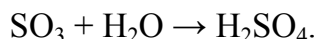


**III ЭТАП ВСЕУКРАИНСКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ОЛИМПИАДЫ,  
ХАРЬКОВСКАЯ ОБЛАСТЬ, 2011/2012 уч. г.**

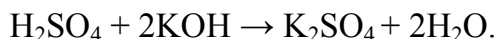
**9 класс, решения**

**1. Раствор.** 1. При растворении в воде оксид серы (VI) образует серную кислоту



Количество вещества серы составляет  $24/80 = 0.3$  моль. В результате реакции образуется 0.3 моль кислоты и расходуется 0.3 моль воды. В образующемся растворе массы веществ составляют:  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0.3 \times 98 = 29.4$  г,  $\text{H}_2\text{O} - (1000 - 0.3 \times 18) = 9994.6$  г. Массовая доля  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в растворе составляет  $29.4/1024 = 0.02871$  или 2.9%.

2. 200 мл раствора KOH с массовой долей растворенного вещества 25% и плотностью  $1,186 \text{ г/см}^3$  содержит  $0,25 \times 200 \times 1,186 = 59,3$  г KOH или  $59,3/56 = 1.06$  моль. Добавляемая щелочь нейтрализует кислоту



Очевидно, что щелочь находится в избытке, поэтому количество образующейся соли будет равно количеству кислоты, то есть 0.3 моль. Масса полученного раствора равна  $1024 + 200 \times 1,186 = 1261,2$  г, а его объём  $1261,2/1,15 = 1096,7$  мл. Концентрация соли будет равна  $0,3/1,0967 = 0,2735$  моль/л.

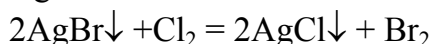
3. После нейтрализации в растворе останется  $1.06 - 2 \times 0,3 = 0,46$  моль KOH. Раствор будет щелочным, а при добавлении фенолфталеина он будет иметь малиновую окраску. Рассчитаем pH раствора:

$$[\text{H}^+] = K_w/[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}/0,46 = 2,17 \cdot 10^{-14} \text{ моль}.$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(2,17 \cdot 10^{-14}) = 13,66$$

**2. Галогениды серебра.** Среди всех галогенидов серебра в воде растворим только фторид за счет большой энтальпии сольватации фторид иона. Следовательно, убыль массы галогенидов при их растворении, обусловлена присутствием в смеси AgF массой 2,50 г. С ростом атомной массы галогенов их окислительная активность падает. Тогда газообразный хлор будет вытеснять из бинарных соединений бром и иод, а бром – только иод. Тот факт, что после действия брома масса осадка уменьшилась с 3,75 г до 3,50 г, указывает однозначно на наличие в смеси AgI. Остается открытым вопрос о AgCl и AgBr. Для выяснения этого вопроса проведем предварительную оценку

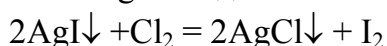
Допустим, что после отделения AgF оставшийся осадок состоит только из AgBr. Тогда



$$2 \cdot 188 \text{ г} \quad 2 \cdot 143,5 \text{ г}$$

$$3,75 \text{ г} \quad m_1 \quad m_1 = 2,86 \text{ г}$$

Теперь допустим, что после отделения AgF оставшийся осадок состоит только из AgI. Тогда

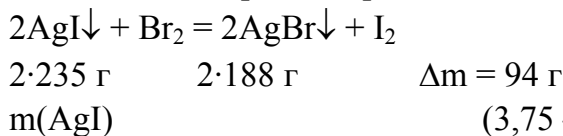


$$2 \cdot 235 \text{ г} \quad 2 \cdot 143,5 \text{ г}$$

$$3,75 \text{ г} \quad m_2 \quad m_2 = 2,29 \text{ г}$$

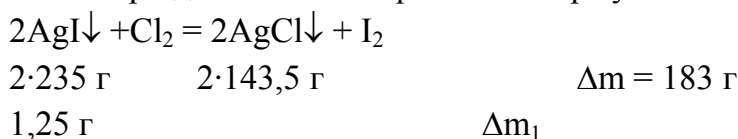
Поскольку осадок (II) имел массу большую, чем  $m_1$  и  $m_2$ , то в исходную смесь обязательно входит  $\text{AgCl}$ . Величина  $m_1 = 2,86 \text{ г}$  очень близка к массе осадка (II) равной  $2,97 \text{ г}$ , что указывает на наличие в смеси и  $\text{AgBr}$ .

Таким образом, при действии брома только  $\text{AgI}$  перешел в  $\text{AgBr}$

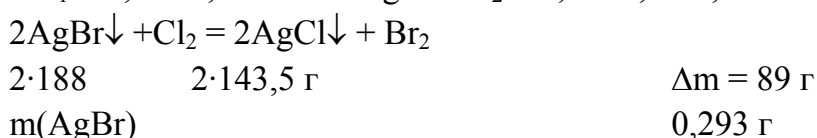


$m(\text{AgI}) = 2 \cdot 235 \cdot (3,75 - 3,50) / 94 = 1,25 \text{ г}$ , а в исходной смеси в два раза больше  $2,50 \text{ г}$ .

При действии газообразного хлора убыль массы осадка за счет  $\text{AgI}$  составит

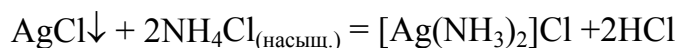


$\Delta m_1 = 0,487 \text{ г}$ , а за счет  $\text{AgBr}$   $\Delta m_2 = 3,75 - 2,97 - 0,487 = 0,293 \text{ г}$ . Тогда

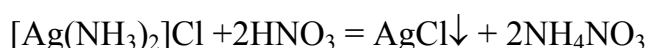


$m(\text{AgBr}) = 2 \cdot 188 \cdot 0,293 / 89 = 1,25 \text{ г}$ , а в исходной смеси в два раза больше  $2,50 \text{ г}$ . Тогда масса  $\text{AgCl}$  в смеси также составляла  $2,50 \text{ г}$ . Следовательно, массовое содержание каждого из четырех галогенидов серебра равнялось  $25 \text{ мас.}\%$ .

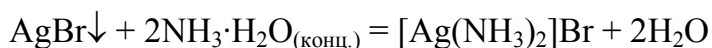
3. В аналитической практике смесь осадков  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgI}$  разделяют следующим способом. На осадки галогенидов серебра действуют насыщенным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , что приводит к растворению только  $\text{AgCl}$



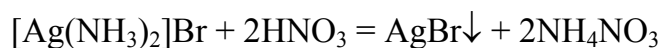
Осадок  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgI}$  отфильтровывают, а к фильтрату добавляют азотную кислоту. В осадок выпадает чистый  $\text{AgCl}$



На оставшуюся смесь  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgI}$  действуют концентрированным раствором аммиака. Растворяется только  $\text{AgBr}$



Осадок  $\text{AgI}$  отфильтровывают, а к фильтрату добавляют азотную кислоту. В осадок выпадает чистый  $\text{AgBr}$



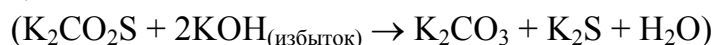
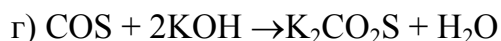
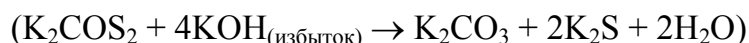
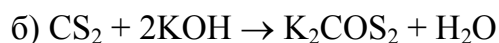
4. Экстракцией называется самопроизвольный переход растворенного вещества из одной жидкой фазы в другую не смешивающуюся с первой. Процесс основан на более сильном взаимодействии компонентов одной фазы с растворенным веществом, по сравнению с компонентами другой фазы. Процесс экстракции описывается законом распределения. В настоящее время процессы экстракции нашли широкое применение в различных отраслях промышленности: обогащение руд металлов, особенно рассеянных; извлечение брома и иода из природных и искусственных рассолов; извлечение серебра свинцом из его расплавов с медью и т.д.

**3. Только газы.** По веществу А. Приведем объем  $\text{CO}_2$  к н.у. Поскольку давление нормальное, то  $V_o = \frac{VT_o}{T}$ ,  $V_o = 2,445 \cdot 273 / (25 + 273) = 2,240$  л, что соответствует 0,1 моля  $\text{CO}_2$  или 0,1 моля углерода в навеске А, или 1,20 г углерода. 0,2 моля  $\text{SO}_2$  соответствует 0,2 моля серы или 6,4 г серы. Сумма массы углерода и массы серы совпадают с навеской вещества А, следовательно кислород в вещества А отсутствует. Поскольку количества С и S в веществе А соотносятся как 1:2, то это вещество  $\text{CS}_2$  – сероуглерод.

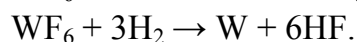
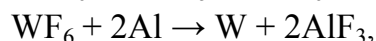
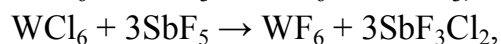
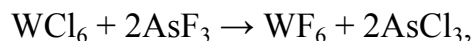
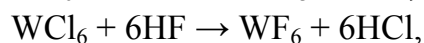
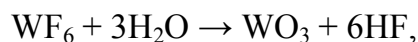
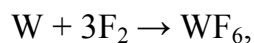
По веществу В. Приведем объем  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$  к н.у. Поскольку температура нормальная, то  $V_o = \frac{PV}{P_o}$  и  $V_o = 2,004 \cdot 113,25 / 101,325 = 2,24$  л и для  $\text{CO}_2$  и для  $\text{SO}_2$ .

Это соответствует 0,10 молям  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$  или 1,20 г углерода и 3,20 г серы в навеске вещества В. Поскольку сумма массы углерода и серы равная 4,40 г, меньше чем навеска вещества, то вещество В содержит помимо серы и углерода еще и кислород, масса которого равна 1,60 г, что соответствует 0,1 моля кислорода. Поскольку количества С, S и O в веществе В соотносятся как 1:1:1, то это вещество COS – оксосульфид углерода.

2.  $\text{CS}_2$  – тиоангидрид неустойчивой тиоугольной кислоты ( $\text{H}_2\text{CS}_3$ ), а COS – оксотиоангидрид не существующей оксотиоугольной кислоты ( $\text{H}_2\text{COS}_2$ ) и диоксотиоугольной кислоты ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{OS}$ ). Эти вещества имеют кислотную природу. Для этих кислот известны устойчивые калийные соли. Поэтому эти соединения будут реагировать с веществами основной природы с образованием соответствующих солей калия.

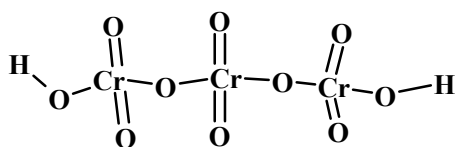
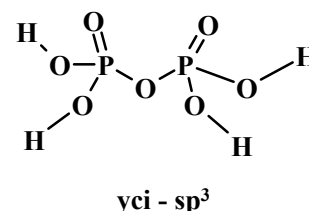
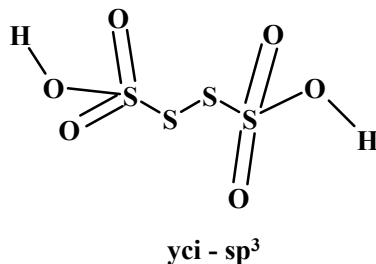
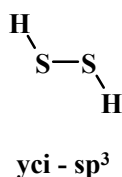
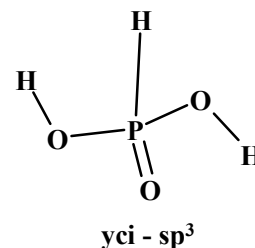
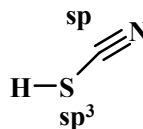
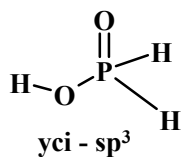
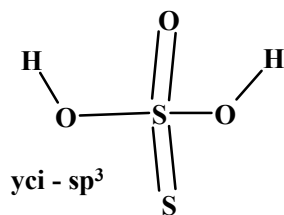


**4. Фторид.** 1. Металл А – W, фторид металла А –  $\text{WF}_6$ , Б –  $\text{WCl}_6$ , В –  $\text{WO}_3$ , X – HF.

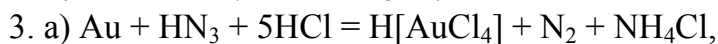


2. Г – WC (карбид вольфрама). Карбид вольфрама – одна з найтвердіших речовин. Він використовується для виготовлення ріжучого інструменту, сердечників броньованих куль та снарядів тощо.

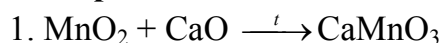
## 5. Кислоты. 1.



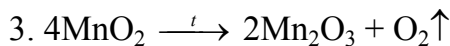
2.  $H_2S_2O_3 - 2$ ,  $H_3PO_2 - 1$ ,  $HSCN - 1$ ,  $H_3PO_3 - 2$  (у зображеному варіанті),  $H_2S_2 - 2$ ,  $H_2S_4O_6 - 2$ ,  $H_4P_2O_7 - 4$ ,  $H_2Cr_3O_{10} - 2$ .



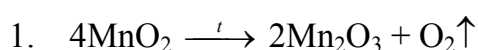
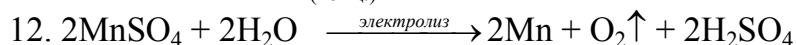
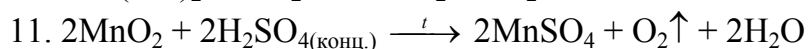
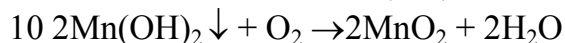
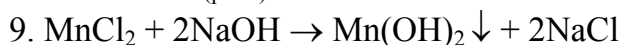
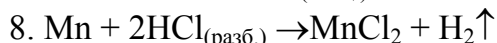
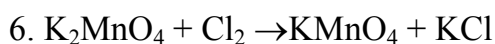
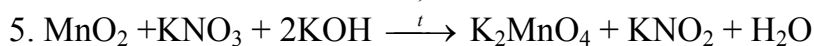
## 6. Марганец.

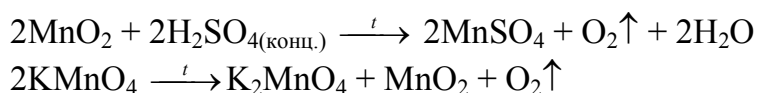


2.  $MnO_2 + Si \xrightarrow{t} Mn + SiO_2$  (Al использовать нельзя из-за возможного взрыва)

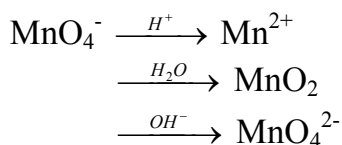


4.  $Mn_2O_3 + Al \xrightarrow{t} Mn + Al_2O_3$  (использовать Si нельзя, поскольку выделяется мало тепла и металл не плавится)

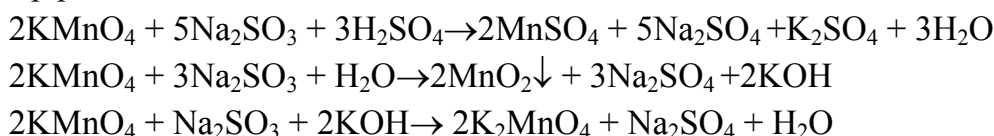




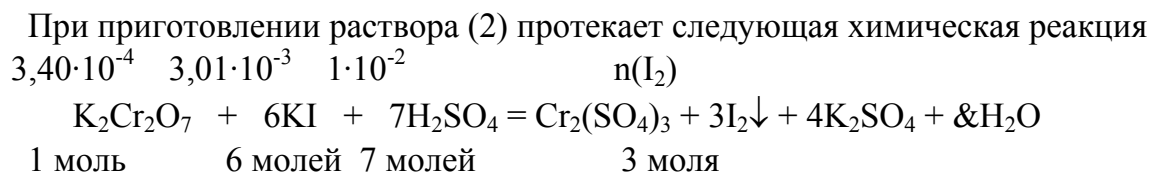
2. Продукты восстановления перманганат иона существенно различаются в зависимости от среды, в которой протекает ОВР. Схема этих превращений:



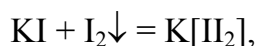
Пример реакций:



### 7. Экспериментальная задача



Количества KI и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> взяты в избытке, поэтому дальнейшие расчеты ведем по K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Поскольку количество KI взято в избытке, дополнительно протекает реакция

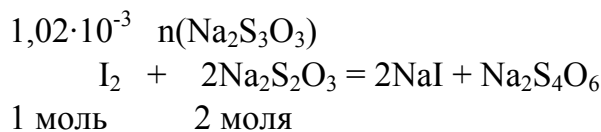


которая не мешает окислительно-восстановительному титрованию.

Определяем количество выделившегося иода.

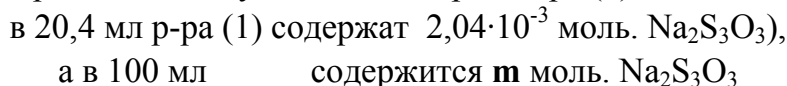
$$\frac{3,40 \cdot 10^{-4}}{1} = \frac{n(\text{I}_2)}{3} \quad n(\text{I}_2) = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

В ходе титрования, выделившейся, иод восстанавливается тиосульфатом натрия, в соответствии с уравнением



Отсюда  $n = 2,04 \cdot 10^{-3}$  моль.

Поскольку на титрование иода ушло 20,4 мл раствора (1), то



$$m = \frac{2,04 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{20,4} = 0,01 \text{ моль } \text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_3.$$

Таким образом в 2,5 г Na<sub>2</sub>S<sub>3</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O содержится 0,01 моль Na<sub>2</sub>S<sub>3</sub>O<sub>3</sub> или 0,01·158 = 1,58 г безводной соли. Тогда масса воды в навеске составляет 2,5 – 1,58 = 0,92 г или 0,05 молей. Поскольку n(Na<sub>2</sub>S<sub>3</sub>O<sub>3</sub>) = 0,01 моль, то формула кристаллогидрата Na<sub>2</sub>S<sub>3</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O.

2. Раствор крахмала выполняет роль индикатора, образуя с  $I_2$  соединение включения, имеющее ярко синюю окраску. При восстановлении всего  $I_2$  тиосульфатом окраска исчезает, что указывает на точку эквивалентности.

4. Кристаллогидрат – это кристаллическое вещество в узлах кристаллической решетки которого находятся гидратированные ионы. Вода, которая входит в кристаллогидрат, называется кристаллизационной водой. Некоторое количество кристаллизационной воды может выполнять функции мостиковых групп, дополнительно связывающих ионы в решетке между собой.

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$  – “медный купорос”, пяти водный сульфат меди

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$  – “железный купорос”, семиводный сульфат железа (II)

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$  – “гипс”, двух водный сульфат кальция

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  – “мирабилит”, “глауберова соль”, десяти водный сульфат натрия

$MgCl_2 \cdot 6H_2O$  – “бишофит”, шести водный хлорид магния

$(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$  – “соль Мора”, шести водный сульфат аммония-железа (II).