

## Задание теоретического тура РХО-2004 для 11 класса

**№11-1-2004 респ.** В лаборатории обнаружены 5 баночек с утерянными этикетками, содержащие бесцветные кристаллические вещества. Для идентификации веществ были приготовлены насыщенные при комнатной температуре растворы, с которыми был проведен ряд экспериментов. Полученные результаты приведены в таблице.

Реагент	1	2	3	4	5
р-р HCl	↑, б.ц, б.з.	↑, б.ц, б.з.	↑, б.ц, н.з.	↑, окр, н.з	↑, окр, н.з
р-р CaCl <sub>2</sub>	↓, бел. ↑, б.ц, н.з.	↓, бел.	↓, бел.	-	-
р-рKMnO <sub>4</sub> (H <sup>+</sup> )	↑, б.ц, б.з.	↑, б.ц, б.з.	Обесцвечива ние	обесцвечива ние	-
р-рKI (H <sup>+</sup> )	↑, б.ц, б.з.	↑, б.ц, б.з.	-	↓, темн.	↓, темн.

Условные обозначения:

↑ - выделение газа, б.ц. – без цвета, окр.-окрашенный, б.з.- без запаха, н.з.- неприятный запах,  
↓ -осадок, бел.- белый, темн.- темный, (H<sup>+</sup>) – подкисленный раствор (напр., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

### Задание:

1. Определите, что могло содержаться в банках (1-5), учитывая, что растворы 1-3 окрашивают пламя газовой горелки в желтый цвет, а растворы 4 и 5 практически не меняют окраски пламени, придавая ему слабый фиолетовый оттенок.
2. Напишите уравнения реакций, использованных для определения веществ.
3. На этикетках банок надо сделать надписи названий веществ: напишите их в соответствии с номерами.

### №11-2-2004 респ.

#### Часть А.

Сформулируйте объединенный закон Бугера-Ламберта-Бера, который лежит в основе большинства фотометрических методов анализа и напишите его математическое выражение (не забывая пояснить обозначения). Укажите ограничения и условия применимости закона Бугера-Ламберта-Бера

#### Часть Б.

Светопропускание исследуемого раствора равно 80%. Вычислить оптическую плотность раствора.

#### Часть В.

При фотометрическом определении ионов Fe<sup>3+</sup> с сульфосалициловой кислотой стандартный раствор концентрации 2,0 мг/л имеет оптическую плотность 0,285, а раствор с концентрацией 4,00 мг/л – 0,56. Оптическая плотность исследуемого раствора равна 0,45. Рассчитайте молярный коэффициент светопоглощения и концентрацию ионов Fe<sup>3+</sup> (мг/л) в исследуемом растворе.

#### Часть С.

Рассчитать минимальную определяемую массу (в мг) железа (III) по реакции с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде при использовании кюветы с толщиной слоя  $l = 5$  см; объем окрашенного раствора  $V = 5$  см<sup>3</sup>; коэффициент молярного поглощения известен из части В; минимальная оптическая плотность, измеряемая прибором, составляет 0,01.

#### Часть Д.

Поглощение раствора, содержащего недиссоциированную и диссоциированную формы реагента, при определенной длине волны выражается уравнением:

$$A^\lambda (\text{см}) = \varepsilon^\lambda(\text{HR})lC(1-x) + \varepsilon^\lambda(\text{R}^-)lCx$$

где  $A$  – оптическая плотность раствора,  $\epsilon$  - молярный коэффициент поглощения,  $\lambda$ - длина волны абсорбируемого излучения,  $C$  – общая концентрация кислоты (моль/л),  $l$  – длина поглощающего слоя (см),  $x$  и  $(1-x)$  доли молярных концентраций  $R^-$  и  $HR$  форм.

Выведите формулу для расчета константы диссоциации органического реагента, который диссоциирует как одноосновная кислота.

Рассчитать константу диссоциации ( $pK_{HR}$ ) крезолового красного при  $\mu = 0,1$  по следующим экспериментальным данным. Максимум поглощения молекулярной и солевой форм реагента лежат при  $\lambda = 434$  нм и  $\lambda = 572$  нм соответственно. Оптическая плотность раствора крезолового красного с  $pH = 8,54$ , измеренная при  $\lambda = 572$  нм, равна  $0,420$ , а растворов с той же концентрацией реагента, находящегося практически полностью в молекулярной и солевой формах, равна  $0,050$  и  $0,610$  соответственно ( $l = 2$  см во всей серии опытов).

### **№11-3-2004 респ.**

#### **Часть А.**

Как изменится давление в замкнутом сосуде, содержащем  $16,8$  г азота и  $4$  г водорода, к моменту наступления химического равновесия, если прореагировало  $20\%$  азота?

#### **Часть Б.**

В закрытый сосуд неизвестного объема ввели  $560$  г азота и  $16$  г водорода. После нагревания до  $500^\circ\text{C}$  в присутствии катализатора прореагировало  $75\%$  водорода и установилось равновесие при давлении  $15,15 \cdot 10^5$  Па. Вычислить объем сосуда.

#### **Часть С.**

Смесь азота и водорода поместили в замкнутый сосуд при постоянной температуре (в присутствии катализатора). Через некоторое время установилось равновесие и давление газа в сосуде понизилось на  $5\%$  по сравнению с первоначальным.

Каков был первоначальный состав смеси, если известно, что равновесие установилось после того, как прореагировало  $10\%$  первоначального объема азота?

#### **Часть Д.**

При температуре  $t_1 = 15^\circ\text{C}$  давление смеси азота с водородом было равно  $p_1$ . После того как смесь пропустили над катализатором, давление газов в ней достигли значения  $p_2 = 3p_1$  при температуре  $t_2 = 663^\circ\text{C}$ . Плотность газовой смеси после реакции в пересчете на нормальные условия была равна  $0,399$  г/л. Вычислите выход аммиака (в процента по отношению к теоретически возможному).

#### **Часть Е.**

В промышленности синтеза аммиака по методу Габера проводят в присутствии в качестве катализатора железа с активирующими добавками ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и др.). Введение катализатора уменьшает энергию активации на  $80$  кДж/моль. Вычислите во сколько раз возрастет скорость реакции при введении катализатора и одновременном увеличении температуры от  $300$  до  $350^\circ\text{C}$ .

### **№11-4-2004 респ.**

#### **Часть А. 3 балл.**

Напишите уравнения химических реакций, положенных в основу промышленного получения цианмида кальция и аммиака из него

#### **Часть Б. 1,5 балла.**

Напишите три уравнения реакций получения азидоводородной кислоты.

#### **Часть С. 1 балл.**

Смесь концентрированных растворов азидоводородной и соляной кислот действует подобно «царской водке» (переводит в раствор золото и платину). Напишите уравнения этих реакций.

#### **Часть Д. 1,5 балла.**

Тиосульфат натрия широко применяется в фотографии. Действие его как закрепителя основано на его свойство растворять неразложившийся бромид серебра фотопленки. Тиосульфат натрия также применяют в текстильной промышленности для удаления остатков хлора после отбеливания тканей. Реакцию тиосульфата с соляной (или серной)

кислотой часто применяют как модель для первоначального знакомства с кинетикой химических реакций. Напишите уравнения всех упомянутых химических реакций.

**Часть Е. 1 балл.**

Золото отделяется от песка и измельченной кварцевой породы промыванием водой, которая уносит частицы песка, как более легкие, или обработкой песка жидкостями, растворяющими золото. Чаще всего применяется раствор цианида калия или натрия в присутствии кислорода. Из полученного раствора затем золото вытесняется более активным металлом. Напишите уравнения упомянутых реакций в молекулярном и кратком ионном виде. Какой металл чаще всего применяется для этих целей?

**Часть Ж. 2 балла.**

Напишите уравнения реакций, протекающих при взаимодействии галогенов с водой и со щелочами

**№11-6-2004 респ.**

При титровании 25 мл водного раствора уксусной кислоты с концентрацией 0,100 моль/л раствором гидроксида натрия получили такие данные:

V,мл (NaOH)	0	4,0	6,0	8,0	10, 0	12, 0	14, 0	14, 4	14, 6	14, 8	15, 0	15, 2	15, 4	16, 0
pH	2,8	4,3	4,5	4,8	5,1	5,4	6,2	6,5	6,8	7,6	9,0	9,8	10, 5	11, 4

1. Постройте графики в координатах V-pH  $V - \Delta pH/\Delta V$
  2. Найдите концентрацию титранта.
  3. Какой участок кривой титрования целесообразно для определения константы диссоциации уксусной кислоты  $K_a$ ? По данным таблицы рассчитайте логарифм  $K_a$  ( $pK_a$ ) и оцените погрешность определения.
  4. Оцените pH раствора в точке эквивалентности
  5. Обоснуйте выбор индикатора
- Ниже приведены интервал перехода (в единицах pH) и показатель титрования (pT) наиболее распространенных индикаторов:

Индикатор	Кисл. форма	Щелоч. форма	Интервал перехода pH	Показатель перехода pT
Метиловый оранжевый	розовая	желтая	3,0-4,4	4,0
Метиловый красный	красный	желтый	4,4- 6,2	5,5
Лакмус	красный	синий	5,0-8,0	7,0
Фенолфталеин	бесцветная	красная	8,2-10,0	9,0

**№11-5-2004 респ.**

**Часть А. 2 балла.**

Приведите структурные формулы и назовите соединения, удовлетворяющие следующим условиям: а) альдегид состава  $C_5H_{10}O$ , не имеющий атомов водорода при  $\alpha$ -C – атоме; б) метилкетон состава  $C_5H_{10}O$ , имеющий нормальное строение; альдегид состава  $C_5H_{10}O$ , молекула которого хиральна; г) альдегид состава  $C_4H_6O$ , существующий в виде цис- и транс – изомеров.

**Часть Б.**

Какой процесс называется енолизацией? Приведите енольные формы для пропионового альдегида и диэтилкетона. Почему енолизация является частным случаем таутомерии? Какие карбонильные соединения не способны переходить в енольную форму?

**Часть В.**

Напишите реакции пропионового альдегида со следующими реагентами:

а)  $\text{H}_2\text{O}$  [ $\text{H}^+$ ]; б)  $2\text{CH}_3\text{OH}$  [ $\text{H}^+$ ]; в)  $\text{NH}_3$  (спирт); г)  $\text{NH}_2\text{OH}$  (спирт); д)  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  (спирт); е)  $\text{NH}_2\text{-NH-C}_6\text{H}_5$  (спирт). (3 балла) Сравните основные свойства альдегида и реагента и объясните, почему в случаях (а) и (б) реакции катализируются сильными кислотами, а в остальных – применение сильных кислот замедляет или даже подавляет процесс присоединения?

**Часть С.**

Как реагируют масляный альдегид и 2-бутанон с гидросульфитом натрия? Напишите схемы реакций. Назовите продукты. Приведите механизм.

**Часть Д.**

Какие из приведенных ниже соединений вступают в альдольную конденсацию, кротоновую конденсацию: а) муравьиный альдегид; б) масляный альдегид; в) триметилуксусный альдегид. Приведите схемы реакций. Укажите условия.

**№11-7-2004 респ.** Газообразное вещество А может быть окислено в соединение Б. При нагревании Б с 40%-ной серной кислотой отгоняется смесь двух легкокипящих жидкостей В и Г. Число атомов углерода в молекулах веществ А, Б, В и Г одинаково. В присутствии небольших количеств бензолсульфокислоты и при нагревании на водяной бане Б реагирует с В в молярном соотношении 1:1 с образованием соединения Д. В тех же условиях Б и Г, также вступая в реакцию в соотношении 1:1, дают вещество Е. При  $40^\circ\text{C}$  соединение Д постепенно обесцвечивает подкисленный раствор перманганата калия, Е реагирует аналогично. В присутствии щелочи ни Д, ни Е при  $40^\circ\text{C}$  раствор перманганата калия не обесцвечивают. При сгорании 23,2 мг Д в кислороде образуется 52,8 мг оксида углерода (IV) и 21,6 мг воды.

Определить вещества А – Е и привести схемы всех упомянутых реакций, учитывая, что буквами обозначены органические вещества, а неорганические продукты реакций не указаны.