

## Решение теоретического тура РХО-2005 для 11 класса

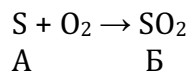
### №11-1-2005респ.

- 1)  $2\text{Cr} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{CrCl}_3$
- 2)  $\text{Cr} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$
- 3)  $2\text{CrCl}_3 + \text{Zn}[+\text{HCl}(\text{p-p})] \rightarrow 2\text{CrCl}_2 + \text{ZnCl}_2$
- 4)  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \xrightarrow{\text{сплавление}} \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$
- 5)  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{сплавление}} 2\text{NaCrO}_2 + \text{CO}_2\uparrow$
- 6)  $2\text{FeCr}_2\text{O}_4 + 8\text{NaOH} + 7\text{NaNO}_3 \xrightarrow{\text{сплавление}} \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 7\text{NaNO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
- 7)  $2\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{C} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 4\text{NaCrO}_2 + 6\text{CO}_2\uparrow$
- 8)  $4\text{CrO}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$
- 9)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 + 17\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{<40^\circ\text{C}} 2\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 3\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$
- 10)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{KCl} + 7\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 4\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Cl}_2\uparrow + 7\text{H}_2\text{O}$
- 11)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{кр}) + 4\text{KCl}(\text{кр}) + 3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц}) \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{CrO}_2\text{Cl}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$
- 12)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{кр.}) + 14\text{HCl}(\text{конц.}) \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{CrCl}_3 + 3\text{Cl}_2\uparrow + 2\text{KCl} + 7\text{H}_2\text{O}$
- 13)  $4\text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{KCl}$
- 14)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{KOH} \rightarrow 2\text{K}_3\text{CrO}_8 + 9\text{H}_2\text{O}$
- 15)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{O}_2\uparrow + 7\text{H}_2\text{O}$
- 16)  $4\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3(\text{NH}_4)_2\text{S} + 16\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 16\text{H}_2\text{O}$   
или (в зависимости от концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )  
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3(\text{NH}_4)_2\text{S} + 7\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{S}\downarrow + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$
- 17)  $2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4 + 3(\text{NH}_4)_2\text{S} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}[\text{Cr}(\text{OH})_4] + 3\text{S}\downarrow + \text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 18)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 10\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$

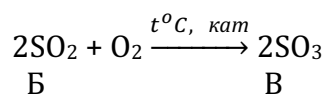
### №11-2-2005респ.

Элемент А – неметалл, так как П – газ, а гидриды металлов – твердые вещества. Элемент а не находится в IV или V группе периодической системы Д.И. Менделеева – едкое кали не взаимодействует с водородными соединениями типа  $\text{CH}_4$  и  $\text{NH}_3$ . Вещество а не галоген: галогены не взаимодействуют напрямую с кислородом. Получается что А – сера.

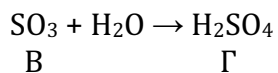
Сера горит на воздухе, превращаясь в сернистый ангидрид  $\text{SO}_2$  (Б):



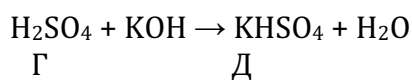
Окисление  $\text{SO}_2$  в серный ангидрид  $\text{SO}_3$  (В) проводят при температуре  $450^\circ\text{C}$  на сложном катализаторе  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  и др:



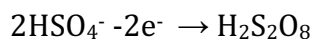
Взаимодействуя с водой,  $\text{SO}_3$  дает серную кислоту:



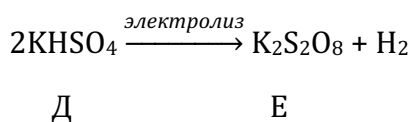
С серной кислотой гидроксид калия может образовывать кислые и средние соли, но последующее превращение исходит из  $\text{KHSO}_4$ :



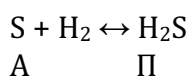
Когда концентрированный раствор бисульфата калия подвергают электролизу, на катоде происходит выделение водорода и накопление  $\text{KOH}$ , а на аноде по схеме



Образуется надсерная (пероксодвусерная) кислота, содержащая в своем составе пероксидную цепочку  $-\text{O}-\text{O}-$  если катодное и анодное пространства не разделены диафрагмой, то по завершении электролиза в результате нейтрализации получается малорастворимый перосульфат калия  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ :

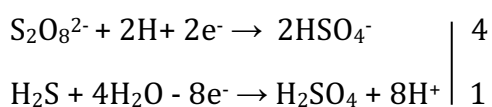
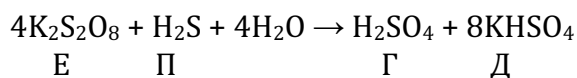


Сера с водородом образует соединения различного состава (например,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}_3$ ), представляющие собой газы или маслообразные жидкости с резким запахом. Сероводород  $\text{H}_2\text{S}$  – наиболее устойчивый гидрид серы – образуется при нагревании водорода с серой:

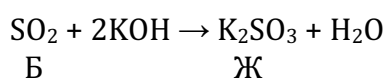


Равновесие этой реакции смещено в сторону образования сероводорода лишь до  $350^\circ\text{C}$ , а при более высоких температурах он разлагается.

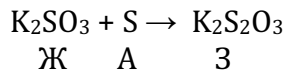
Персульфаты – сильные окислители, тогда как сероводород – восстановитель, при их взаимодействии в присутствии воды образуется серная кислота и бисульфат калия:



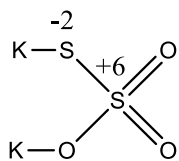
Сернистый ангидрид дает с едким кали в зависимости от соотношения реагентов кислоту или среднюю соль. Из дальнейших превращений следует, что продукт Ж – средняя соль  $\text{K}_2\text{SO}_3$ :



Сульфиты способны присоединять при кипячении серу с переходом в соли тиосерной (серноватистой) кислоты:

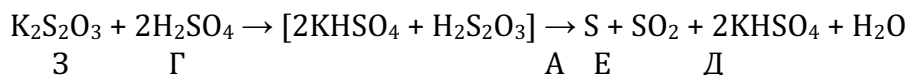


Тиосульфату калия отвечает структурная формула:

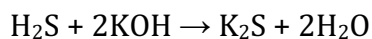


из которой видно, что один атом серы имеет степень окисления -2, а другой +6. Известны только средние соли тиосерной кислоты, поэтому исходное вещество тоже средняя соль, Ж -  $\text{K}_2\text{SO}_3$

серная кислота вытесняет из тиосульфата тиосерную кислоту  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , которая в свободном состоянии неустойчива и распадается на серу, диоксид серы и воду:



Сероводородной кислоте соответствуют средние и кислые соли, называемые сульфидами и гидросульфидами. Все гидросульфиды растворимы в воде и существуют лишь в растворах. Вещество Л - средняя соль, сульфида калия  $\text{K}_2\text{S}$ :



П Л

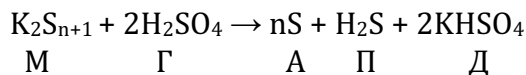
Для серы характерны тенденции к образованию связи нескольких атомов S между собой. Так, сульфиды щелочных металлов при нагревании реагируют в растворах с серой, образуя полисульфиды:



Л М

По мере увеличения содержания серы в полисульфидах окраска их меняется от желтой ( $\text{K}_2\text{S}_2$ ) до красной ( $\text{K}_2\text{S}_9$ ).

Обработка полисульфидов избытком серной кислоты сопровождается выделением элементарной серы, сероводорода и гидросульфата калия:



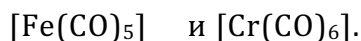
Ответ: А=С, Б=SO<sub>2</sub>, В=SO<sub>3</sub>, Г=H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Д=KHSO<sub>4</sub>, Е=K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Ж=K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, З=K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Л=K<sub>2</sub>S<sub>n</sub>, М=K<sub>2</sub>S<sub>n+1</sub>, П=H<sub>2</sub>S.

### №11-3-2005респ.

Карбонилы и нитрозилы металлов — комплексные соединения, в которых нейтральные лиганды (молекулы) СО и NO ковалентно связаны с атомом переходного металла.

1. В соответствии с представлениями о природе химической связи в молекуле монооксида углерода имеются неподеленные пары электронов ( $\text{:C}\equiv\text{O:}$ ); пара электронов у атома углерода, более склонного к образованию ковалентных связей, может быть предоставлена для формирования связи по донорно-акцепторному механизму.

Атомы железа и хрома имеют соответственно 8 и 6 валентных электронов. По правилу восемнадцати электронов для заполнения электронной оболочки атома до конфигурации атома благородных газов (криптона) атомам железа и хрома недостает соответственно 10 и 12 электронов. При образовании карбониллов атому железа должны предоставить электронные пары пять молекул монооксида углерода, а атому хрома — шесть молекул CO. Следовательно, карбонилы железа и хрома имеют формулы



2. Молекула монооксида азота (лиганд «нитрозил» в комплексных соединениях) имеет три свободных электрона ( $\text{:}\dot{\text{N}} = \ddot{\text{O}}\text{:}$ ), которые могут участвовать в формировании связей между азотом и металлом. Как уже указано, атом хрома имеет 6 валентных электронов и до устойчивой электронной конфигурации благородных газов ему недостает 12 электронов. Поскольку одна частица NO предоставляет 3 электрона, то для образования связи с атомом хрома потребуется 4 молекулы NO. Тогда формула нитролиза хрома  $[\text{Cr}(\text{NO})_4]$ .

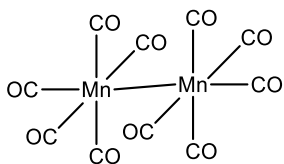
3. В отличие от никеля, хрома и железа переходные металлы, атомы которых имеют нечетное число валентных электронов, образуют двухъядерные карбонильные комплексы.

Атомы марганца и кобальта имеют соответственно 7 и 9 валентных электронов и до устойчивой электронной конфигурации им не хватает 11 и 9 электронов. Одноядерные комплексные частицы  $[\text{M}(\text{CO})_n]$ , образующиеся за счет принятия пяти и четырех электронных пар от молекул CO, будут иметь неспаренные электроны. Такие частицы радикального характера взаимодействуют друг с другом с формированием связи металл-металл. В результате образуются димеры - двухъядерные комплексы  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$  и  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  с завершённой электронной конфигурацией атомов благородных газов вокруг каждого атома переходного металла.

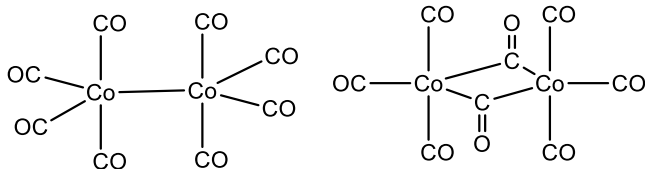
4. В комплексе  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  атом никеля окружен четырьмя карбонильными группами. Электростатическое отталкивание электронных пар этих связей минимально в том случае, если связи направлены по осям к вершинам тетраэдра. Следовательно, молекула  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  имеет формулу тетраэдра.

В комплексе  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  атом хрома окружен шестью карбонильными лигандами и вследствие электростатического отталкивания электронных пар имеет октаэдрическую форму.

В двухъядерном комплексе  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$  каждый атом марганца окружен шестью парами электронов, из которых одна пара электронов ковалентной связи Mn—Mn является общей:



Эта молекула имеет форму двух октаэдров, объединенных общей вершиной. Карбонил кобальта может существовать в виде двух изомерных структур:



Геометрическая форма первой структуры со связью Co—Co соответствует двум тригональным пирамидам, соединенным общей вершиной. Во второй структуре в роли мостиковых лигандов выступают две карбонильные группы. Каждая группа CO предоставляет каждому атому кобальта по одному электрону. При этом атомы кобальта распаривают пару  $s$ -электронов и образуют две равноценные связи с двумя мостиковыми лигандами. Геометрическая форма такой молекулы соответствует сочленению двух тригональных пирамид по общему ребру. В этой бипирамиде два мостиковых лиганда фрагмента  $\text{Co}(\text{CO})_2\text{Co}$  занимают обе общие вершины, а три карбонильные группы, связанные только с атомом кобальта в каждом из двух фрагментов  $\text{Co}(\text{CO})_3$ , располагаются в трех оставшихся вершинах каждой пирамиды.

5. Все рассмотренные выше карбонильные комплексы диамагнитны, так как в электронной структуре их молекул отсутствуют неспаренные электроны. Комплексная частица  $[\text{V}(\text{CO})_6]$  парамагнитна, так как она имеет неспаренный электрон, что можно установить по правилу восемнадцати электронов (вокруг атома ванадия располагаются 5 валентных электронов и 12 электронов от шести молекул CO).
6. В карбонильных комплексах ковалентная связь металл—углерод очень прочная. Это объясняется тем, что имеющиеся в молекуле CO свободные орбитали могут образовывать с атомными  $d$ -орбиталями переходных металлов дополнительные (к  $\sigma$ -связям)  $\pi$ -связи, которые упрочняют  $\alpha$ -связь. Атом бора (в отличие от атомов переходных металлов) не имеет  $d$ -орбиталей. При образовании комплексов монооксида углерода с борорганическими соединениями все четыре атомные орбитали бора (одна  $s$ - и три  $p$ -орбитали) участвуют в формировании  $\sigma$ -связей с атомом углерода и дополнительно  $\pi$ -связывания не происходит. Поэтому связь углерод—бор менее прочная, чем связь углерод—металл.
7. В продукте В реакции (1) углерод входит в карбонильные группы. По известному содержанию углерода рассчитываем массовую долю CO в комплексе В:

$$w(\text{CO}) = \frac{w(\text{C}) \cdot M(\text{CO})}{M(\text{C})} = \frac{14,75 \cdot 28}{12} = 0,3442 \text{ или } 34,42\%$$

Тогда массовая доля железа в соединении В составит:

$$w(\text{Fe}) = 100 - w(\text{CO}) - w(\text{Br}) = 100 - 34,42 - 48,90 = 16,68\%$$

По массовым долям находим мольное отношение атома Fe и лигандов в комплексе  $[\text{Fe}(\text{CO})_a\text{Br}_b]$ :

$$n(\text{Fe}):n(\text{CO}):n(\text{Br}) = \frac{w(\text{Fe})}{M(\text{Fe})} : \frac{w(\text{CO})}{M(\text{CO})} : \frac{w(\text{Br})}{M(\text{Br})} = \frac{16,68}{56} : \frac{34,42}{28} : \frac{48,90}{80} = 1:4:2$$

Отсюда следует, что вещество В имеет формулу  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2]$ .

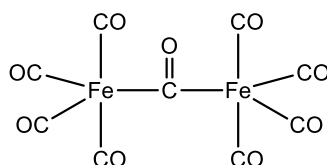
В состав молекулы продукта С, образующегося по реакции (2), входит железо с известным содержанием  $[w(\text{Fe}) = 30,70\%]$  и карбонильные группы, массовая доля которых составит:

$$w(\text{CO}) = 100 - 30,70 = 69,30\%$$

Находим мольное соотношение железа и лигандов в комплексе  $[\text{Fe}_c(\text{CO})_d]$ :

$$n(\text{Fe}):n(\text{CO}) = 30,70/56:69,30/28 = 2:9$$

Следовательно, продукт С имеет молекулярную формулу  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ . Это двухъядерный комплекс с мостиковым лигандом:



Относительная молекулярная масса этого соединения, рассчитанная как сумма атомных масс всех входящих элементов, равна 364, что согласуется со значением, указанным в условии задачи.

В соединении Е - продукте реакции (4) углерод входит в состав двух лигандов - триэтиламина и карбонила. Относительное содержание углерода в 1 моль каждого лиганда равно:

$$\text{в } (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \quad w(\text{C}) = 10,11 \cdot 72/14 = 51,99\%$$

$$[\text{здесь } 72 - \text{масса шести атомов углерода в } (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}]$$

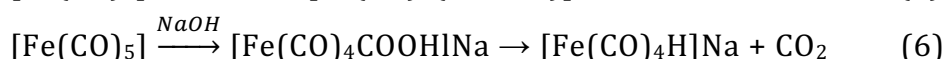
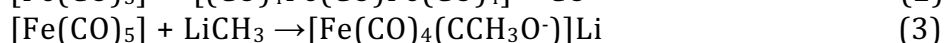
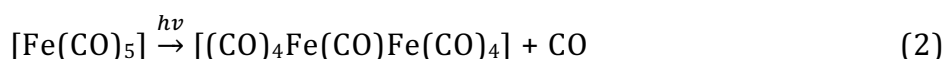
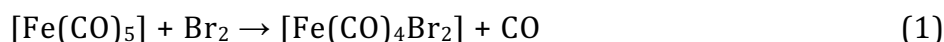
$$\text{в CO} \quad w(\text{C}) = 57,82 - 51,99 = 5,82\%$$

С учетом того, что на 1 моль лигандов  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  и CO приходится соответственно шесть и один атомов углерода, находим мольное отношение обоих лигандов:

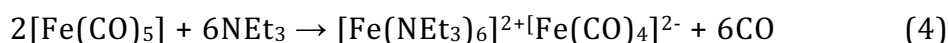
$$n[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}] : n(\text{CO}) = 51,99/6 : 5,82/1 = 3:2$$

Отсюда следует, что простейшее соотношение количеств лигандов в комплексе Е составляет  $(\text{NEt}_3) : (\text{CO}) = 3:2$ .

В представленных в схеме реакциях превращениям подвергаются лиганды комплексных соединений. На основании реакций с известным результатом, а именно действие Na с отщеплением CO - реакция (5) и присоединение  $\text{H}^+$  — реакция (7), можно установить, что исходное соединение А — это пентакарбонил железа  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ . По аналогии с реакциями (5) и (7) с учетом установленных выше формул некоторых продуктов остальные реакции можно записать так:



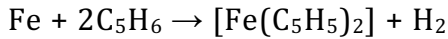
Состав продукта Е реакции (4) можно уточнить, исходя из следующих соображений. В состав всех остальных продуктов реакций входит группа  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ . Такой фрагмент будет входить в формулу комплекса, получаемую при удвоении экспериментально рассчитанного состава лигандов, т. е.  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{NEt}_3)_6]$ . Это соединение следует рассматривать состоящим из комплексного аниона  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$  и комплексного катиона  $[\text{Fe}(\text{NEt}_3)_6]^{2+}$ . Таким образом, реакция (4) протекает согласно уравнению:



В образующемся по реакции (4) комплексе в обоих составляющих его комплексных ионах реализуется устойчивая 18-ти электронная структура вокруг атома железа. Образование иона  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$  маловероятно, так как в этой частице должна быть незавершенная 14-ти электронная структура вокруг атома железа.

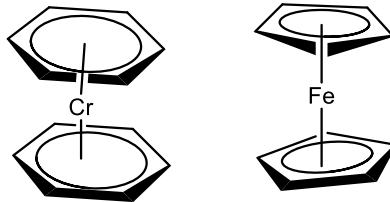
- Шесть электронов  $\pi$ -системы бензольного ядра могут участвовать в образовании координационных связей. Атом хрома имеет шесть валентных электронов и для достижения устойчивой 18-ти электронной конфигурации ему необходимо еще 12 электронов. При взаимодействии хрома с парообразным бензолом две молекулы бензола предоставляют 12 электронов атому хрома, в результате образуется дибензолхром  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ , в котором атом металла располагается между двумя циклическими молекулами бензола.

При взаимодействии железа (порошкообразного) с циклопентадиеном образуется бис(циклопентадиенил)железо (или ферроцен), имеющий также структуру «сэндвичевого» типа:



Ядро циклопентадиенил-аниона, подобное бензолу, имеет шесть  $\pi$ -электронов. При взаимодействии двухзарядного иона железа с циклопентадиенил-анионом 6 валентных электронов от иона железа и 12 электронов от двух анионов  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  формируют координационную связь, при этом обеспечивается 18-ти электронная конфигурация.

Пространственное строение комплексов  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$  и  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  можно представить так:



### №11-4-2005респ.

1. Определение константы  $C$  из условия минимума полной энергии при равновесном расстоянии:

$$\frac{dE_u(r)}{dr} = \frac{ae^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} - \frac{C}{p} e^{\frac{r}{p}}$$

$$\frac{dE_u(r_0)}{dr} = \frac{ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} - \frac{C}{p} e^{\frac{r_0}{p}}$$

$$C = \frac{ae^2 p}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} e^{\frac{r_0}{p}}$$

Подстановка константы  $C$  в уравнение (1) задачи:

$$E_u(r) = -\frac{ae^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left[ 1 - \left( \frac{rp}{r_0^2} \right) e^{\frac{(r_0-r)}{p}} \right] \text{(1балл)}$$

2. Взятие второй производной полной энергии по расстоянию:

$$\frac{d^2 E_u(r_0)}{dr^2} = -\frac{ae^2}{2\pi\epsilon_0 r^3} + \frac{C}{p^2} e^{\frac{r}{p}}$$

Подстановка  $C$  из п.1 и  $r_0$  в выражение для второй производной и использование условия (2) из задачи:

$$\frac{d^2 E_u(r_0)}{dr^2} = -\frac{ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^3} \left(2 - \frac{r_0}{p}\right) = 18r_0 / \chi$$

Определение отношения  $p/r_0$ :

$$p/r_0 = \left[2 + \frac{72\pi\epsilon_0 r_0^4}{ae^2 \chi}\right]^{-1}$$

3. Расчет характерной длины  $p$  для бромистого калия:

$$p/r_0 = \left[2 + \frac{72 \times 3,14 \times 8,85 \cdot 10^{-12} \times (3,3 \cdot 10^{-10})^4}{1,784 \times (1,602 \cdot 10^{-19})^2 \times 6,8 \cdot 10^{-11}}\right]^{-1} = \frac{1}{9,796}$$

$$p = (0,33 / 9,796) \cdot 10^{-9} = 3,37 \cdot 10^{-11} (\text{м})$$

4. Каждый ион окружают 6 ионов противоположного знака в октаэдрической координации, структура KBr подобна структуре

5. Расчет энергии связи молекулы KBr, которая равна полной энергии при равновесном расстоянии  $r_0$ :

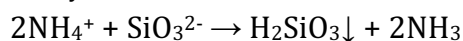
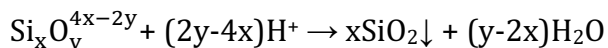
$$E_u(r_0) = -\frac{ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left[1 - \frac{p}{r_0}\right] = -\frac{1,748 \times (1,602 \cdot 10^{-19})^2}{4 \times 3,14 \times 8,85 \cdot 10^{-12} \times 3,3 \cdot 10^{-10}} \left[1 - \frac{1}{9,796}\right] = -10,98 \cdot 10^{-19} \text{ Дж на}$$

молекулу или 6,85 эВ на молекулу.

**№11-5-2005респ.**

**№11-6-2005респ.**

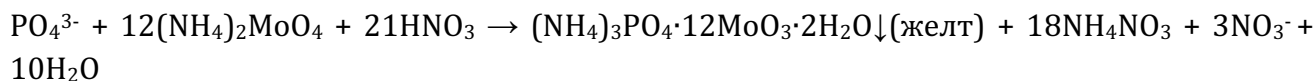
1) При реакции силикатов с водой выпадает белый осадок  $\text{SiO}_2$



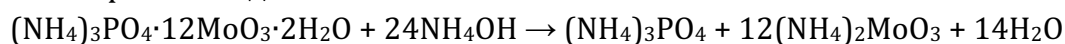
2) Магнезиальная смесь – это раствор  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в растворе аммиака.



3) Молибденовая жидкость – это смесь  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$

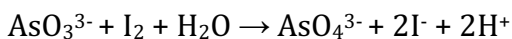
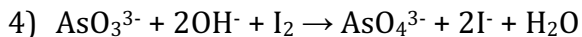
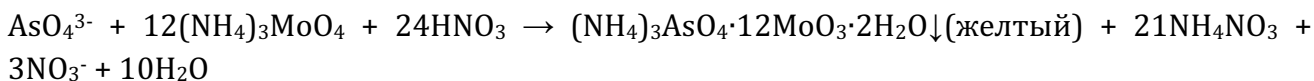
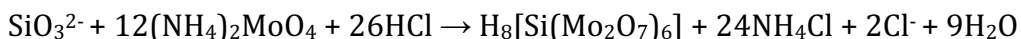


Растворение осадка:

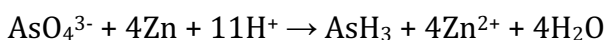
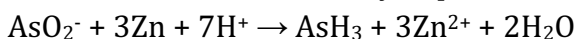




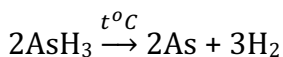
Определение силикатов с помощью молибдата аммония проводят в кислой среде не содержащей азотной и винной кислот. Затем к образовавшейся кремнемолибденовой кислоте добавляют бензидин, при этом появляется синее окрашивание за счет окисления бензидином



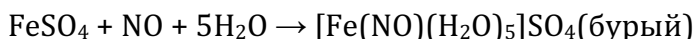
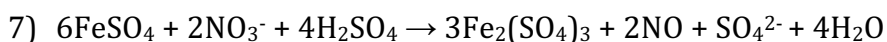
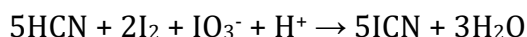
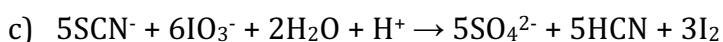
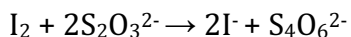
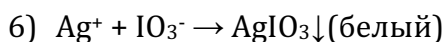
5) Проба Марша основывается на возможности восстановления соединений мышьяка (III) до арсина с помощью сильных восстановителей. Исследуемую пробу помещают в одну пробирку с соляной кислотой и добавляют к данной смеси металлический цинк. Добавка небольшого количества сульфата меди ускоряет реакцию, активируя цинк.



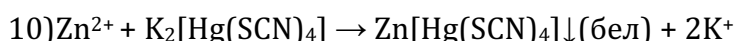
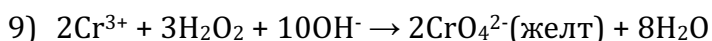
Выделяющийся газообразный арсин пропускают через раскаленную стеклянную трубку. При наличии мышьяка в пробе на месте нагрева наблюдается образование зеркала металлического мышьяка.



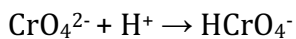
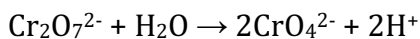
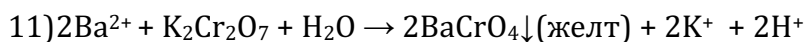
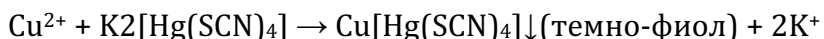
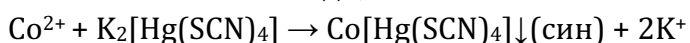
Определению мышьяка мешают ионы содержащие фосфор и сурьму, которые при восстановлении дают фосфин и сурмянистый водород.



Тунбуллевая синь - это устаревшее название берлинской лазури

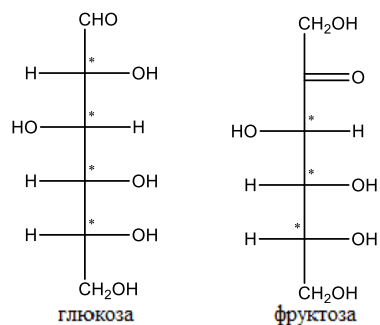


Наличие катионов меди, железа и кобальта мешают определению катионов цинка.



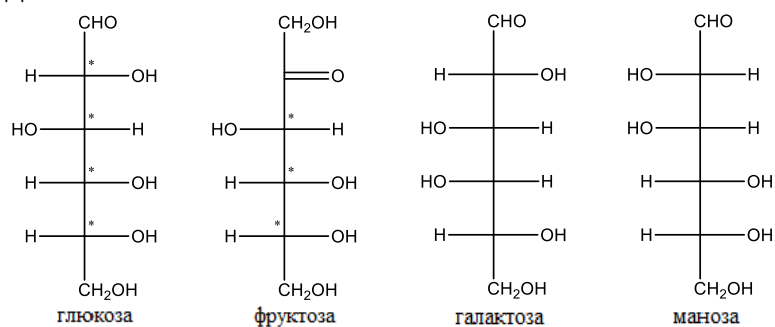
№11-7-2005респ.

1)



Число стереоизомеров для альдогексоз равно  $2^n=2^4=16$  (где  $n$  – число асимметричных атомов углерода в молекуле)

Для кетогексоз  $2^n=2^3=8$



2) В растворе при образовании циклической формы моносахарида образуются ещё 2 изомера ( $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеры), называемые аномерами, обозначающие определённую конформацию Н- и ОН- групп относительно С, (рис. 7-3).

3)

4)

5)

6)

7)

## Решение теоретического тура РХО-2005

№11-1-2005респ.

№11-2-2005респ.

№11-3-2005респ.

№11-4-2005респ.

№11-5-2005респ.

№11-6-2005респ.

№11-7-2005респ.

Решение задачи «Химическая связь в ионных кристаллах»

1. Определение константы  $C$  из условия минимума полной энергии при равновесном расстоянии:

$$\frac{dE_u(r)}{dr} = \frac{ae^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} - \frac{C}{p} e^{\frac{r}{p}}$$

$$\frac{dE_u(r_0)}{dr} = \frac{ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} - \frac{C}{p} e^{\frac{r_0}{p}}$$

$$C = \frac{ae^2 p}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} e^{\frac{r_0}{p}} \quad (1 \text{ балл})$$

Подстановка константы  $C$  в уравнение (1) задачи:

$$E_u(r) = -\frac{ae^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left[ 1 - \left( \frac{rp}{r_0^2} \right) e^{\frac{(r_0-r)}{p}} \right] (1 \text{ балл})$$

2. Взятие второй производной полной энергии по расстоянию:

$$\frac{d^2 E_u(r_0)}{dr^2} = -\frac{ae^2}{2\pi\epsilon_0 r^3} + \frac{C}{p^2} e^{-\frac{r}{p}} \quad (1 \text{ балл})$$

Подстановка  $C$  из п.1 и  $r_0$  в выражение для второй производной и использование условия (2) из задачи:

$$\frac{d^2 E_u(r_0)}{dr^2} = -\frac{ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^3} \left(2 - \frac{r_0}{p}\right) = 18r_0 / \chi \quad (1,5 \text{ балл})$$

Определение отношения  $p/r_0$ :

$$p/r_0 = \left[2 + \frac{72\pi\epsilon_0 r_0^4}{ae^2 \chi}\right]^{-1} \quad (0,5 \text{ балл})$$

3. Расчет

характерной длины  $p$  для бромистого калия:

$$p/r_0 = \left[2 + \frac{72 \times 3,14 \times 8,85 \cdot 10^{-12} \times (3,3 \cdot 10^{-10})^4}{1,784 \times (1,602 \cdot 10^{-19})^2 \times 6,8 \cdot 10^{-11}}\right]^{-1} = \frac{1}{9,796} \quad (0,5 \text{ балл})$$

$$p = (0,33 / 9,796) \cdot 10^{-9} = 3,37 \cdot 10^{-11} (\text{м}) \quad (0,5 \text{ балл})$$

4. Каждый ион окружают 6 ионов противоположного знака в октаэдрической координации, структура KBr подобна структуре NaCl.

(1 балл)

5. Расчет энергии связи молекулы КВг, которая равна полной энергии при равновесном расстоянии  $r_0$ :

$$E_u(r_0) = -\frac{ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left[ 1 - \frac{p}{r_0} \right] = -\frac{1,748 \times (1,602 \cdot 10^{-19})^2}{4 \times 3,14 \times 8,85 \cdot 10^{-12} \times 3,3 \cdot 10^{-10}} \left[ 1 - \frac{1}{9,796} \right] = -10,98 \cdot 10^{-19} \text{ Дж на молекулу}$$

или 6,85 эВ на молекулу. (1 балл)

Итого: 8 баллов