

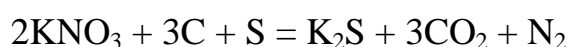
Неорганическая химия

Решение задачи 1 (А. И. Жиров)

1. Рассчитаем мольные соотношения компонентов в нитратном порохе.

КОМПОНЕНТ	ω , %	M , г/моль	ω/M	коэффициент
KNO_3	74,9	101	0,7416	$0,7416/0,369 = 2,01$
C	13,3	12	1,1083	$1,1083/0,369 = 3,004$
S	11,8	32	0,369	$0,369/0,369 = 1,00$

Тогда уравнение горения пороха будет иметь следующий вид:



Теплота горения такого пороха будет равна:

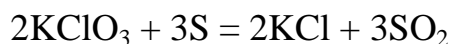
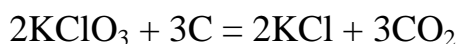
$$Q_{\text{гор}} = Q_{\text{обр}}(\text{K}_2\text{S}) + 3Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) - 2Q_{\text{обр}}(\text{KNO}_3) = 428,4 + 1180,5 - 986,4 = 622,5 \text{ (кДж)}.$$

Масса пороха равна сумме молярных масс, умноженных на стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции, и составляет: $202 + 36 + 32 = 270$ (г)

На 1 кг сожженного пороха выделится $622,5 : 270 \cdot 1000 : 4,18 = 551,6$ (ккал/кг).

Объем выделившихся газов на 1 кг пороха составит $22,4 \cdot 4 \cdot 1000 : 270 = 332$ (л/кг).

2. Уравнения реакций, происходящих при горении хлоратного пороха:



а) Тепловой эффект сгорания пороха с минимальным содержанием серы (0%) составляет:

$Q_{\text{р-ции}} = 2Q_{\text{обр}}(\text{KCl}) + 3Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) - 2Q_{\text{обр}}(\text{KClO}_3) = 871,8 + 1180,5 - 782,4 = 1269,9$ (кДж), а масса пороха равна $2 \times 122,5 + 3 \times 12 = 281$ (г). Тогда на 1 кг смеси выделится теплоты:

$$1269,9 \cdot 1000 : 281 : 4,18 = 1081,2 \text{ (ккал/кг)}$$

$$\text{Объем газов равен: } 22,4 \cdot 3 : 281 \cdot 1000 = 239 \text{ (л/кг)}$$

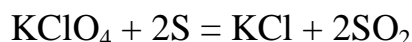
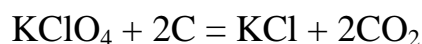
б) Для второго состава (0 % углерода) выделение теплоты составит:

$$871,8 + 890,7 - 782,4 = 980,1 \text{ (выделится кДж теплоты на 341 г смеси).}$$

Тогда на 1 кг смеси тепловыделение составит $980,1 \cdot 1000 : 341 : 4,18 = 687,6$ (ккал/кг), что в 1,6 раза меньше, чем в смеси с углеродом.

Газовыделение в этом случае составит: $22,4 \cdot 3 : 341 \cdot 1000 = 197$ (л/кг).

3. Реакции с перхлоратом калия:



а) Для первой реакции изменение энтальпии составляет:

$$Q_{\text{р-ции 1}} = Q_{\text{обр}}(\text{KCl}) + 2Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) - Q_{\text{обр}}(\text{KClO}_4) = 435,9 + 787 - 430,1 = 792,8 \text{ (кДж).}$$

А масса смеси составит: $138,5 + 24 = 162,5$ г. На 1 кг смеси выделится $792,8 \times 1000 : 162,45 : 4,18 = 1168$ (ккал/кг). Газовыделение составит $22,4 \times 2 : 162,45 \times 1000 = 276$ (л/кг).

б) Для второй реакции

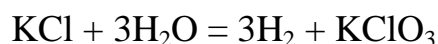
$$Q_{\text{р-ции 2}} = Q_{\text{обр}}(\text{KCl}) + 2Q_{\text{обр}}(\text{SO}_2) - Q_{\text{обр}}(\text{KClO}_4) = 435,9 + 593,8 - 430,1 = 599,6 \text{ (кДж).}$$

На 1 кг исходной смеси выделится $599,6 \cdot 1000 : 202,45 : 4,18 = 709$ (ккал/кг). Газовыделение в этом случае составит $22,4 \cdot 2 : 202,45 \cdot 1000 = 221$ (л/кг).

4. Хлорат калия может быть получен диспропорционированием хлора в щелочной среде;



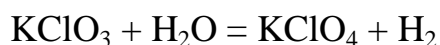
Или при бездиафрагменном электролизе раствора KCl:



Перхлорат калия можно получить при термическом диспропорционировании хлората калия:



или при электролизе раствора хлората:

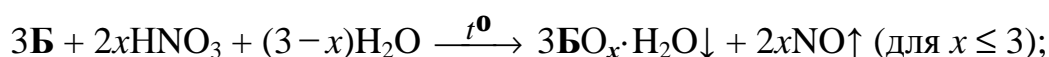
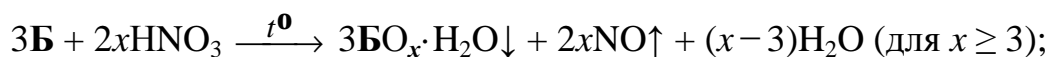


Система оценивания:

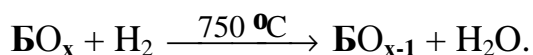
1. Расчет теплоты сгорания и объема газообразных продуктов **3 балла**
по 1,5 балла
 2. Уравнения реакций (2шт) по 1 баллу, расчет теплот сгорания **8 баллов**
(по 1,5 балла) и объемов газообразных продуктов
(по 1,5 балла) в каждом из случаев
 3. Уравнения реакций (2шт) по 1 баллу, расчет теплот сгорания **8 баллов**
(по 1,5 балла) и объемов газообразных продуктов
(по 1,5 балла) в каждом из случаев
 4. Уравнения реакций (4шт) – по 1,5 балла **6 баллов**
- ИТОГО: 25 баллов**

Решение задачи 2 (Д. Г. Сырлыбаева, В. А. Емельянов)

1. Бесцветный газ, выделяющийся в реакции с азотной кислотой и мгновенно приобретающий на воздухе бурый цвет, – это NO, который мгновенно окисляется до бурого газа NO₂. Запишем уравнения реакций окисления металла **Б** азотной кислотой и восстановления его оксида в общем виде:



(Засчитывается любое из этих двух уравнений, так же как и уравнение, в котором получается безводный BO_x).



Количество выделившегося NO составляет $89,6 \cdot 10^{-3} / 22,4 = 4 \cdot 10^{-3}$ моль.

Составим пропорцию:

Из $(3 \cdot M_{\text{Б}})$ г **Б** получается 2х моль NO;

Из $192 \cdot 10^{-3}$ г **Б** – $4 \cdot 10^{-3}$ моль NO.

Отсюда $3M_{\text{Б}} \cdot 4 \cdot 10^{-3} = 2x \cdot 192 \cdot 10^{-3}$, или $M_{\text{Б}} = 32x$. После несложного перебора получается, что $x = 3$, а **Б** = Мо, но этот же ответ можно получить и

более строго.

В ходе восстановления оксида водородом его масса уменьшилась на $0,288 - 0,256 = 0,032$ г, что соответствует $0,032 / 16 = 2 \cdot 10^{-3}$ моль атомов О. Из стехиометрии реакции следует, что количество оксида BO_x тоже было равно $2 \cdot 10^{-3}$ моль. Следовательно, $M(\text{BO}_x) = 0,288 / (2 \cdot 10^{-3}) = 144$ г/моль. Отсюда $M_{\text{B}} = 144 - 16x$. Опять же, здесь легко подбираются $x = 3$, а $\text{B} = \text{Mo}$, но мы можем и строго решить систему из двух уравнений с двумя неизвестными:

$$M_{\text{B}} = 32x, M_{\text{B}} = 144 - 16x, \text{ откуда } 32x = 144 - 16x \text{ или } x = 3, M_{\text{B}} = 96.$$

Следовательно, $\text{BO}_x - \text{MoO}_3$, а металл $\text{B} - \text{молибден}$.

2. Гамма-лучи не содержат заряженных частиц, поэтому не отклоняются в магнитном поле от первоначальной траектории, следовательно, 2 – γ -излучение. α -частицы вследствие значительно большей массы ($6,645 \cdot 10^{-27}$ кг) по сравнению с β -частицами (масса $9,1 \cdot 10^{-31}$ кг) отклоняются в магнитном поле меньше, поэтому 1 – α -излучение, 3 – β -излучение.

3. Определим, сколько электронов содержится в структурной единице ABO_4 : $6,26 \cdot 10^{25} / 6,02 \cdot 10^{23} = 104$ электрона. Обозначим число электронов металла A через y , тогда $y + 42 + 8 \cdot 4 = 104$. Отсюда $y = 30$, металл $\text{A} - \text{Zn}$.

Уравнения реакций:



4. Вещество D получается в реакции молибдена с хлором, следовательно, это его хлорид. По условию, каждый из двух атомов молибдена находится в окружении шести атомов хлора (октаэдр), причем два атома хлора (ребро октаэдра) общие, т. е. принадлежат сразу двум атомам молибдена. Следовательно, формула вещества $\text{D} - \text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ или « MoCl_5 ».

По условию, катион соединения Ж имеет заряд +4 и содержит 6 атомов молибдена (вершины октаэдра), а также 8 атомов хлора (над центром каждой из граней). Поскольку соединение бинарное, следовательно, в его состав входят еще 4 хлорид-аниона. Таким образом, формула $\text{Ж} - [\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$ или « MoCl_2 ».

Молекула B содержит молибден в нулевой степени окисления. В этой

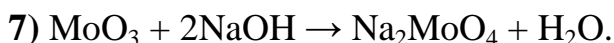
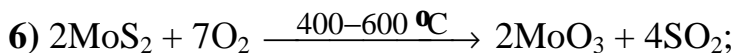
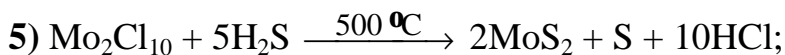
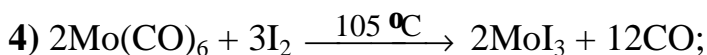
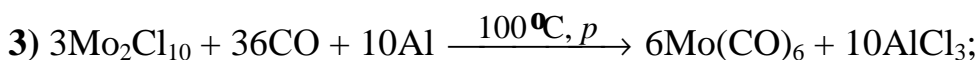
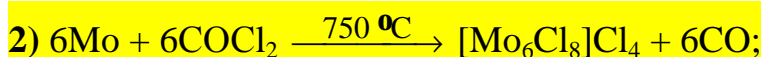
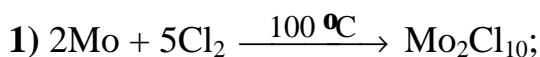
системе это может быть только карбонил молибдена. Так как он подчиняется правилу 18 электронов, то количество карбонильных групп = $(18 - 6) / 2 = 6$. То есть, формула вещества **В** – $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Бинарное соединение **Е**, получающееся в реакции карбонила молибдена с иодом, скорее всего, его иодид MoI_n . Проверим: массовая доля Mo в веществе **Е** составляет 20,13 %, откуда $96 / (96 + 127n) = 0,2013$. Решив уравнение, получаем $n = 3,0$. Следовательно, формула **Е** – MoI_3 .

Слоистый минерал молибденит, жирный на ощупь и оставляющий следы на бумаге, это дисульфид молибдена. Формула **Г** – MoS_2 .

Вещество **З**, образующееся при взаимодействии кислотного оксида MoO_3 со щелочью, это молибдат натрия. Формула **З** – Na_2MoO_4 .

Уравнения реакций:



5. На схеме изображено стилизованное число 51. Всероссийская олимпиада школьников по химии в 2014 г отметила полувековой юбилей (с учетом Всесоюзных олимпиад), а наша олимпиада 2015 г имеет 51-й порядковый номер.

Система оценивания:

1) Уравнения реакций по 1 баллу, металл молибден 2 балла	4 балла
2) Полностью верное соответствие 2 балла, одно совпадение 1 балл	2 балла
3) Уравнения реакций по 1 баллу, металл цинк 2 балла	5 баллов
4) Формулы соединений В–З по 1 баллу, уравнения реакций по 1 баллу	13 баллов
5) 51-я всероссийская олимпиада школьников по химии 1 балл	1 балл
Итого	25 баллов

Решение задачи 3 (В. В. Апяри)

Приведен один из возможных вариантов решения задачи.

1) Как следует из пунктов 2 и 3 эксперимента Колбочкина в присутствии как «реактива 1», так и «реактива 2» происходит частичное растворение обрабатываемых ими осадков, а «реактив 3» наоборот вызывает выпадение осадка из прозрачного фильтрата. Это возможно только в том случае, если «реактив 1» и «реактив 2» – кислоты, а «реактив 3», соответственно, раствор карбоната натрия.

Если бы «реактив 1» представлял собой серную кислоту, то полученный остаток содержал бы смесь сульфатов и последующая обработка (стадия 3) соляной кислотой не привела бы к изменению его состава и, соответственно, массы остатка. В действительности же масса остатка 3 оказалась больше. Поэтому делаем вывод, что «реактив 1» представляет собой соляную кислоту, а «реактив 2» – серную.

2) Прокаливание в атмосфере HCl необходимо было вследствие гидролитической нестабильности хлорида магния, который гидролизуеться по катиону:

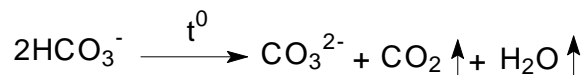


Присутствие в газовой фазе избытка HCl препятствует протеканию этой

реакции.

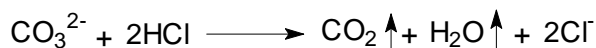
3) Обозначим количества ионов, содержащихся в объеме 1 л, x, y, z, t, p, q для HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} соответственно.

1. При прокаливании на первой стадии анализа гидрокарбонаты разлагаются в соответствии с уравнением:



При этом из x моль гидрокарбонат-ионов в твердом остатке остается $x/2$ моль карбонат-ионов.

2. При обработке HCl и последующем упаривании все карбонаты переходят в хлориды:



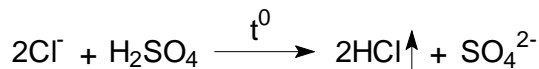
Таким образом, $x/2$ моль карбонат-ионов дают x моль хлорид-ионов. Тогда

$$m_2 - m_1 = M(\text{Cl}^-)x - M(\text{CO}_3^{2-})\frac{x}{2} = 35,5x - 60\frac{x}{2} = 5,5x,$$

откуда массовая концентрация гидрокарбонат-ионов может быть выражена как:

$$c(\text{HCO}_3^-) = \frac{m}{V} = \frac{M(\text{HCO}_3^-)x}{V} = \frac{61(m_2 - m_1)}{5,5V} = 2,0 \text{ г/л}$$

3. Когда к полученному таким образом остатку Колбочкин прибавил концентрированную серную кислоту, упарил раствор и снова прокалил сухие соли, хлориды перешли в сульфаты:



Масса сульфатов m_3 известна. Если учесть, что после предыдущей обработки соляной кислотой общее количество хлоридов было $(y + x)$ моль и что каждые 2 моль хлорида переходят в 1 моль сульфата, то:

$$\begin{aligned} m_3 - m_2 &= M(\text{SO}_4^{2-})\frac{x+y}{2} - M(\text{Cl}^-)(x+y) = 96\frac{x+y}{2} - 35,5(x+y) = 12,5(x+y) \Rightarrow \\ \Rightarrow y &= \frac{m_3 - m_2}{12,5} - x = \frac{m_3 - m_2}{12,5} - \frac{m_2 - m_1}{5,5} \Rightarrow c(\text{Cl}^-) = \frac{35,5}{V} \left(\frac{m_3 - m_2}{12,5} - \frac{m_2 - m_1}{5,5} \right) = 0,5 \text{ г/л} \end{aligned}$$

4. При добавлении к остатку воды в раствор перейдут все сульфаты, кроме

сульфата кальция. Таким образом:

$$m_4 = m(\text{CaSO}_4) = M(\text{CaSO}_4)p = 136p \Rightarrow c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{40p}{V} = \frac{40m_4}{136V} = 0,4 \text{ г/л}$$

5. Когда к прозрачному фильтрату Колбочкин прибавил избыток раствора Na_2CO_3 , в осадок выпали основные карбонаты магния, которые при последующем прокаливании разложились до оксида магния. Поэтому

$$m_5 = m(\text{MgO}) = M(\text{MgO})q = 40q \Rightarrow c(\text{Mg}^{2+}) = \frac{24q}{V} = \frac{24m_5}{40V} = 0,1 \text{ г/л}$$

Массу сульфата натрия в смеси сульфатов, полученной на стадии № 3, можно найти по разности:

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = m_3 - m(\text{CaSO}_4) - m(\text{MgSO}_4) = m_3 - m_4 - \frac{120}{40}m_5$$

$$\text{С другой стороны } m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = M(\text{Na}_2\text{SO}_4)\frac{t}{2} = 142\frac{t}{2}$$

Откуда

$$t = \frac{2}{142}(m_3 - m_4 - \frac{120}{40}m_5) \Rightarrow c(\text{Na}^+) = \frac{23t}{V} = \frac{23}{71V}(m_3 - m_4 - \frac{120}{40}m_5) = 0,9 \text{ г/л}$$

Количество сульфат-ионов в минеральной воде можно найти, используя уравнение электронейтральности (зарядовый баланс):

$$x + y + 2z = t + 2p + 2q :$$

$$z = \frac{1}{2}(t + 2p + 2q - x - y) \Rightarrow c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{96}{2V}(t + 2p + 2q - x - y) = 1,0 \text{ г/л}$$

Общая минерализация воды составляет:

$$c = 2,0 + 0,5 + 0,4 + 0,1 + 0,9 + 1,0 = 4,9 \text{ г/л}$$

(Это значение можно было бы найти и по-другому. Для этого нужно к массе смеси m_1 прибавить массу потерянных при разложении гидрокарбонатов углекислого газа и воды:

$$c = \frac{m_1 + M(\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2) \cdot \frac{x}{2}}{V} = 4,9 \text{ г/л}$$

4) Общие основные требования к осаждаемой форме:

- Осадок должен быть практически нерастворимым.

•Осадок должен быть чистым, то есть не должен содержать посторонние примеси.

Общие требования к гравиметрической форме:

•Гравиметрическая форма должна быть стехиометрическим соединением известного состава.

•Она должна быть достаточно устойчива, чтобы ее можно было взвесить.

5)

$$F(Cl^- / AgCl) = \frac{m(Cl^-)}{m(AgCl)} = \frac{M(Cl^-)}{M(AgCl)} \cdot \frac{n(Cl^-)}{n(AgCl)} = \frac{35,5}{107,9+35,5} \cdot \frac{1}{1} = 0,248$$

$$F(Fe / Fe_2O_3) = \frac{m(Fe)}{m(Fe_2O_3)} = \frac{M(Fe)}{M(Fe_2O_3)} \cdot \frac{n(Fe)}{n(Fe_2O_3)} = \frac{55,8}{55,8 \cdot 2 + 16 \cdot 3} \cdot \frac{2}{1} = 0,699$$

$$F(X / X_2O_n) = \frac{m(X)}{m(X_2O_n)} = \frac{M(X)}{M(X_2O_n)} \cdot \frac{n(X)}{n(X_2O_n)} = \frac{m}{2m+16n} \cdot \frac{2}{1} = \frac{m}{m+8n}$$

Система оценивания:

1. Обоснованное установление каждого реактива – по 1 баллу **3 балла**
2. Объяснение необходимости прокаливания в атмосфере HCl – 1 балл
соответствующее уравнение реакции – 1 балл **2 балла**
3. Определение содержания каждого из 6-ти ионов – по 2 балла, **14 баллов**
Определение общей минерализации – 2 балла
4. Основные требования к осаждаемой форме – 1 балл, **2 балла**
Основные требования к гравиметрической форме – 1 балл
5. Расчет гравиметрического фактора при определении хлорид-ионов **4 балла**
и железа – по 1 баллу,
вывод формулы – 2 балла,

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 4 (А. М. Зима)

1. Определим состав вещества **А**. Поскольку вещества **А**, **Б** и **Д** содержат общий неметалл **З**, а при растворении **Б** в соляной кислоте выделяется газ в запахе тухлых яиц, можно предположить, что **А**, **Б** и **Д** являются сульфидами ($\text{З} = \text{S}$). Проверим нашу догадку. Пусть вещество **А** имеет состав $\text{MS}_{x/2}$. Количество вещества металла в 200 мг соединения **А** составляет $n(\text{MS}_{x/2}) = 0,2 / (M_r(\text{M}) + x \cdot 16)$. С другой стороны, в осадке $n(\text{M}^{x+}) = 0,1563 \cdot 0,4292 / M_r(\text{M})$, причем там у нас оказалась половина металла. Приравняем выражения $n(\text{MS}_{x/2}) = 2 \cdot n(\text{M}^{x+})$ и получаем, что $M_r(\text{M}) = 32,63 \cdot x$. Единственное разумное решение получаем при $x = 2$: $M_r(\text{M}) = 65,26$ г/моль, что соответствует $\text{M} = \text{Zn}$ и **А** = ZnS .

Для вещества **Д** аналогично получаем $n(\text{MS}_{x/2}) = 0,4 / (M_r(\text{M}) + x \cdot 16)$, $n(\text{M}^{x+}) = 0,5069 \cdot 0,6832 / M_r(\text{M})$. $n(\text{MS}_{x/2}) = n(\text{M}^{x+})$, откуда $M_r(\text{M}) = 103,2 \cdot x$. При $x = 2$ $M_r(\text{M}) = 206,4$ г/моль, что соответствует $\text{M} = \text{Pb}$ и **Д** = PbS .

Для вещества **Б** получаем, что $n(\text{MS}_{x/2}) = 0,3 / (M_r(\text{M}) + x \cdot 16)$. Добавление к раствору гидроксида натрия и последующее прокалывание приводит к получению оксида $\text{MO}_{x/2}$. Тогда $n(\text{MO}_{x/2}) = 0,2666 / (M_r(\text{M}) + x \cdot 8)$. Приравняем выражения ($n(\text{MS}_{x/2}) = n(\text{MO}_{x/2})$) и получаем, что $M_r(\text{M}) = 55,86 \cdot x$. При $x = 2$ $M_r(\text{M}) = 111,7$ г/моль, что соответствует $\text{M} = \text{Cd}$ и **Б** = CdS .

Определим элемент **И**.

По условию задачи $M_r(\text{И}) = M_r(\text{З}) / 2,46 = 32 / 2,46 = 13$ г/моль или $M_r(\text{И}) = M_r(\text{З}) \cdot 2,46 = 32 \cdot 2,46 = 78,7$ г/моль, что соответствует селену (**И** = Se).

Тогда для вещества **В** ($\text{MSe}_{x/2}$) получаем $M_r(\text{M}) = 45,3 \cdot 78,7 \cdot x / (2 \cdot 54,7) = 32,6 \cdot x$, что при $x = 2$ соответствует Zn , **В** = ZnSe .

Для **Г** – $M_r(\text{M}) = 58,3 \cdot 78,7 \cdot x / (2 \cdot 41,7) = 55,0 \cdot x$, **Г** = CdSe .

Для **Е** – $M_r(\text{M}) = 72,4 \cdot 78,7 \cdot x / (2 \cdot 27,6) = 103 \cdot x$, **Е** = PbSe .

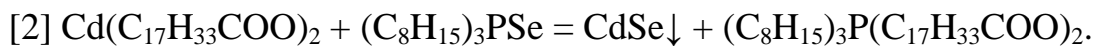
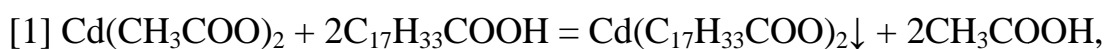
Таким образом, описанные в задаче вещества представляют собой сульфиды ($\text{З} = \text{S}$) и селениды (**И** = Se): **А** и **В** – цинка, **Б** и **Г** – кадмия (**Ж** = Cd), а **Д** и **Е** – свинца.

2. Установим формулу олеиновой кислоты ($\text{C}_x\text{H}_{2x-1}\text{COOH}$).

$\omega(C) = 12 \cdot (x + 1) / (12x + 2x - 1 + 45) = 0,766$, откуда $1,276x = 21,704$, $x = 17$.

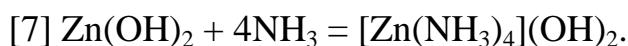
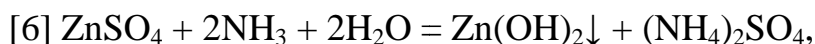
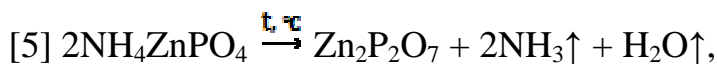
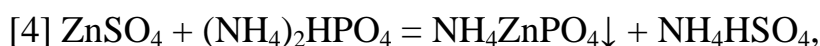
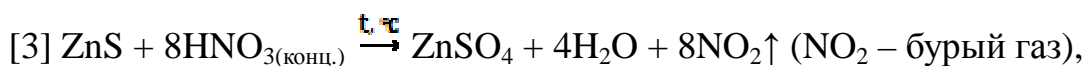
Следовательно, олеиновая кислота имеет формулу $C_{17}H_{33}COOH$.

Уравнения реакций:

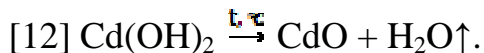
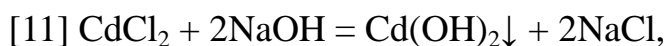
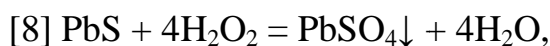


Найдем состав осадка, полученного взаимодействием раствора соли цинка и гидроортофосфата аммония. Молярная масса в расчете на x атомов кислорода составляет $M = 16 \cdot x / 0,3587 = 44,61 \cdot x$ г/моль. При $x = 4$ получаем 178,4 г/моль, что соответствует формуле NH_4ZnPO_4 .

Тогда для весовой формы получаем $M = 65,39 \cdot x / 0,4292 = 152,4 \cdot x$ г/моль, при количестве атомов цинка $x = 2$ осадок будет иметь состав $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($M = 304,7$ г/моль).



Молярная масса осадка, полученного действием перекиси водорода на сульфид свинца (в расчете на один атом Pb) равна $M = 207,2 \cdot x / 0,6832 = 303,3 \cdot x$ г/моль, что при $x = 1$ соответствует PbSO_4 .



3. Количество молекул Γ (N) в квантовой точке сферической формы равно

$$N = nN_A = mN_A/M_r = V\rho N_A/M_r = \pi d^3 \rho N_A / (6M_r).$$

Тогда $N = 3,14 \cdot (3,1 \cdot 10^{-7})^3 \cdot 5,82 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} / (6 \cdot 191) = 285,6 \approx 286$.

4. Объем сферической частицы составляет $V = \pi d^3 / 6$, расчёт для большего

диаметра приводит к $V_{\text{внеш}} = 3,14 \cdot (4,5 \cdot 10^{-7})^3 / 6 = 4,77 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3$, а для меньшего диаметра к $V_{\text{внут}} = 3,14 \cdot (3,5 \cdot 10^{-7})^3 / 6 = 2,24 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3$.

В таком случае $V_{\text{внут}} = V_{\text{CdSe}}$, а $V_{\text{ZnS}} = V_{\text{внеш}} - V_{\text{внут}} = 2,53 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3$.

Масса $m_{\text{CdSe}} = \rho_{\text{CdSe}} \cdot V_{\text{CdSe}} = 2,24 \cdot 10^{-20} \cdot 5,82 = 1,30 \cdot 10^{-19} \text{ г}$.

Масса $m_{\text{ZnS}} = \rho_{\text{ZnS}} \cdot V_{\text{ZnS}} = 2,53 \cdot 10^{-20} \cdot 4,09 = 1,04 \cdot 10^{-19} \text{ г}$.

Масса кадмия в наночастице составляет

$m_{\text{Cd}} = M_{\text{r}}(\text{Cd}) \cdot m_{\text{CdSe}} / M_{\text{r}}(\text{CdSe}) = 112,4 \cdot 1,30 \cdot 10^{-19} / 191,4 = 7,63 \cdot 10^{-20} \text{ г}$.

Тогда массовая доля кадмия равна

$\omega = m_{\text{Cd}} / (m_{\text{ZnS}} + m_{\text{CdSe}}) = 100 \cdot 7,63 \cdot 10^{-20} / (1,04 \cdot 10^{-19} + 1,30 \cdot 10^{-19}) = 32,7 \%$.

Система оценивания:

- | | |
|---|------------------|
| 1) 2 неметалла З и И , 6 формул веществ А – Е по 1 баллу | 8 баллов |
| 2) 12 уравнений реакций по 1 баллу | 12 баллов |
| 3) Расчет количества молекул 2 балла | 2 балла |
| 4) Расчет массовой доли кадмия 3 балла | 3 балла |

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 5 (Чубаров А.С., Емельянов В.А.)

1. Биогенный рассеянный элемент **Х**, содержащийся в водорослях и входящий в состав тиреоидных гормонов, вырабатываемых щитовидной железой, это иод.

Поскольку $5 \cdot 10^3$ мг иода содержится в 10^6 г морской капусты, то 0,2 мг его будет содержаться в $0,2 \cdot 10^6 / (5 \cdot 10^3) = 40$ г. Таким образом, потребность человека в иоде может удовлетворить ежедневное употребление 40 г морской капусты.

2. Для того, чтобы обеспечить попадание иода на «каждый обеденный стол», его соединения добавляют в поваренную соль, которую используют в процессе приготовления практически каждого блюда.

Простое вещество I_2 легко испаряется, а, кроме того, является достаточно

сильным окислителем, что может привести к ожогу слизистой оболочки. Поэтому для иодирования соли используют ионные соединения иода: обычно иодид или иодат калия (KI и KIO₃), реже – такие же соли натрия.

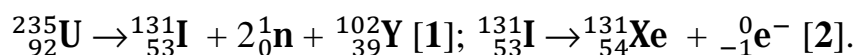
При контакте с воздухом иодид калия постепенно окисляется до молекулярного иода:



Процесс значительно ускоряется при освещении, увеличении влажности или термообработке, что приводит к потере иода и появлению у еды специфического вкуса и запаха. Такая соль не пригодна для длительного хранения. Иодат калия значительно более устойчив на открытом воздухе, и по этой причине его добавка к поваренной соли предпочтительнее, чем добавка иодида калия.

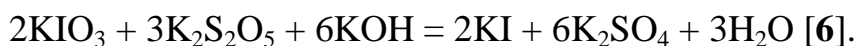
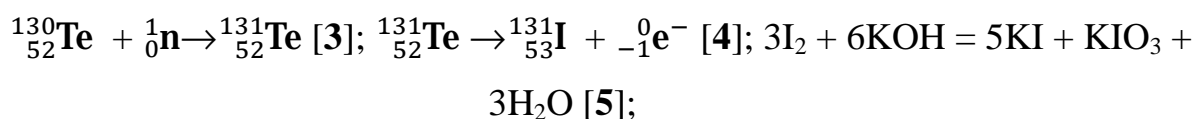
3. Поскольку природное содержание изотопа ^NI близко к 100 %, значение его массового числа N должно быть близко к атомной массе в а.е.м., приведенной в ПС, т.е. 126,9. Следовательно, N = 127.

Уравнения ядерных реакций [1] и [2]:



4. В отличие от β⁻излучения, γ-излучение свободно проникает сквозь ткани человеческого тела, и может быть легко зарегистрировано с помощью специальных детекторов. Данный вид излучения используется для обнаружения тех мест, где произошло накопление радиоактивного йода. По очагам «свечения» после терапии радиоактивным йодом можно сделать вывод о локализации дополнительных очагов опухоли (метастазов) в организме больного.

5. Уравнения реакций [3-6]:



Доза препарата составляет ~ 100 мг (два раза в день по 50 мг) в расчете на изотоп ^{N+4}X. Время полувыведения препарата из организма составляет ~ 120

сут. Период полураспада самого изотопа ^{N+4}X около 8 суток. Известно, что для реакции первого порядка (в том числе и радиоактивный распад) время полупревращения $t_{0,5} = \ln 2/k$, где k – константа скорости реакции; концентрация вещества зависит от времени согласно уравнению $C = C^0 \times e^{-kt}$.

6. Общая скорость реакции будет складываться из скорости распада иода и его выведения из организма $W = W_1 + W_2 = k_1 C + k_2 C = (k_1 + k_2) C$, тогда

$t_{0,5} = \ln 2 / (k_1 + k_2) = \ln 2 / (\ln 2 / T_1 + \ln 2 / T_2) = T_1 T_2 / (T_1 + T_2) = 120 \times 8 / (120 + 8) = 7,5$ суток.

7. Необходимо определить время, после которого в организме останется 10 мг йода.

$$C = C^0 \times e^{-(k_1 + k_2)t}, \ln(C^0/C) = (k_1 + k_2)t \text{ или } t = \ln(C^0/C) / (k_1 + k_2)$$

$$1 / (k_1 + k_2) = 7,5 / \ln 2 = 10,8 \text{ сут.}$$

Через 10 часов после введения 50 мг в организме останется:

$$\ln(50/m) = 10 / (24 \times 10,8) = 0,039; 50/m = 1,04; m = 48 \text{ мг.}$$

Новая начальная концентрация станет 98 мг.

$t = \ln(C^0/C) / (k_1 + k_2) = \ln(98/10) \times 10,8 = 2,28 \times 10,8 = 24,6$ суток после приема 2-й таблетки.

Система оценивания:

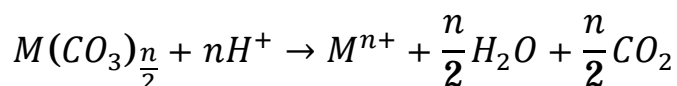
- | | |
|--|-----------------|
| 1) Элемент йод 2 б, расчет массы морской капусты 1 б | 3 балла |
| 2) Поваренная соль 1 б, 2 формулы по 0,5 б и
2 названия по 0,5 б, уравнение реакции 1 б,
улетучивание иода из иодида 1 б | 5 баллов |
| 3) Значение N 1 б, 2 уравнения реакций по 1 б | 3 балла |
| 4) Локализация очагов опухоли (мест накопления йода) 1 б,
большая глубина проникновения γ -излучения 1 б | 2 балла |
| 5) 4 уравнения реакций по 1,5 б | 6 баллов |
| 6) Расчет времени полувыведения препарата 3 б | 3 балла |
| 7) Расчет времени до безопасного уровня 3 б
(без учета первых 10 часов, т.е. ответ 24,9 суток 2 б) | 3 балла |

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 6 (Беззубов С.И.)

1. Расчет молекулярной массы газа **B**. $M_r(\mathbf{B}) = 22,4 \text{ л/моль} \cdot 1,964 \text{ г/моль} = 44 \text{ г/моль}$ – это диоксид углерода. Соль **A** – средний, основной или кислый карбонат металла **M**. Рассчитаем количество вещества CO_2 : $\nu(\text{CO}_2) = 0,112 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль} = 0,005 \text{ (моль)}$.

Расчет молярной массы металла. Для среднего карбоната уравнение реакции с кислотой имеет следующий вид, где n – валентность металла:



Пусть молярная масса металла x г/моль, тогда соотношение для количеств вещества карбоната этого металла и CO_2 :

$$\nu\left(M(\text{CO}_3)_{\frac{n}{2}}\right) = \frac{m(\mathbf{A})}{M\left(M(\text{CO}_3)_{\frac{n}{2}}\right)} = \frac{0,595}{x + \frac{n}{2}60} = \frac{0,005}{\frac{n}{2}} = \frac{\nu(\text{CO}_2)}{\frac{n}{2}}$$

$$\text{Откуда } x = 29,5n$$

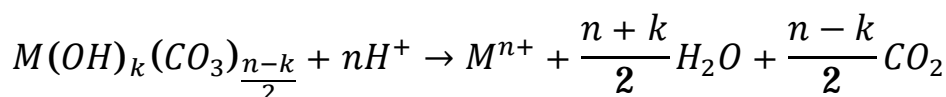
$$n = 1, \text{ тогда } x = 29,5 \text{ г/моль,}$$

$$n = 2, \text{ тогда } x = 59 \text{ г/моль (кобальт или никель),}$$

$$n = 3, \text{ тогда } x = 88,5 \text{ г/моль,}$$

$$n = 4, \text{ тогда } x = 118 \text{ г/моль.}$$

Для основного карбоната металла **M** уравнение реакции с кислотой:



$$\nu\left(M(\text{OH})_k(\text{CO}_3)_{\frac{n-k}{2}}\right) = \frac{m(\mathbf{A})}{M\left(M(\text{OH})_k(\text{CO}_3)_{\frac{n-k}{2}}\right)} = \frac{0,595}{x + 17k + \frac{n-k}{2}60} = \frac{0,005}{\frac{n-k}{2}}$$

$$\text{Откуда } x = 29,5n - 46,5k$$

При $k = 1$:

$$n = 2, \text{ тогда } x = 12,5 \text{ г/моль,}$$

$$n = 3, \text{ тогда } x = 42 \text{ г/моль,}$$

$$n = 4, \text{ тогда } x = 71,5 \text{ г/моль.}$$

При $k = 2$:

$$n = 4, \text{ тогда } x = 25 \text{ г/моль.}$$

Для кислого карбоната металла **М** уравнение реакции с кислотой:

$$M(\text{HCO}_3)_n + n\text{H}^+ \rightarrow M^{n+} + n\text{H}_2\text{O} + n\text{CO}_2$$

$$\nu(M(\text{HCO}_3)_n) = \frac{m(\text{A})}{M(M(\text{HCO}_3)_n)} = \frac{0,595}{x + 61n} = \frac{0,005}{n}$$

$$\text{Откуда } x = 58n$$

$$n = 1, \text{ тогда } x = 58 \text{ г/моль,}$$

$$n = 2, \text{ тогда } x = 116 \text{ г/моль,}$$

$$n = 3, \text{ тогда } x = 174 \text{ г/моль,}$$

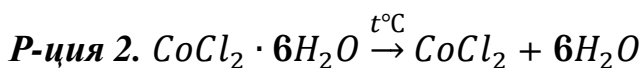
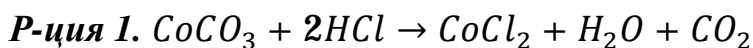
$$n = 4, \text{ тогда } x = 232 \text{ г/моль – торий.}$$

При растворении карбоната или гидрокарбоната металла в соляной кислоте образуется хлорид. Раствор хлорида никеля имеет зеленую окраску, а тория – бесцветный, в то время как водный раствор хлорида кобальта имеет розовую окраску.

$$Mr(\text{C}) = 58,93/0,2477 = 237,93 \text{ г/моль} \quad , \quad Mr(\text{D}) = 58,93/0,4539 = 129,84 \text{ г/моль} .$$

Полученные значения соответствуют гексагидрату хлорида кобальта $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (вещество **С**) и безводному хлориду кобальта CoCl_2 (вещество **Д**). Описанные превращения розового **С** в голубое **Д** соответствует дегидратации $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с образованием безводного CoCl_2 .

Таким образом, неизвестный металл **М** – это кобальт, а соль **А** – это средний карбонат кобальта(II) CoCO_3 . Уравнения реакций 1 и 2 имеет следующий вид:



2. Расчет соотношения атомов в кислоте **Y**. Пусть масса кислоты 100 г, тогда массы атомов будут равны их массовым долям в процентах. Количества С, Н, N и О будут, соответственно: 3,42; 5,48; 0,685 и 2,74 моль. Разделим каждое из этих четырех чисел на наименьшее число (0,685 моль). Получим соотношение между количествами атомов в молекуле **Y**: $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_1\text{O}_4)_m$.

Элемент	масса	Кол-во в-ва	Кол-во атомов
С	41,09	3,42	5
Н	5,48	5,48	8
N	9,59	0,685	1
O	43,84	2,74	4

Четырехосновная кислота должна содержать не менее 8 атомов кислорода на формульную единицу, что достигается при $m = 2$. $Mr(\mathbf{Y}) = 292,26$ г/моль, это удовлетворяет условию задачи ($Mr(\mathbf{Y}) < 300$). Рассчитаем количество вещества \mathbf{Y} : $\nu(\mathbf{Y}) = 1,46$ г / $292,26$ г/моль = $0,005$ (моль), т.е. карбонат кобальта и кислота

\mathbf{Y} реагируют 1:1. Согласно условию молекула $\mathbf{Y} - C_6H_{12}N_2(COOH)_4$ содержит 3 типа атомов водорода и не содержит связи N-N, этим условиям отвечает этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) (рис. 1), образующая со многими металлами прочные хелатные комплексы состава 1:1. Ее динатриевая соль \mathbf{G} :

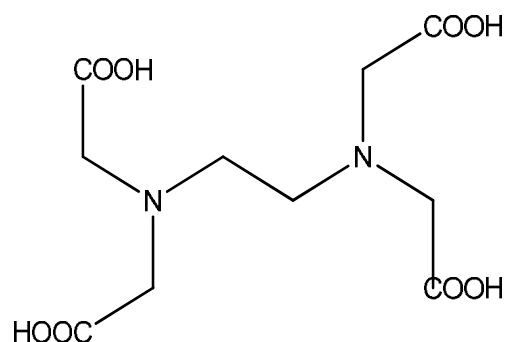
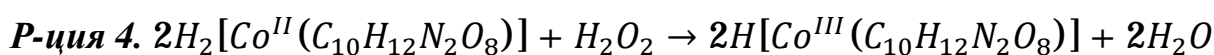
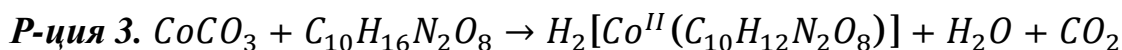


Рис. 1. Этилендиаминтетрауксусная кислота (\mathbf{Y}).

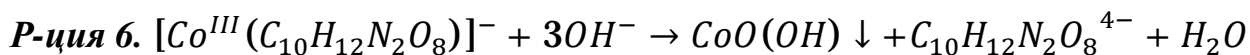
$Na_2C_6H_{12}N_2(COO)_2(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ (Трилон Б) – широко используется в аналитической химии при комплексонометрическом титровании различных металлов, в частности, при определении жесткости воды (титрование ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}).

При реакции $CoCO_3$ с ЭДТА образуется красно-фиолетовый этилендиаминтетраацетат кобальта(II), который затем окисляют избытком 30%-ного раствора H_2O_2 с последующим подщелачиванием эквимольным количеством KOH ($\nu(KOH) = 2,8$ г·0,1/ 56 г/моль = $0,005$ моль) с образованием темно-фиолетового комплекса кобальта(III).

Расчет молярных масс \mathbf{Z}_1 и \mathbf{Z}_2 . Поскольку комплексы по составу $Co:ЭДТА$ 1:1, то $Mr(\mathbf{Z}_1) = \frac{58,93}{0,14575} = 404,32$ Г/МОЛЬ, $Mr(\mathbf{Z}_2) = \frac{58,93}{0,1609} = 366,25$ Г/МОЛЬ .



При кипячении с концентрированной щелочью комплекс Z_1 разлагается с выделением коричневого гидроксида кобальта(III) (вещество E). Состав E соответствует заявленной массовой доле $\omega(\text{Co}) = \frac{58,93}{58,93 + 2 \cdot 15,999 + 1,008} = 0,6410$.

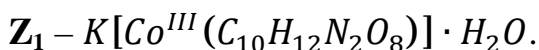


Найдем молярную массу F .

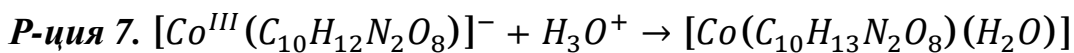
$$Mr(F) = 404,32 - 58,93 - 288,26 - 39,1 = 18,03 \text{ г/моль.}$$

Низкомолекулярное вещество F – это вода, значит, соединение Z_1 – кристаллогидрат, выделяющий воду при 105°C . По потере массы при нагревании подтверждаем массовую долю воды:

$$Mr(Z_1) = 404,32 \text{ (г/моль)} \quad \omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18,03}{404,32} \cdot 100\% = 4,46\%$$



При подкислении Z_1 атом кислорода одной из координированных карбоксильных групп протонируется, поэтому соответствующий цикл размыкается, и шестую позицию в координационной сфере иона кобальта занимает молекула воды – образуется нейтральный комплекс Z_2 (рис. 2).



Z_2 не содержит кристаллизационной воды, так как потеря массы при нагревании соответствует отщеплению координированной молекулы воды:

$$Mr(Z_2) = 366,25 \text{ (г/моль)} \quad \omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18,03 \text{ г/моль}}{366,25 \text{ г/моль}} \cdot 100\% = 4,92\%.$$

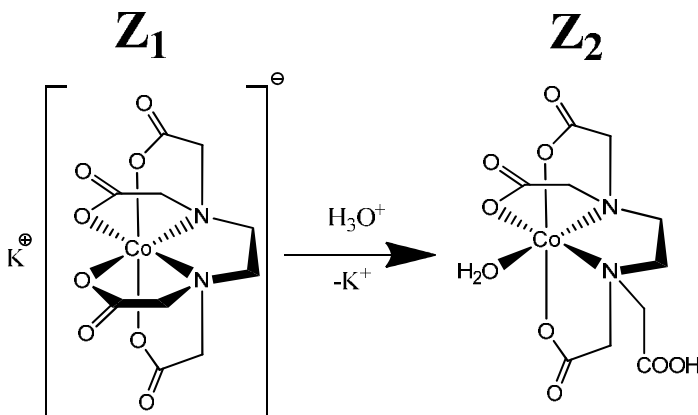
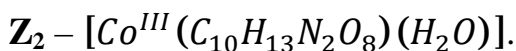


Рис. 2. Структурные формулы Z_1 (кристаллизационная молекула воды не показана) и Z_2 .

3. Соль Z_1 образована крупным анионом и относительно малым по размеру катионом, что обеспечивает высокую растворимость в воде. Нейтральный комплекс Z_2 лишь частично диссоциирует в водном растворе и поэтому взаимодействует с полярным растворителем (водой) слабее, чем Z_1 . Отсюда растворимость Z_1 больше, чем Z_2 .

4. Для подкисления раствора комплекса Z_1 с целью получения Z_2 можно использовать сильные минеральные кислоты с некоординирующими анионами: H_2SO_4 , $HClO_4$, HNO_3 . Применение для этой цели соляной кислоты может привести к образованию комплекса, где координационную сферу кобальта насыщает не молекула воды, а способный к координации анион Cl^- (рис. 3).

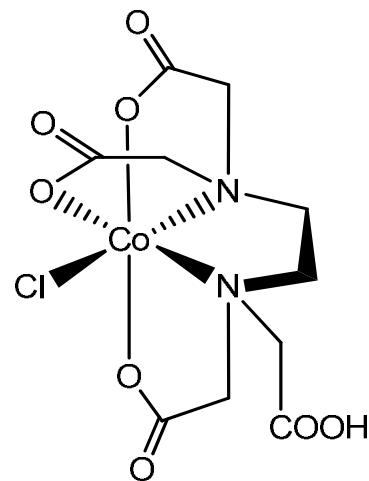


Рис. 3. Структурная формула возможного побочного продукта (кроме Z_2) при подкислении Z_1 соляной кислотой.

5. Кристаллизационная молекула воды комплекса Z_1 удерживается в кристаллической структуре за счет водородных связей, а потому легко удаляется при нагревании чуть выше $100^\circ C$. В кристалле Z_2 молекула воды кроме того, что участвует в образовании водородных связей, также координирована к центральному атому кобальта, что создает дополнительные трудности при ее удалении. Поэтому температура обезвоживания комплекса Z_2 на 40 градусов выше, чем таковая для Z_1 .

Система оценивания:

- | | |
|---|------------------|
| 1. уравнения <i>реакций 1 и 2</i> по 1 баллу | 9 баллов |
| обоснованный на основании расчетов выбор металла M – 3 балла | |
| подтвержденный на основании расчетов состав A – D по 1 баллу | |
| 2. уравнения <i>реакций 3 – 7</i> по 1 баллу | 13 баллов |
| подтвержденный на основании расчетов состав Z₁, Z₂, Y, E и F по 1 баллу | |
| структурные формулы Z₁ и Z₂ по 1 баллу | |
| формула G – 0,5 балла | |
| указание применения G в аналитической химии – 0,5 балла | |
| 3. объяснение различий в растворимости Z₁ и Z₂ в воде | 1 балл |
| 4. выбора кислот для получения Z₂ – 0,5 балла | 1 балл |
| структурная формула возможного побочного продукта – 0,5 балла | |
| 5. объяснение различий в температуре дегидратации Z₁ и Z₂ | 1 балл |
| ИТОГО : 25 баллов | |