



Республиканская олимпиада по химии
Заключительный этап (2021-2022). Практический тур.
Официальный комплект решений 10 класса

Задание №1. (Молдагулов Г.)

Пункт	1.1	1.2	1.3	Всего	Вес (%)
Макс.	3	3	9	15	15

В десяти пронумерованных пробирках находятся неорганические соли, основания и кислоты. С помощью данного сайта вы можете узнать результаты экспериментов, которые вы могли бы проводить для расшифровки веществ. Считайте, что любая реакция протекает так: к веществу, выбранному вами как “1”, прибавляется вещество “2” и сообщаются наблюдения при добавлении равных объемов веществ. Если отмечена галочка «избыток вещества “2”», второе вещество добавляется в значительном избытке. Цвет растворов отражен на кнопках, соответствующих вашим пробиркам. Белые кнопки соответствуют прозрачным растворам. В качестве катионов в растворе могут присутствовать ионы водорода, аммония, натрия, серебра, кальция, магния, цинка, бария, свинца, меди (II), марганца (II), железа (II), железа (III), хрома (II), хрома (III) и алюминия. В качестве анионов могут присутствовать – гидроксид-, нитрат-, хлорид-, бромид-, йодид-, карбонат-, сульфид-, сульфит-, сульфат-, метасиликат-, гидрофосфат-, хромат-, и дихромат- ионы.

1. **Нарисуйте** практическую матрицу (используя следующие обозначения: образование осадка ↓_{цвет}, растворение осадка и образование растворимых комплексов _{раст}↓, выделение газов↑)

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021-2022.
Решения практического тура. 10 класс.**

2. Нарисуйте теоретическую матрицу (используя те же обозначения, что и для практической матрицы)

	NaOH	CuSO ₄	Na ₂ CO ₃	MgCl ₂	AgNO ₃	Pb(NO ₃) ₂	AlBr ₃	NH ₄ Cl	Na ₂ S	HI
NaOH	X	Cu(OH) ₂ ↓ гол [Cu(OH) ₄] ²⁻ раст	-	Mg(OH) ₂ ↓ бел	Ag ₂ O ↓ бур	Pb(OH) ₂ ↓ бел [Pb(OH) ₄] ²⁻ раст	Al(OH) ₃ ↓ бел [Al(OH) ₄] ⁻ раст	-	-	-
CuSO ₄	Cu(OH) ₂ ↓ гол [Cu(OH) ₄] ²⁻ раст	X	(CuOH) ₂ CO ₃ ↓ зел CO ₂ ↑	-	Ag ₂ SO ₄ ↓ бел	PbSO ₄ ↓ бел	-	-	CuS ↓ чёр	CuI ↓ бел I ₂ слон-кость р-р
Na ₂ CO ₃	-	(CuOH) ₂ CO ₃ ↓ зел CO ₂ ↑	X	(MgOH) ₂ CO ₃ ↓ бел CO ₂ ↑	Ag ₂ CO ₃ ↓ блж	(PbOH) ₂ CO ₃ ↓ бел CO ₂ ↑	Al(OH) ₃ ↓ бел CO ₂ ↑	-	-	CO ₂ ↑
MgCl ₂	Mg(OH) ₂ ↓ бел	-	(MgOH) ₂ CO ₃ ↓ бел CO ₂ ↑	X	AgCl ↓ бел	PbCl ₂ ↓ бел	-	-	Mg(OH) ₂ ↓ бел H ₂ S ↑	-
AgNO ₃	Ag ₂ O ↓ бур	Ag ₂ SO ₄ ↓ бел	Ag ₂ CO ₃ ↓ блж	AgCl ↓ бел	X	-	AgBr ↓ блж	AgCl ↓ бел	Ag ₂ S ↓ сер	AgI ↓ жёл
Pb(NO ₃) ₂	Pb(OH) ₂ ↓ бел [Pb(OH) ₄] ²⁻ раст	PbSO ₄ ↓ бел	(PbOH) ₂ CO ₃ ↓ бел CO ₂ ↑	PbCl ₂ ↓ бел	-	X	PbBr ₂ ↓ бел	PbCl ₂ ↓ бел	PbS ↓ чёр	PbI ₂ ↓ жёл
AlBr ₃	Al(OH) ₃ ↓ бел [Al(OH) ₄] ⁻ раст	-	Al(OH) ₃ ↓ бел CO ₂ ↑	-	AgBr ↓ блж	PbBr ₂ ↓ бел	X	-	Al(OH) ₃ ↓ бел H ₂ S ↑	-
NH ₄ Cl	-	-	-	-	AgCl ↓ бел	PbCl ₂ ↓ бел	-	X	-	-
Na ₂ S	-	CuS ↓ чёр	-	Mg(OH) ₂ ↓ бел H ₂ S ↑	Ag ₂ S ↓ сер	PbS ↓ чёр	Al(OH) ₃ ↓ бел H ₂ S ↑	-	X	H ₂ S ↑
HI	-	CuI ↓ бел I ₂ слон-кость р-р	CO ₂ ↑	-	AgI ↓ жёл	PbI ₂ ↓ жёл	-	-	H ₂ S ↑	X
	5 ↓ 3 р-р изб	7 ↓ 1 ↑ 1 р-р изб	5 ↓ 5 ↑	5 ↓ 2 ↑	8 ↓	8 ↓ 1 ↑ 1 р-р изб	5 ↓ 2 ↑ 1 р-р изб	2 ↓	5 ↓ 3 ↑	4 ↓ 2 ↑

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021-2022.
Решения практического тура. 10 класс.

3. **Запишите** формулы соединений, находящихся в каждой пробирке

Вариант №1	Вещество	Вариант №2	Вещество	Вариант №3	Вещество	Вариант №4	Вещество	Вариант №5	Вещество
Пробирка №1	AlBr_3	Пробирка №1	HI	Пробирка №1	NaOH	Пробирка №1	AlBr_3	Пробирка №1	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
Пробирка №2	CuSO_4	Пробирка №2	MgCl_2	Пробирка №2	HI	Пробирка №2	HI	Пробирка №2	MgCl_2
Пробирка №3	NH_4Cl	Пробирка №3	Na_2CO_3	Пробирка №3	Na_2CO_3	Пробирка №3	Na_2CO_3	Пробирка №3	NaOH
Пробирка №4	HI	Пробирка №4	AgNO_3	Пробирка №4	CuSO_4	Пробирка №4	MgCl_2	Пробирка №4	HI
Пробирка №5	MgCl_2	Пробирка №5	NaOH	Пробирка №5	NH_4Cl	Пробирка №5	Na_2S	Пробирка №5	AgNO_3
Пробирка №6	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Пробирка №6	Na_2S	Пробирка №6	MgCl_2	Пробирка №6	CuSO_4	Пробирка №6	NH_4Cl
Пробирка №7	AgNO_3	Пробирка №7	AlBr_3	Пробирка №7	AgNO_3	Пробирка №7	NH_4Cl	Пробирка №7	Na_2CO_3
Пробирка №8	Na_2CO_3	Пробирка №8	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Пробирка №8	AlBr_3	Пробирка №8	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Пробирка №8	AlBr_3
Пробирка №9	Na_2S	Пробирка №9	CuSO_4	Пробирка №9	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Пробирка №9	AgNO_3	Пробирка №9	CuSO_4
Пробирка №10	NaOH	Пробирка №10	NH_4Cl	Пробирка №10	Na_2S	Пробирка №10	NaOH	Пробирка №10	Na_2S

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021-2022.
Решения практического тура. 10 класс.**

Вариант №6	Вещество	Вариант №7	Вещество	Вариант №8	Вещество	Вариант №9	Вещество	Вариант №10	Вещество
Пробирка №1	MgCl ₂	Пробирка №1	AgNO ₃	Пробирка №1	AgNO ₃	Пробирка №1	AgNO ₃	Пробирка №1	NaOH
Пробирка №2	AgNO ₃	Пробирка №2	NaOH	Пробирка №2	Pb(NO ₃) ₂	Пробирка №2	Na ₂ CO ₃	Пробирка №2	CuSO ₄
Пробирка №3	NaOH	Пробирка №3	Na ₂ CO ₃	Пробирка №3	Na ₂ CO ₃	Пробирка №3	NH ₄ Cl	Пробирка №3	Na ₂ CO ₃
Пробирка №4	AlBr ₃	Пробирка №4	HI	Пробирка №4	HI	Пробирка №4	AlBr ₃	Пробирка №4	MgCl ₂
Пробирка №5	Pb(NO ₃) ₂	Пробирка №5	CuSO ₄	Пробирка №5	NH ₄ Cl	Пробирка №5	NaOH	Пробирка №5	HI
Пробирка №6	Na ₂ S	Пробирка №6	Pb(NO ₃) ₂	Пробирка №6	AlBr ₃	Пробирка №6	MgCl ₂	Пробирка №6	AgNO ₃
Пробирка №7	CuSO ₄	Пробирка №7	MgCl ₂	Пробирка №7	MgCl ₂	Пробирка №7	Pb(NO ₃) ₂	Пробирка №7	Na ₂ S
Пробирка №8	Na ₂ CO ₃	Пробирка №8	NH ₄ Cl	Пробирка №8	CuSO ₄	Пробирка №8	HI	Пробирка №8	AlBr ₃
Пробирка №9	HI	Пробирка №9	Na ₂ S	Пробирка №9	NaOH	Пробирка №9	CuSO ₄	Пробирка №9	NH ₄ Cl
Пробирка №10	NH ₄ Cl	Пробирка №10	AlBr ₃	Пробирка №10	Na ₂ S	Пробирка №10	Na ₂ S	Пробирка №10	Pb(NO ₃) ₂

Задание №2. Разделяй и властвуй (Черданцев В.)

2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	Всего	Вес (%)
1	2	2	2	1.5	3.5	1	13	15

“Разделяй и властвуй” – гласит знаменитый принцип государственного управления. Однако, принципы разделения используются не только в социоэкономическом контексте, но и в химии. Одним из распространенных методов разделения веществ, применяемый как в индустрии, так и в лаборатории, является жидкостная экстракция, о которой и пойдет речь в данной задаче.

При проведении жидкостной экстракции растворенное вещество переходит из одной фазы в другую (чаще всего из водной в органическую или наоборот). Для количественного описания экстракции используют константу распределения K_{ex} (часто можно встретить обозначение K_D , однако в рамках данной задачи мы будем обозначать ее K_{ex} во избежание путаницы с другими константами), равной соотношению концентрации экстрагируемого вещества в одной фазе к его концентрации в другой.

Например, $K_{ex} = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}}$ для равновесия $A_{(aq)} \rightleftharpoons A_{(org)}$, где aq = aqueous = водный слой и org = organic = органический слой.

Если же вещество А представлено в нескольких формах (например, в виде комплекса или димера) в водной и/или органической фазе, то для количественного описания экстракции используют коэффициент распределения D, равный суммарной концентрации всех форм экстрагируемого вещества в одной фазе к тому же значению в другой фазе:

$$D = \frac{C(HA_{org})}{C(HA_{aq})} \quad (1)$$

Еще одним показателем экстракции является степень извлечения R, представляющая собой мольную долю (%) проэкстрагированного в органическую фазу вещества (во всех формах) от его общего изначального количества (тоже во всех формах):

$$R = \frac{n_{org}}{n_0} = \frac{D}{D + \frac{V_{aq}}{V_{org}}} \quad (2)$$

Примечание: для решения данной задачи придерживайтесь обозначения, указанного в условии выше.

1. Покажите, как выражение (2) можно математически вывести, используя выражение (1)

$$R = \frac{n_{org}}{n_0} = \frac{n_{org}}{n_{org} + n_{aq}} = \frac{C(HA_{org}) \cdot V_{org}}{C(HA_{org}) \cdot V_{org} + C(HA_{aq}) \cdot V_{aq}} =$$

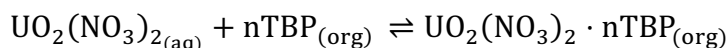
Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021-2022.
Решения практического тура. 10 класс.

- d. добавление небольшого количества NaOH к водному раствору кислоты HA?

Кратко поясните свой выбор.

- a. Приведет к уменьшению (0.5 балла)
Разбавление водного слоя приводит к увеличению степени диссоциации кислоты HA, а также приводит к увеличению объема водной фазы. Оба фактора приводят к уменьшению степени экстракции.
- b. Приведет к уменьшению (0.5 балла)
Использование равного объема органической фазы означает использование меньшего объема органического растворителя, что, согласно уравнению (3), приводит к уменьшению степени экстракции.
- c. Приведет к увеличению (0.5 балла)
Добавление небольшого количества HClO₄ к водному раствору кислоты HA приводит к уменьшению степени диссоциации HA \Rightarrow большая равновесная концентрация $[HA]_{aq} \Rightarrow$ большая степень экстракции.
- d. Приведет к уменьшению (0.5 балла)
Добавление небольшого количества NaOH к водному раствору кислоты HA приводит к увеличению степени диссоциации HA \Rightarrow меньшая равновесная концентрация $[HA]_{aq} \Rightarrow$ меньшая степень экстракции.

Другим важным применением жидкостной экстракции является экстракция уранила при переработке ядерного топлива. В данном технологическом процессе уран (чаще всего в виде оксидов) путем растворения в азотной кислоте переводят в форму уранил-иона, который в дальнейшем экстрагируют при помощи керосина с добавленным трибулфосфатом (ТВР). Трибутилфосфат служит в качестве лиганда, помогающим уранил-иону перейти в органическую фазу. Суммарно уравнение данного процесса можно описать следующим образом:



Поскольку комплекс уранила с трибулфосфатом $UO_2(NO_3)_2 \cdot nTBP$ в водном слое практически количественно экстрагируется в органический слой, можно считать, что его концентрация в водной фазе незначительна, и единственной формой урана в водной фазе является $UO_2(NO_3)_{2(aq)}$

5. Выразите коэффициент распределения D для данной экстракции через концентрации соответствующих частиц. Запишите выражение для константы равновесия K_{ex} вышеописанной реакции, а также зависимости $\log_{10} D$ от K_{ex} , n и $[TBP]_o$ (равновесная концентрация ТВР в органическом слое).

$$D = \frac{[UO_2(NO_3)_2 \cdot nTBP]_o}{[UO_2(NO_3)_2]_a} \quad (0.5 \text{ балла})$$

$$K_{ex} = \frac{[UO_2(NO_3)_2 \cdot nTBP]_o}{[UO_2(NO_3)_2]_a \cdot [TBP]_o^n} = \frac{D}{[TBP]_o^n} \quad (0.5 \text{ балла})$$

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021-2022.
Решения практического тура. 10 класс.**

$$D = K_{ex}[TBP]_o^n$$

$$\log_{10} D = \log_{10} K_{ex} + n \cdot \log_{10}[TBP]_o \quad (0.5 \text{ балла})$$

Для определения n – количества молекул ТВР, связывающихся с одним ионом уранила – была проведена серия экстракций с одним и тем же исходным раствором уранила одинакового объема с равным объёмом керосина, но разной концентрацией ТВР. По окончании каждой экстракции измеряли концентрацию ТВР в органическом слое, а также степень экстракции уранила. Данные эксперимента приведены в таблицы ниже.

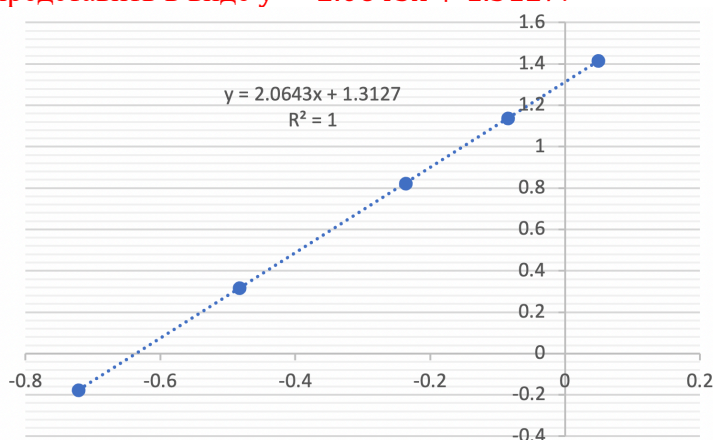
Номер эксперимента	$[TBP]_o$ после экстракции	Степень извлечения, R
1	0.190	40.0%
2	0.329	67.5%
3	0.580	86.9%
4	0.822	93.2%
5	1.12	96.3%

6. Используя данные таблицы, вычислите n .

$$R = \frac{D}{D + \frac{V_{aq}}{V_{org}}} = \frac{D}{D + 1} \Rightarrow D = \frac{R}{1 - R}$$

$[TBP]_o$ после экстракции	$\log_{10}[TBP]_o$	Степень извлечения, R	D	$\log_{10} D$
0.190	-0.7212	40.0%	0.6667	-0.17607
0.329	-0.4828	67.5%	2.077	0.31744
0.580	-0.2366	86.9%	6.634	0.82178
0.822	-0.0851	93.2%	13.706	1.13691
1.12	0.0492	96.3%	26.03	1.41547

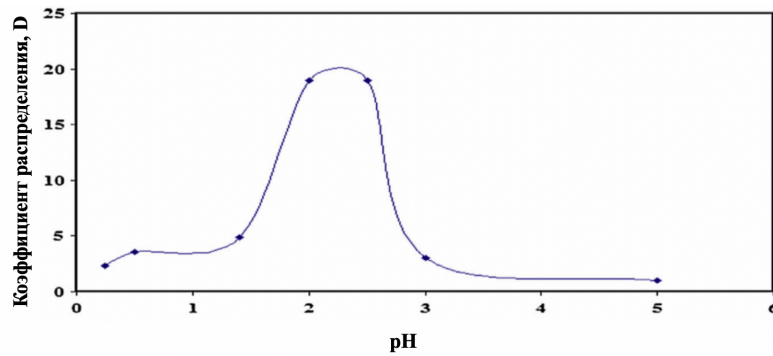
Проанализировав данные таблицы (например, с помощью построения графика), можно прийти к выводу, что линейную зависимость $\log_{10} D$ от $\log_{10}[TBP]_o$ можно представить в виде $y = 2.0643x + 1.3127$:



Таким образом, $n = 2$ (3.5 балла)

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021-2022.
Решения практического тура. 10 класс.

Ниже представлена зависимость коэффициента распределения D экстракции уранила от кислотности водной фазы.



7. Объясните, почему коэффициент распределения D начинает уменьшаться после $\text{pH} \approx 2.5$.

При $\text{pH} > 2.5$ начинается образование гидроксидных комплексов уранила, которые не экстрагируются в органический слой, что в свою очередь уменьшает коэффициент распределения. (1 балл)