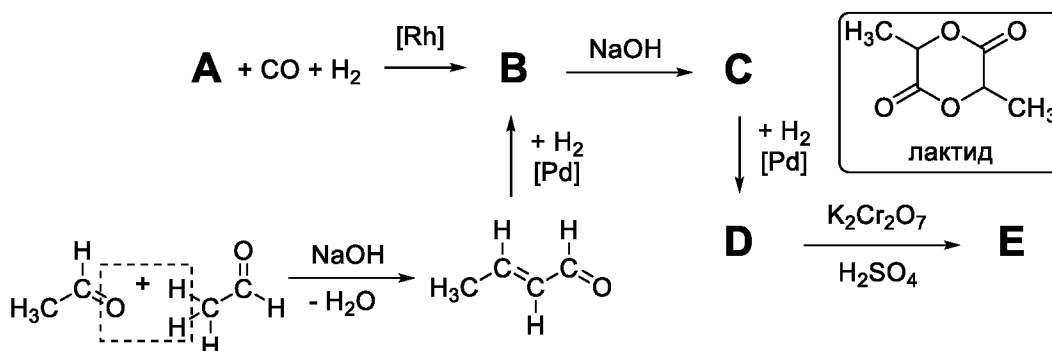
$3x = -f - 1,5g - q + h + 3e + 3i$ , тогда  $x = -\frac{1}{3}f - \frac{1}{2}g - \frac{1}{3}q + \frac{1}{3}h + e + i$  (3 балла).

$E(\text{Bi}-\text{CH}_3) = -\frac{1}{3}(-35) - \frac{1}{2}(-218) - \frac{1}{3}(-156) + \frac{1}{3}(-208) + 75 + (-429) = -251$  (кДж/моль) (3 балла).

Соединения  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_5$  не существует, так как  $\text{Bi}^{+5}$  проявляет сильные окислительные свойства и будет окислять присоединяющийся к нему углерод (3 балла).

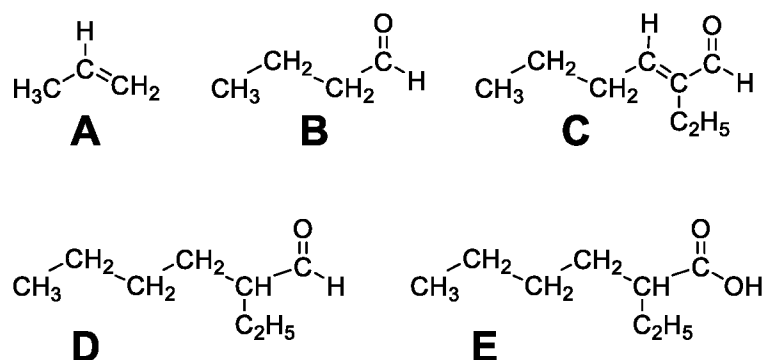
(20 баллов)

5. Загрязнение пластиком в современном мире становится всё более значимой проблемой. В этом свете всё больше внимания привлекает синтез биоразлагаемых аналогов существующих полимеров, например полимолочной кислоты. Один из вариантов её синтеза – нагревание лактида в присутствии катализатора, соединения **X**. Получают **X** взаимодействием оксида некоторого металла ( $\omega_{\text{O}} = 11,88\%$ ) с веществом **E**. Его производство в промышленности осуществляется по схеме, приведенной ниже. Соединение **B** можно получить двумя альтернативными способами: из углеводорода **A** или из уксусного альдегида. Второй метод включает самоконденсацию ацетальдегида под действием основания за счет С-Н кислотности  $\alpha$ -положения относительно карбонильной группы.

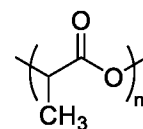


1. Приведите структурные формулы соединений **A–E**.
2. Напишите формулу соединения **X**, ответ подтвердите расчетами.
3. Напишите формулу полимера, образующегося из лактида. За счет каких свойств **X** проявляет каталитическую активность?
4. Приведите уравнение реакции окисления **D** в **E**.

ОТВЕТ: Структурные формулы соединений **A–E** (по 3 балла, всего 15 баллов):



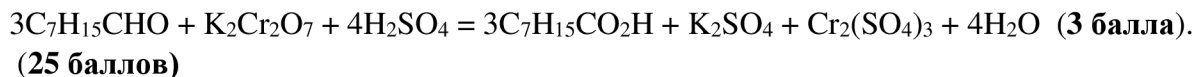
Определим состав оксида, для этого примем валентность кислорода за 2 (общая формула  $\text{M}_2\text{O}_n$ ) и выразим его массовую долю  $\omega_{\text{O}} = n \cdot 16 / (2 \cdot M + n \cdot 16) = 0,1188$ . Выразим массу металла через его валентность  $M = 59,34 \cdot n$  (г/моль). Перебирая валентность, получим, что  $M - \text{Sn}$ , олово (3 балла, без перебора – 1 балл). Тогда формула соединения **X** –



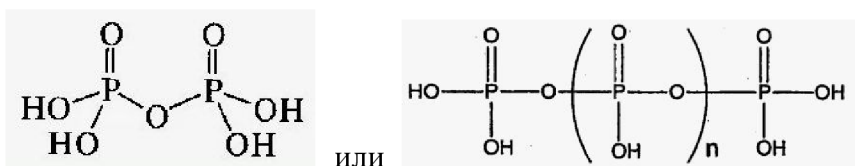
$\text{Sn}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$  (1 балл). Формула полимолочной кислоты

(1 балл). Октоат

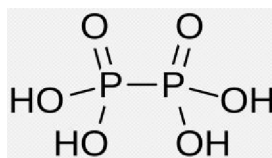
лова, **X**, проявляет каталитическую активность за счет того, что является кислотой Льюиса (**2 балла**). Реакция окисления **D**:



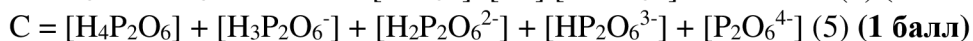
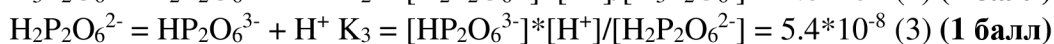
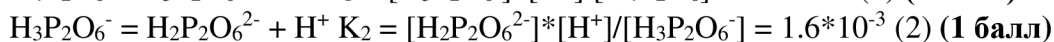
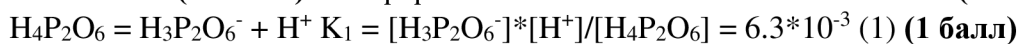
6. В молекуле гексаоксодифосфорной (фосфорноватой) кислоты атомы фосфора непосредственно связаны друг с другом, в отличие от полифосфорных кислот. С помощью структурных формул покажите отличия строения фосфорноватой и полифосфорных кислот. Константы ионизации фосфорноватой кислоты составляют:  $K_1 = 6,3 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_2 = 1,6 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_3 = 5,4 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_4 = 9,3 \cdot 10^{-11}$ . Для водного раствора фосфорноватой кислоты ( $C = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>;  $pH(\text{раствора}) = 4,00$ ) рассчитайте равновесные концентрации всех частиц, содержащих кислотный остаток фосфорноватой кислоты. Возможным разложением кислоты пренебречь.



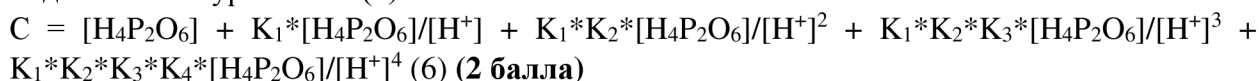
ОТВЕТ: Полифосфорные:



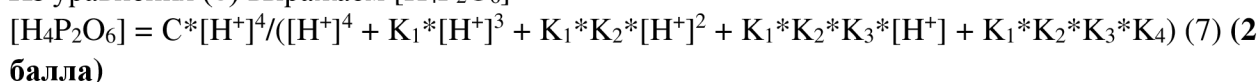
связь P-O-P (**3 балла**). Фосфорноватая связь P-P (**3 балла**).



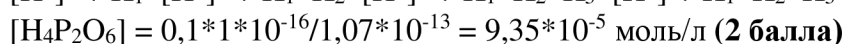
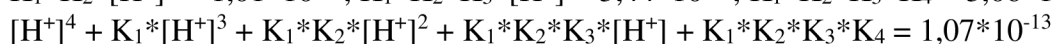
Из уравнений (1) – (4) выражаем равновесные концентрации всех частиц через  $[H_4P_2O_6]$  и подставляем в уравнение (5):



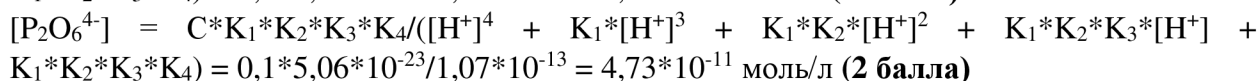
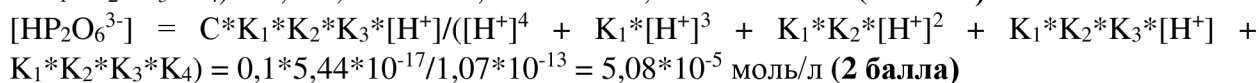
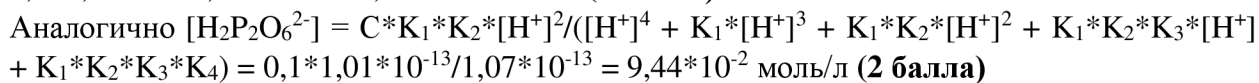
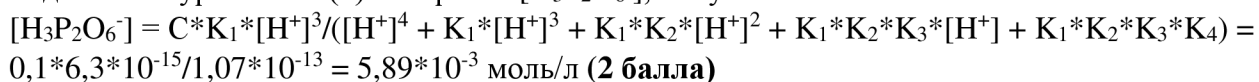
Из уравнения (6) выражаем  $[H_4P_2O_6]$



$pH = 4$ , следовательно  $[H^+] = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $[H^+]^4 = 1 \cdot 10^{-16}$ ;  $K_1 \cdot [H^+]^3 = 6,3 \cdot 10^{-15}$ ;  $K_1 \cdot K_2 \cdot [H^+]^2 = 1,01 \cdot 10^{-13}$ ;  $K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot [H^+] = 5,44 \cdot 10^{-17}$ ;  $K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 5,06 \cdot 10^{-23}$



Выразив из уравнений (1) – (4) равновесные концентрации всех частиц через  $[H_3P_2O_6^-]$ , подставив в уравнение (5) и выразив  $[H_3P_2O_6^-]$ , получим



(**25 баллов**)

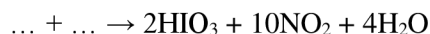
## Химия 9 класс

1. Для приготовления 10 % спиртового раствора камфоры фармацевт использовал этанол с концентрацией 95 %. Какова массовая доля воды в полученном растворе?

ОТВЕТ: 4,5 %

(5 баллов)

2. Напишите полное уравнение реакции, для которого приведены все продукты с учетом стехиометрических коэффициентов.



ОТВЕТ:  $\text{I}_2 + 10\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{HIO}_3 + 10\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

(5 баллов)

3. Навеску кристаллогидрата соды 0,715 г растворили в 50 мл раствора серной кислоты  $C = 0,1$  моль/л. Избыток кислоты нейтрализовали с индикатором метиловым оранжевым 50 мл раствора гидроксида натрия  $C = 0,1$  моль/л. Рассчитайте, сколько молекул воды содержит молекула кристаллогидрата. Приведите уравнения описанных реакций.

ОТВЕТ: Кристаллогидраты образует только кальцинированная сода, питьевая кристаллогидратов не образует.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 + (x+1)\text{H}_2\text{O}$  (3 балла)  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (1 балл);  $n(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ общ.}) = 50 \cdot 0,1 = 5$  ммоль,  $n(\text{NaOH}) = 50 \cdot 0,1 = 5$  ммоль (4 балла);  $n(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ на соду}) = 2,5$  ммоль =  $n(\text{соды})$  (2 балла);  $M(\text{соды}) = 0,715/0,0025 = 286$  г/моль (2 балла);  $106 + 18x = 286$ ,  $x = 10$  (5 баллов);  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$  (3 балла)

(20 баллов)

4. 48 г некоторого металла лаборант поместил в очень разбавленную  $\text{HNO}_3$ . В процессе реакции образец растворился полностью. Лаборант отметил, что выделения газа не происходило. Образовавшийся раствор лаборант нагрел с избытком раствора каустической соды. Лаборант установил, что в последней реакции после приведения к нормальным условиям образовалось 11,2 л газа. По полученным данным лаборант смог установить, какой это металл. Приведите уравнения реакций и расчеты, позволяющие это сделать.

ОТВЕТ: При взаимодействии металла с кислотой не выделился газ, следовательно образовался нитрат аммония:  $8\text{Me} + 10z\text{HNO}_3 = 8\text{Me}(\text{NO}_3)_z + z\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3z\text{H}_2\text{O}$ , где  $z$  – степень окисления металла (4 балла).  $z\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{NaOH} = z\text{NH}_3 + z\text{H}_2\text{O} + z\text{NaNO}_3$  – соответствует выделению газа во второй реакции (4 балла).  $n(\text{NH}_3) = 11,2/22,4 = 0,5$  моль (4 балла).  $n(\text{Me}) = n(\text{NH}_3) \cdot 8/z = 4/z$  моль.  $M(\text{Me}) = m/n = 48 \cdot z/4 = 12 \cdot z$  (4 балла). При  $z = 1$   $M = 12$  г/моль, углерод не металл. При  $z = 2$   $M = 24$  г/моль, это магний Mg (4 балла).

(20 баллов)

5. Висмут, Bi, — очень интересный элемент. Он находится в VA подгруппе под двумя ядовитыми элементами: мышьяком и сурьмой, а в 6-м периоде сразу после токсичных ртути, таллия и свинца, и перед опасными радиоактивными элементами периодической таблицы. Тем не менее сам металлический висмут безопасен и использовался, например, как альтернатива свинцу в рыболовных грузилах или охотничьей дроби. Выращивать красивые кристаллы висмута относительно легко, поскольку это один из немногих элементов, чья твёрдая форма менее плотная, чем жидкая. Другими словами, как лёд на воде, твёрдый Bi плавает на поверхности жидкого. Выше показана элементарная ячейка Bi. Трёхмерная форма, обведённая чёрным, называется прямой ромбической призмой, которая состоит из четырёх прямоугольных граней и двух граней – ромбов. Расположение атомов Bi в твёрдой структуре определяется путём наложения элементарных ячеек друг на друга в трёх измерениях. Некоторые атомы, обозначенные в элементарной ячейке, находятся внутри неё лишь частично, но, когда они накладываются друг на

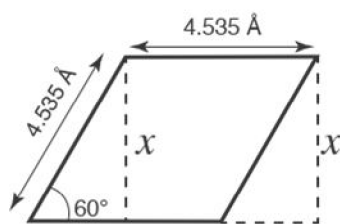
друга, образуется полный атом. Две пары атомов, соединённые пунктирными линиями, расположены друг над другом, если смотреть сверху (как и пары атомов на каждом из длинных рёбер). Линии между атомами просто указывают на ближайших соседей внутри ячейки.

1. Каково общее количество атомов висмута, содержащихся в одной элементарной ячейке? Рассчитайте массу атомов, содержащихся в одной элементарной ячейке (в г). Рассчитайте объём элементарной ячейки (в  $\text{Å}^3$  и  $\text{см}^3$ ). Рассчитайте плотность твёрдого висмута (в  $\text{г/см}^3$ ).

В течение многих лет висмут считался последним нерадиоактивным элементом в периодической таблице, но расчёты показали, что это не так. Наконец, в 2003 году исследователи обнаружили испускание альфа-частицы (ядра гелия) висмутом-209 и определили его период полураспада, который составил невероятные  $2,01 \cdot 10^{19}$  лет (более чем в миллиард раз превышает возраст Вселенной!).

2. За сколько минут в образце висмута массой 2 кг в среднем будет распадаться один атом? Какой изотоп образуется при испускании альфа-частицы висмутом-209?

ОТВЕТ: Так как ячейка относится к тетрагональным, то атомы на ребрах входят в ячейку на  $1/4$ . Атомы на гранях и вершинах отсутствуют. Тогда число атомов в ячейке:  $(4 \cdot 1) + (8 \cdot 1/4) = 6$  (3 балла). Для вычисления массы атомов нужно вспомнить, что в 1 моль вещества по определению содержится  $6,02 \cdot 10^{23}$  частиц ( $N_a$ ). Тогда выражение для искомой величины будет иметь вид  $m = 6 \cdot M(\text{Bi}) / N_a = (6 \cdot 208,98 / 6,02 \cdot 10^{23}) = 2,08 \cdot 10^{-21}$  (г) (2 балла).



Объём прямоугольной призмы равен произведению площади основания на высоту. Основание представляет собой ромб, тогда  $S_{\text{осн}} = 4,535 \cdot x = 4,535 \cdot (4,535 \cdot \sin 60^\circ) = 4,535^2 \cdot \sqrt{3}/2$  ( $\text{Å}^2$ ), а объём будет равен  $11,814 \cdot 4,535^2 \cdot \sqrt{3}/2 = 210,4$  ( $\text{Å}^3$ ) (3 балла). Для перевода в кубические сантиметры учтем, что  $1 \text{Å}^3 = 10^{-8} \text{см}^3$ .  $210,4 \text{Å}^3 = 210,4 \cdot (10^{-8})^3 \text{см}^3 = 2,104 \cdot 10^{-22} \text{см}^3$  (1 балл). Чтобы найти плотность, разделим массу ячейки на её объём:  $2,08 \cdot 10^{-21} / 2,104 \cdot 10^{-22} = 9,89$  ( $\text{г/см}^3$ ) (2 балла).

Так как висмут-209 имеет огромный период полураспада, минутный интервал можно считать мгновенным, а скорость за такой период постоянной. Так как каждый атом претерпевает распад независимо от другого, абсолютная скорость (активность образца,  $A$ ) пропорциональна количеству атомов и вероятности распада каждого из них за единицу времени (для удобства лучше сразу взять минуту):  $A = \lambda \cdot N = (0,69315 / \tau) \cdot m \cdot N_a / M(\text{Bi})$ .  $\tau = 2,01 \cdot 10^{19}$  лет  $= 2,01 \cdot 10^{19} \cdot 365,25 \cdot 24 \cdot 60 = 1,057 \cdot 10^{25}$  мин (1 балл).  $A = 0,69315 \cdot 2000 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} / 1,057 \cdot 10^{25} \cdot 208,98 = 0,378$  (распад/мин) (4 балла). Соответственно, время, за которое в среднем распадается 1 атом  $t = 1/A = 2,65$  мин (1 балл).

Для написания реакции распада висмута-209 нужно вспомнить, что альфа-частица – это ядро атома гелия, тогда с учетом закона сохранения массы и заряда получим, что продуктом является таллий-205:  ${}^{209}_{83}\text{Bi} = {}^{205}_{81}\text{Tl} + {}^4_2\text{He}$  (3 балла).

(20 баллов)

6. Краски всегда составляли важную часть жизни людей, цветные следы на стенах оставляли ещё пещерные люди. Первые пигменты красок были природного происхождения, но получение синтетических уже давно привлекало внимание человека. Так, на границе второго и первого тысячелетий до нашей эры в Китае были разработаны пигменты ханьский синий и ханьский пурпурный. Они имеют сходный состав и могут образовываться совместно. При этом ханьский пурпур является менее стабильным и при нагревании превращается в ханьский синий. Интересно, что пурпурный оттенок получается как раз при частичном разложении во время синтеза, а сами красители имеют схожий синий цвет. Состав этих соединений можно представить в виде смеси оксидов кремния, меди и ещё одного металла:

Оксид	Содержание в ханьском пурпурном в массовых %	Содержание в ханьском синем в массовых %
SiO <sub>2</sub>	34,0	50,7
CuO	22,5	16,8
MO	43,5	66,1

В качестве исходных компонентов для синтеза пигментов могли выступать кварцевый песок (SiO<sub>2</sub>), минерал, содержащий медь, например малахит (Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>), и источник второго металла, преимущественно в виде

сульфата. Также добавлялась свинцовая охра (PbO), которая позволяла облегчить протекание реакции. Сырье дробили и тщательно перемешивали, формируя шихту для дальнейшего спекания. Процесс проводили, тщательно контролируя температуру: немного ниже 1000 °С для пурпурного и чуть выше 1000 °С для синего красителя.

1. Определите неизвестный металл, входящий в состав ханьского пурпура, запишите брутто-формулу пигмента. К какому классу неорганических соединений его можно отнести? *Все атомные массы в задаче округляйте до десятых долей.*
2. Напишите уравнение взаимодействия реагентов с получением ханьского пурпурного. Определите массовые доли компонентов шихты, учитывая, что охра добавлялась в количестве 5 % от общей массы.
3. Напишите уравнение термического разложения ханьского пурпурного. Учтите истинный цвет вещества и получающийся оттенок.
4. Какова роль сурика в качестве добавки? Приведите соответствующее уравнение реакции.

**ОТВЕТ:** Для определения состава пигмента воспользуемся стандартной формулой для массовых долей. Запишем формулу в виде (MO)<sub>x</sub>(CuO)<sub>y</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>z</sub>, тогда x:y:z = (43,5/M(MO)) : (22,5/79,6) : (34,0/60,1) = (43,5/M(MO)) : 0,283 : 0,566 = 153,7/M(MO) : 1 : 2 (**3 балла**). Первая дробь должна представлять собой, в общем случае, рациональное число, и требуется провести перебор вариантов, учитывая, что состав оксида дан в условии. Правильный ответ даёт самая простая версия, что M(MO) = 153,7 г/моль, которая соответствует BaO (**3 балла**). Тогда брутто-формула пигмента – BaO·CuO·2SiO<sub>2</sub> или BaCuSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (**2 балла**). Соединение можно отнести к классу двойных солей или сложных оксидов (**2 балла**). Уравнение взаимодействия реагентов: 4 SiO<sub>2</sub> + Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> + 2 BaSO<sub>4</sub> = 2 BaCuSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + 2 SO<sub>3</sub> (**3 балла**). Для установления состава шихты просто предположим, что вещества взяли в количествах, равных стехиометрическим коэффициентам: 4·60,1 = 240,4 (г) SiO<sub>2</sub>; 221,1 г Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>; 2·233,4 = 466,8 г BaSO<sub>4</sub>. Суммарную массу поделим на 0,95, чтобы узнать общую массу шихты 928,3/0,95 = 977,2 (г), и рассчитаем искомые массовые доли: 24,6% SiO<sub>2</sub>; 22,6% Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>; 47,8% BaSO<sub>4</sub> (**3 балла**). Для написания реакции разложения ханьского пурпура надо рассчитать состав ханьского синего. *Очевидно, в задании закралась ошибка, ведь сумма массовых долей компонентов оказалась больше 100%. Ответы, основанные на расчетах с неверной массовой долей, оценивались полным баллом. Указание на ошибку и отсутствие расчетов также оценивалось полным баллом (6 баллов за данный блок). Верное значение массовой доли BaO, 32,5%, можно получить вычитанием массовых долей других оксидов.* Запишем формулу в виде (BaO)<sub>k</sub>(CuO)<sub>l</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>m</sub>, тогда k:l:m = (32,5/153,3) : (16,8/79,6) : (50,7/60,1) = 0,212 : 0,211 : 0,844 = 1 : 1 : 4. Брутто-формула пигмента BaCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (**3 балла**). В уравнении реакции разложения надо учесть, что появление пурпурного оттенка не связано с самими пигментами, а должно быть связано с побочным продуктом, имеющим красный цвет (**2 балла**). Из элементов, которые присутствуют в составе, легче всего представить образование красного оксида меди(I) (**2 балла**). Тогда уравнение будет иметь следующий вид: 6 BaCuSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> = 2 BaCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> + 4 BaSiO<sub>3</sub> + 2 Cu<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub> (**3 балла**). Свинцовая охра служит и обычным флюсом, снижая температуру плавления шихты, и способствует разложению прочного сульфата бария (**2 балла**) за счет реакции: BaSO<sub>4</sub> + PbO = PbSO<sub>4</sub> + BaO (**2 балла**).

**(30 баллов)**

## Химия 8 класс

1. 100 г 5 % спиртового раствора иода поместили в выпаривательную чашку и нагрели до полного испарения спирта. Какую масса иода обнаружили в чашке после окончания эксперимента?

ОТВЕТ: 0 г. Иод в условиях эксперимента переходит в газовую фазу.

**(5 баллов)**

2. Предельная допустимая концентрация (ПДК) аммиака в воздухе составляет  $0,2 \text{ мг/м}^3$ , а диоксида серы –  $0,5 \text{ мг/м}^3$ . Какой из газов является более токсичным? Вычислите отношение объемной доли аммиака к объемной доле диоксида серы при их содержании равном ПДК.

ОТВЕТ: Согласно закону Авогадро, равные количества вещества газов занимают равные объёмы, поэтому отношение объемных долей будет равно отношению количеств вещества:  $\varphi(\text{NH}_3)/\varphi(\text{SO}_2) = (0,2:17)/(0,5:64) = 1,5$ . Единицы измерения совпадают, поэтому переводить их необязательно. Как видно, у аммиака количество больше, значит диоксид серы является более токсичным.

**(5 баллов)**

3. Навеску кристаллической соды 1,287 г обработали соляной кислотой (избыток). При этом образовалось 100,8 мл газа (н.у.). Рассчитайте, какое количество молекул воды находится в одной молекуле кристаллогидрата. Приведите уравнение взаимодействия кристаллогидрата с хлороводородной кислотой.

ОТВЕТ:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{CO}_2 + (x+1)\text{H}_2\text{O}$  (**4 балла**);  $n(\text{CO}_2) = 0.1008/22.4 = 0.0045$  моль (**2 балла**);  $n(\text{соды}) = 0,0045$  моль,  $M(\text{соды}) = 1,287/0,0045 = 286$  г/моль (**4 балла**);  $106 + 18x = 286$ ,  $x = 10$  (**5 баллов**);  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{CO}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$  (**5 баллов**)

**(20 баллов)**

4. В лаборатории имеется раствор уксусной кислоты. Сотрудники лаборатории установили, что раствор имеет  $\text{pH} = 2,42$ , массовая доля кислоты в нем 5 %, плотность  $1,005 \text{ г/см}^3$ . Установите, как следует изменить концентрацию кислоты, чтобы ее степень диссоциации увеличилась в 10 раз.

РЕШЕНИЕ: Найдем молярную концентрацию кислоты  $C = 10 \cdot \omega \cdot \rho / M = 10 \cdot 5 \cdot 1,005 / 60 = 0,8375$  моль/л (**4 балла**).  $\text{pH} = 2,42$ , значит  $[\text{H}^+] = 3,83 \cdot 10^{-3}$  моль/л (**3 балла**). Степень диссоциации  $\alpha = 3,83 \cdot 10^{-3} / 0,8375 = 4,57 \cdot 10^{-3}$  (0,457 %) (**3 балла**). Константа ионизации  $K = \alpha^2 \cdot C / (1 - \alpha) = (10 \cdot \alpha)^2 \cdot C / (1 - 10 \cdot \alpha)$ , отсюда  $C / C' = 100(1 - \alpha) / (1 - 10 \cdot \alpha) = 100 \cdot 0,99543 / (1 - 10 \cdot 0,00457) = 104$  (**6 баллов**). Ответ: концентрацию следует уменьшить в 104 раза (**4 балла**)

**(20 баллов)**

5. Первым синтетическим пигментом считается египетский синий. Его разработали ещё в четвертом тысячелетии до нашей эры. Долгое время рецепт его приготовления хранился в тайне и передавался от мастера к ученику, в результате чего был даже на время забыт в средние века. Современные методы химии позволяют определить состав без особого

труда. Его можно представить в виде смеси оксидов:  $\text{SiO}_2$  (64% по массе),  $\text{CuO}$  (21% по массе) и  $\text{CaO}$  (15% по массе).

– Вычислите мольные соотношения компонентов пигмента и запишите его брутто-формулу. К какому классу неорганических соединений его можно отнести?

В качестве исходных компонентов для синтеза египетского синего могли выступать кварцевый песок ( $\text{SiO}_2$ ), известняк ( $\text{CaCO}_3$ ) и какой-либо минерал, содержащий медь, например азурит ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ). Их мелко дробили и тщательно перемешивали, формируя шихту для дальнейшего спекания.

– Напишите уравнение взаимодействия реагентов с получением египетского синего. Определите массовые доли компонентов шихты, учитывая, что дополнительно добавлялись вспомогательные вещества в количестве 10% от общей массы.

Добавками к шихте часто выступали поташ ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) или сода ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Они не мешали основной реакции, но помогали проводить спекание при более низкой температуре и сделать пигмент более механически прочным при недостатке меди.

– Почему в присутствии добавок можно было снизить температуру отжига? За счет какой реакции происходило упрочнение структуры пигмента?

ОТВЕТ: Для расчета состава обозначим пигмент как  $(\text{CaO})_x(\text{CuO})_y(\text{SiO}_2)_z$ , тогда можно рассчитать индексы, исходя из массовых долей:  $x : y : z = (15/56) : (21/79,5) : (64/60) = 0,268 : 0,264 : 1,07 = 1 : 1 : 4$  (**4 балла**). Тогда брутто-формула пигмента –  $\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$  или  $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$  (**2 балла**). Это соединение можно отнести к сложным оксидам или двойным солям (**2 балла**). *Просто оксид– бинарное соединение по определению.* Уравнение взаимодействия реагентов:  $12 \text{SiO}_2 + \text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 + 3 \text{CaCO}_3 = 3 \text{CaCuSi}_4\text{O}_{10} + 5 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (**5 баллов**). Для установления состава шихты просто предположим, что вещества взяли в количествах, равных стехиометрическим коэффициентам:  $12 \cdot 60 = 240$  (г)  $\text{SiO}_2$ ;  $344,5$  г  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ;  $3 \cdot 100 = 466,8$  (г)  $\text{CaCO}_3$ . Суммарную массу поделим на 0,9, чтобы узнать общую массу шихты  $1364,5 / 0,9 = 1516$  (г), и рассчитаем искомые массовые доли: 47,5%  $\text{SiO}_2$ ; 22,7%  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ; 19,8%  $\text{CaCO}_3$  (**4 балла**). Добавки снижают температуру плавления смеси, она лучше гомогенизируется, улучшается контакт компонентов (**3 балла**). Упрочнение структуры происходит за счет образования стекла, которое выступает аморфной матрицей, связывающей кристаллические фрагменты пигмента. Уравнение реакции образования стекла:  $n\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot (\text{SiO}_2)_n + 2 \text{CO}_2$  (**5 баллов**).

(**25 баллов**)

6. Висмут,  $\text{Bi}$ , — очень интересный элемент. Он находится в VA подгруппе под двумя ядовитыми элементами: мышьяком и сурьмой, а в 6-м периоде сразу после токсичных ртути, таллия и свинца, и перед опасными радиоактивными элементами периодической таблицы. Тем не менее сам металлический висмут безопасен и использовался, например, как альтернатива свинцу в рыболовных грузилах или охотничьей дроби. При нагревании на воздухе до покраснения висмут сгорает синим пламенем, образуя оксид, содержащий 89,70% висмута.

– Приведите формулу этого оксида. Какова степень окисления висмута в этом оксиде? Какова максимальная степень окисления висмута?

Мало соединений могут окислить висмут до максимальной степени окисления. Даже хлор при реакции с ним не дает высший хлорид, а образует вещество, которое при гидролизе превращается в  $\text{BiOCl}$ , иногда называемый перламутровым белым. Его с древности использовали как белила для лица, и до сих пор добавляют в некоторые косметические средства. Это соединение удивительно нетоксично – в одном исследовании крысы, которым в течение 2 лет добавляли 5%  $\text{BiOCl}$  в пищу, не обнаружили никаких побочных эффектов!

– Приведите формулу устойчивого галогенида, в котором висмут находится в максимальной степени окисления. Какое соединение образуется при взаимодействии висмута с хлором? Изобразите форму этой молекулы и приведите значение валентного угла  $\text{Cl-Bi-Cl}$  в диапазоне  $10^\circ$  (например,  $40^\circ$ – $50^\circ$ ). Напишите уравнение реакции гидролиза хлорида висмута.

Известна история, как женщина, напудренная перламутровым белым, на курорте вошла в ванну с сероводородом и была шокирована, когда её макияж внезапно изменился с белого на чёрный.

– Приведите уравнение реакции, которая стала причиной этого курьезного случая.

ОТВЕТ: Рассчитаем формулу оксида  $\text{Bi} : \text{O} = (89.7/209) : (10.3/16) = 0.4292 : 0.6438 = 1 : 1.5 = 2 : 3$ . Формула  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (**5 баллов**). Степень окисления висмута +3 (**2 балла**). Максимальная степень окисления висмута +5 (**2 балла**), так как он находится в 5 группе. Высокая степень окисления будет устойчивой только если висмут соединяется с самыми электроотрицательными элементами, из галогенов это фтор,  $\text{BiF}_5$  (**2 балла**). А при взаимодействии с хлором достигается только с.о. +3:  $\text{Bi} + 3/2 \text{Cl}_2 = \text{BiCl}_3$  (**3 балла**). Форма молекулы трихлорида висмута пирамидальная, связи с хлором обеспечивают р-орбитали, но из-за отталкивания оболочек атомов хлора, угол между связями увеличивается и составляет  $100^\circ$  (**3 балла**). Уравнение реакции гидролиза:  $\text{BiCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{BiOCl} + 2\text{HCl}$  (**3 балла**). Уравнение реакции перламутрового белого с сероводородом:  $2 \text{BiOCl} + 3 \text{H}_2\text{S} = \text{Bi}_2\text{S}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl}$  (**5 баллов**).

(**25 баллов**)