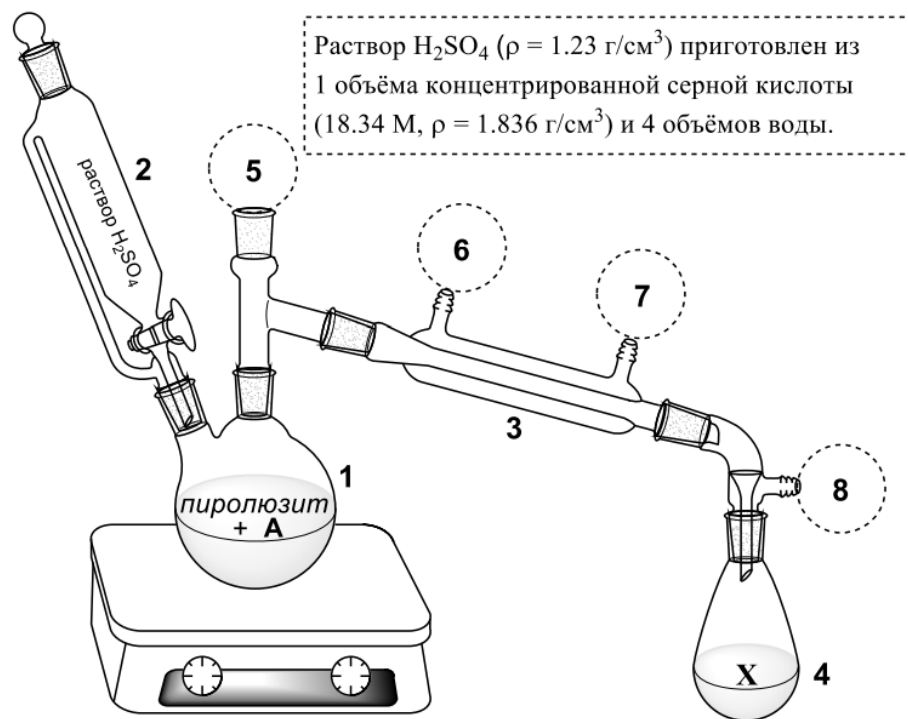


Задача 9-2

Для получения простого вещества **X** Юный химик смешал 500 г раствора безводной натриевой соли **A** (содержание соли в растворе составляет 35 масс. %) и 90 г измельчённого минерала *пирролюзита* в двугорлой колбе **1**. Затем из капельной воронки **2** при нагревании он начал добавлять раствор серной кислоты, при этом реакционная смесь потемнела, а установку начали заполнять тёмно-красные пары **X** (*р-ция 1*). Пары постепенно достигли холодильника **3**, в котором сконденсировались в тёмную жидкость и по каплям начали поступать в охлаждаемую льдом колбу-приёмник **4**. Ниже приведен рисунок установки для получения вещества **X**:



1. На приведённом рисунке не хватает следующих частей: *а)* ловушки с тиосульфатом натрия; *б)* термометра; *в)* входного шланга с проточной водой для охлаждения; *г)* выходного шланга для воды.

Определите, какие из недостающих частей установки соответствует позициям **5 – 8**, заполните таблицу:

	<i>а)</i> Ловушка с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	<i>б)</i> Термометр	<i>в)</i> Входной шланг для воды	<i>г)</i> Выходной шланг для воды
Позиция				

В тёплой воде **X** растворяется ограниченно, при этом раствор окрашивается в красно-коричневый цвет. При добавлении щёлочи происходит обесцвечивание водного раствора (*р-ция 2*). **X** хорошо растворяется в бензоле C_6H_6 , при добавлении небольшого количества металлического железа этот раствор постепенно обесцвечивается (*р-ции 3 и 4*). Один из продуктов *р-ции 4* содержит 45,9 масс. % углерода.

После завершения опыта в ловушке с тиосульфатом образовалась взвесь простого вещества (*р-ция 5*). Юный химик разобрал прибор промыл всю посуду от **X** раствором тиосульфата натрия, в который добавил карбонат натрия (*р-ция 6*).

2. Напишите формулу вещества, являющегося основным компонентом минерала *пирролюзита*.

3. Определите вещества **A** и **X**.

4. Напишите уравнения реакций **1 – 6**. Зачем для мытья посуды Юный химик добавил в раствор тиосульфата натрия карбонат натрия?

5. Рассчитайте теоретический минимальный объём раствора серной кислоты, необходимый для количественного протекания реакции **1**. При расчётах учтите, что используемый Юным химиком *пирролюзит* кроме основного вещества содержит 8 масс. % оксида кремния.

6. Опишите, какие правила безопасности соблюдал Юный химик при:

а) приготовлении раствора серной кислоты; *б)* проведении синтеза.

Решение задачи 9-2 (автор: Трофимов И.А.)

1. Термометр устанавливают на позицию **5**, чтобы следить за температурой отгоняемых паров. Ловушку помещают на позицию **8**, чтобы минимизировать выброс вредных паров брома в атмосферу. Входное отверстие для шланга обозначено цифрой **7**, а выходное – цифрой **6**. Располагают вход и выход воды именно таким образом, поскольку в противном случае проточная вода будет сразу стекать сверху вниз и не задерживаться в холодильнике, что сделает охлаждение неэффективным.

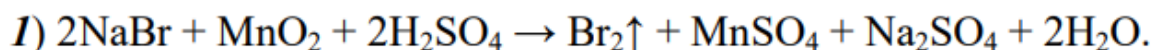
	<i>а)</i> Ловушка с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	<i>б)</i> Термометр	<i>в)</i> Входной шланг для воды	<i>г)</i> Выходной шланг для воды
Позиция	8	5	7	6

2. Основной компонент *пиролюзита* – диоксид марганца **MnO_2** .

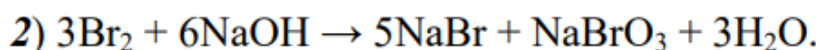
3. Описание **X** как жидкого простого вещества, образующего тёмно-красные пары приводит к выводу о том, что **X** – это бром **Br_2** . Наличие брома можно также установить по расчёту состава продукта реакции **X** с бензолом в смеси с железом. Полагая, что число атомов углерода в продукте такое же, как в бензоле, получаем молярную массу 157 г/моль, что соответствует составу $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$.

Прийти к выводу о том, что бром содержится в соли в степени окисления меньшей, чем 0, можно, рассмотрев участвующие в синтезе вещества. Для разбавленных растворов серной кислоты окислительные свойства нехарактерны; в состав *пиролюзита* же входит MnO_2 , который в кислой среде проявляет окислительные свойства и восстанавливается с образованием солей марганца(II). Отсутствие кристаллизационной воды указано в задаче напрямую. Следовательно, натриевая соль, которая может быть использована для получения брома – это **бромид натрия (A – NaBr)**.

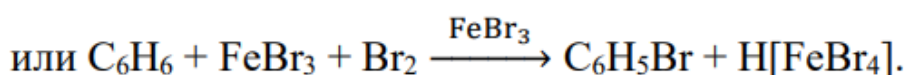
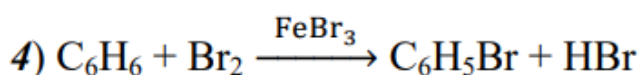
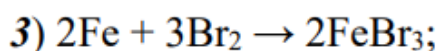
4. В кислой среде диоксид марганца окисляет находящиеся в растворе бромид-ионы с образованием брома:



В щелочной среде бром диспропорционирует на бромид- и гипобромит-ионы (20 °C) и бромид- и бромат-ионы (50 °C); т.к. указана тёплая вода, уравнение реакции следующее:



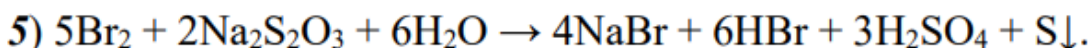
При добавлении небольших количеств брома в бензол реакция не идёт. Однако при добавлении металлического железа сначала оно окисляется до бромида железа(III), который, будучи кислотой Льюиса, обладает способностью катализировать реакции замещения в ароматическом кольце (знать эту реакцию необязательно, так как состав продукта можно вычислить по массовой доле углерода). Отсюда можем написать реакции 3 и 4 (*в решении участников нумерация реакций может быть иной*):



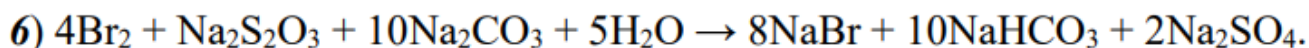
Действительно, массовое содержание углерода в бромбензоле:

$$\frac{12,01 \cdot 6}{12,01 \cdot 6 + 1,008 \cdot 5 + 79,90} = 45,9 \, \%.$$

При очистке поверхностей от брома тиосульфат-ионы окисляются до сульфат-ионов, а бром восстанавливается до бромид-ионов. В результате реакции образуются сильные кислоты, приводящие к образованию тиосерной кислоты, которая диспропорционирует, в результате чего образуется мелкодисперсная сера (осадок белого цвета) и SO_2 , который окисляется бромом до серной кислоты:



В присутствии карбоната натрия в растворе поддерживается щелочная среда, в результате чего диспропорционирования не происходит, тиосульфат натрия окисляется до сульфата и раствор остаётся прозрачным:



Такой раствор гораздо лучше подходит для отмывания посуды от брома, так как в продуктах нет мелкого осадка серы (в результате отмывания не образуется нового загрязнителя) и опасных сильных кислот. *Для оценивания ответа полным баллом участнику Олимпиады достаточно указать хотя бы одну из двух причин – нейтрализацию кислот или недопущение образования серы.*

5. Количество вещества H_2SO_4 равно таковому для прореагировавшего NaBr . Количество вещества NaBr равно:

$$\nu(\text{NaBr}) = \frac{m_{\text{p-ра}} \cdot \omega(\text{NaBr})}{M_r(\text{NaBr})} = \frac{500 \text{ г} \cdot 0,35}{102,9 \text{ г/моль}} = 1,70 \text{ моль}.$$

Найдём количество вещества MnO_2 :

$$\nu(\text{MnO}_2) = \frac{m(\text{MnO}_2)}{M_r(\text{MnO}_2)} = \frac{m(\text{пиролюзита}) \cdot \omega(\text{MnO}_2)}{M_r(\text{MnO}_2)} = \frac{90 \text{ г} \cdot (1 - 0,08)}{87 \text{ г/моль}} = 0,952 \text{ моль}.$$

Стехиометрическое соотношение $\nu(\text{NaBr}) : \nu(\text{MnO}_2) = 2 : 1$, а в данном случае – $2 : 1,12$. Следовательно, **бромид натрия находится в недостатке.**

Теперь необходимо найти концентрацию H_2SO_4 в используемом для синтеза растворе. Произведём расчёт исходя из того, что смешали 4 л воды и 1 л концентрированной серной кислоты:

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{\nu(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V_{\text{p-ра}}} = \frac{\rho \cdot \nu(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_{\text{p-ра}}} = \frac{1,23 \frac{\text{кг}}{\text{л}} \cdot 18,34 \text{ моль}}{4 \text{ л} \cdot 1 \frac{\text{кг}}{\text{л}} + 1 \text{ л} \cdot 1,836 \frac{\text{кг}}{\text{л}}} = 3,87 \text{ М}.$$

Тогда минимальный объём серной кислоты равен:

$$V_{\text{p-ра}} = \frac{\nu(\text{H}_2\text{SO}_4)}{c(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{1,70 \text{ моль}}{3,87 \text{ М}} = 0,439 \text{ л} = 439 \text{ мл}.$$

6. а) При приготовлении раствора серной кислоты путём разбавления концентрированной серной кислоты необходимо вливать концентрированную серную кислоту в воду при интенсивном перемешивании.

б) Юный химик должен располагать установку для синтеза брома в вытяжном шкафу, поскольку пары брома весьма ядовиты (в качестве дополнительной предосторожности использовалась ловушка с раствором тиосульфата натрия). Также необходимо использовать средства индивидуальной защиты – халат, перчатки и очки.

Система оценивания:

1.	Соотнесение частей установки цифрам 5 – 8 – по 1 баллу	4 балла
2.	Основной компонент пиролюзита	1 балл
3.	Формулы веществ А и Х – по 1 баллу	2 балла
4.	Уравнения реакций 1 – 6 – по 1 баллу Цель добавления карбоната натрия в раствор – 1 балл <i>достаточно указать хотя бы одну из двух причин – нейтрализацию кислот или недопущение образования серы</i>	7 баллов
5.	Минимальный объём серной кислоты – 4 балла, из них <i>расчёт количеств вещества NaBr и MnO₂ – по 0.5 балла</i> <i>NaBr находится в недостатке – 1 балл</i> <i>расчёт концентрации серной кислоты – 1 балл</i> <i>расчёт минимального объёма – 1 балл</i>	4 балла
6.	а) необходимость наливать кислоту в воду б) использование вытяжного шкафа и средств индивидуальной защиты – по 0.5 балла	1 балл 1 балл
ИТОГО:		20 баллов

