

Областной тур 2002-2003 год

10 класс

ЗАДАЧА. 10-1.

Какой объем свежеприготовленного 3,29% раствора едкого натра (плотностью 1,035г/мл) надо добавить к 158,19 мл 10%-ного раствора нитрата алюминия (плотностью 1,081 г/мл) для того, чтобы 10% катионов алюминия из раствора соли перешла в анионный комплекс? Что изменится, если вместо свежеприготовленного раствора щелочи возьмем раствор, простоявший в открытой банке в течение полугода? Напишите уравнения реакций.

ЗАДАЧА 10-2

Теплота образования химического соединения - это тепловой эффект химической реакции образования 1 моль этого вещества из простых веществ, взятых в наиболее устойчивом состоянии при давлении $1.01 \cdot 10^5$ и температуре 25°C.

1. Исходя из этого определения, напишите термохимические уравнения реакций, тепловой эффект которых будет равен теплоте образования газообразного аммиака ($Q_f(\text{NH}_3)$), углекислого газа [$Q_f(\text{CO}_{2(\text{г})}$)], жидкой воды [$Q_f(\text{H}_2\text{O})_{(\text{ж})}$], и мочевины [$Q_f(\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2)_{(\text{к})}$],

2. На основании этих уравнений выведите формулу расчета Q_x реакции (X):



через теплоты образования участвующих в реакции веществ.

3. Следствием из какого закона является: выведенная Вами формула?

4. Рассчитайте тепловой эффект реакции (X), исходя из данных таблицы..

Вещество	$\text{NH}_{3(\text{г})}$	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}_{(\text{к})}$	$\text{CO}_{2(\text{г})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
Q_f кДж/моль	46,2	333,2	393,5	285,8

5. Какое количество теплоты выделяется при образовании мочевины, если исходные объемы аммиака и углекислого газа (н.у.) равны, соответственно: 8,96 и 17,38 л. Выход в реакция считать за 100%.

ЗАДАЧА 10-3

В «Учебнике Неорганической химии по новейшим воззрениям», автор - профессор Бреславского университета В. Рихтер; издание г. С.-Петербурга, 1887 года читаем (цитата приводится в соответствии с современной грамматикой русского языка):

«Перекись марганца ... встречается в природе в виде темно-серых волокнистых масс или в почти черных ромбических призмах с металлическим блеском и называется ... бурым марганцем. При слабом накаливании перекись превращается в окись, а при сильном в закись-окись марганца, вследствие чего она часто употребляется для добывания кислорода. В самом сильном бело-калийном жаре получается закись марганца. При нагревании с соляной кислотой она /перекись марганца/ выделяет хлор. Искусственным путем перекись марганца получается прокаливанием азотнокислой закиси марганца до 150° — 160°.»

1. Назовите, как в соответствии с современной номенклатурой называются перекись марганца, закись марганца, окись марганца, закись-окись марганца и азотнокислая закись марганца.

2. Запишите формулы указанных соединений и уравнения упомянутых в приведенной цитате реакций.

3. Каково современное название минерала «бурого марганца».

4. Какие соединения марганца могут входить в состав минерала родонит?

ЗАДАЧА 10-4

46 г смеси триметиламина $((\text{CH}_3)_3\text{N})$, метилаллиламина $(\text{CH}_2=\text{CH-NH-CH}_3)$ и пропиламина $(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2)$ пропустили через трубку, наполненную раскаленным оксидом меди (II). Смесь прореагировала полностью. После пропускания продуктов реакции через избыток раствора щелочи, объем оставшегося газа составил 0,99 л (при нормальном давлении и 25°C. Какой газ и в каком

количестве образовался в результате пропускания смеси через трубку, наполненную раскаленным оксидом меди (II), и сколько грамм воды при этом образовалось?

ЗАДАЧА 10-5.

Мы привыкли к тому, что окружающие нас углеводородные полимеры (полиэтилен, полистирол, полипропилен, каучук и т.д.) не проводят электрический ток и используются для изоляции токонесущих элементов.

? 1. Приведите формулы структурных звеньев полиэтилена, полистирола, полипропилена и природного каучука.

Однако, полимеры и полимерные материалы могут выступать не только в роли изоляторов, но полупроводников и проводников. Нобелевская премия по химии за 2000 год была вручена профессорам Алану Хигеру (США), Алану Мак-Диармиду (США) и Хидеки Шикарава (Япония) за тридцатилетний цикл исследований в области электрической проводимости полимерных материалов. Попробуйте реконструировать часть химического содержания их исследования.

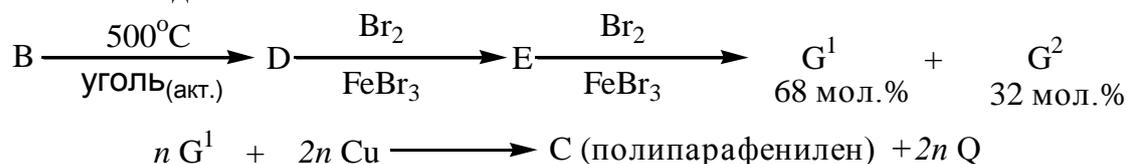
Первый токопроводящий полимер был одновременно получен в 1974 году в виде серебристых (полимер A^1 – группа ученых из США) или золотистых (A^2 – группа японских химиков) кристаллов. В обоих случаях полимер А получался каталитической полимеризацией широко используемого в органическом синтезе газа В. Полимеры A^1 и A^2 имеют одинаковый количественный состав, а именно – 92,26% углерода и 7,74% водорода (по массе).

? 2. Определите простейшую формулу полимеров A^1 , A^2 , газа В.

? 3. Определите строение газа В, предложите структурную формулу элементарного структурного звена полимеров A^1 , A^2 .

? 4. Чем можно объяснить различия во внешнем виде двух полимеров с одинаковым количественным составом.

Другой токопроводящий полимер С (полипарафенилен) тоже может быть получен исходя из газа В, но в несколько стадий:



? 5. Расшифруйте цепочку превращений, запишите структурные формулы всех упомянутых выше веществ.

Электрическая проводимость углеводородных полимеров A^1 , A^2 и полипарафенилена соответствует проводимости полупроводников, однако обработка их йодом или металлическим натрием приводит к тому, что проводимость продукта реакции возрастает и приближается к электропроводимости металлов.

? 6. Чем может объясняться электропроводность упомянутых в условии задачи полимеров.

Почему их проводимость резко возрастает при обработке натрием или йодом.

ЗАДАЧА 10-6.

Юный химик в серии опытов определял удельную поверхность активированного угля и получил величину $7200 \text{ м}^2/\text{г}$.

1. Что называют активированным углем? Как его получают?

2. Где применяется активированный уголь? Какое его свойство и почему используют? Какое изобретение известного химика Н. Д. Зелинского связано с активированным углем?

3. Почему для защиты от угарного газа используют гопкалитовый патрон? От какого количества угарного газа может защитить 50 г диоксида марганца?

4. Известно, что длина кратчайшей связи С-С в графите равна $1,42 \text{ \AA}$

($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$). Оцените максимальную поверхность 1 г графита. Проанализируйте, как полученное Вами значение соотносится с экспериментальной величиной?

Решения заданий:

ЗАДАЧА 10-1 (Архангельская)

Реакция растворения оксида алюминия начнется только после того, как все катионы алюминия перейдут в осадок гидроксида алюминия. Осадок будет растворяться с образованием комплексного аниона, который может быть записан в виде: $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ или $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, но никак не в виде AlO_2^- , который образуется только при сплавлении реактивов.



$$n(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = (158,19 \text{ мл} \cdot 0,1 \cdot 1,081 \text{ г/мл}) / 342 = 0,05 \text{ моль}$$

$$n(\text{NaOH}) \text{ по уравнению (1)} = 0,05 \cdot 3 = 0,15 \text{ моль}$$

Т.о. для осаждения 0,05 моль ионов алюминия потребуется 0,15 моль щелочи.

В анионную форму должно перейти 10%, т.е. 0,005 моль Al^{3+} или должно по уравнениям (2a) и (2б) раствориться 0,005 моль гидроксида алюминия

Далее можно решать любым из двух способов:

1 вариант решения (используя уравнение 2a)

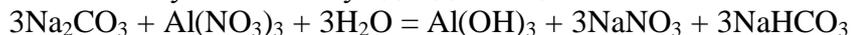
Ответ Объем раствора NaOH 182,1 мл

2 вариант решения (используя уравнение 2б)

Ответ Объем раствора NaOH 193,8 мл

При стоянии раствора щелочи на воздухе образуется гидрокарбонат или карбонат (уравнения реакций)

При приливании иакого старого раствора к нитрату алюминия идет совместный гидролиз солей, каждая из которых усиливает гидролиз другой. В любом случае (особенно при нагревании), гидролиз и по катиону и по аниону идет до конца:

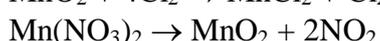


Если учесть испарение воды, особенно при нагревании, то возможно повышение концентрации раствора, вплоть до образования кристаллического $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$

ЗАДАЧА 10-3 (автор Курамшин А.И.)

1. Перекись марганца: оксид марганца (IV) MnO_2 ;
Закись марганца: оксид марганца (II) MnO ;
Окись марганца: оксид марганца (III) Mn_2O_3
Окись-закись марганца: оксид марганца (II, III) Mn_3O_4
Азотнокислая закись марганца: нитрат марганца (II) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$.

2. Уравнения упомянутых реакций:

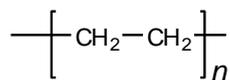


3. Название минерала – пиролюзит

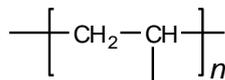
4. В состав минерала родонита входит силикат марганца (II). Формула родонита $\text{CaMn}_4[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$
Черный прожилки MnO_2

ЗАДАЧА 10-5 (Курамшин А.И.)

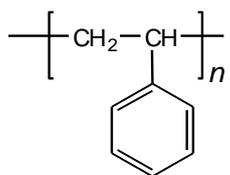
1. Структурные звенья перечисленных полимеров:



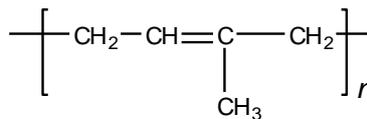
полиэтилен



полипропилен

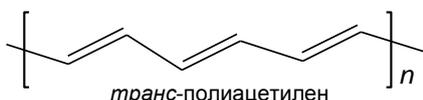


полистирол



природный каучук

2. Так как полимеры получены полимеризацией газа В, то элементный состав соединений А¹, А² и В будет одинаков: простейшая формула – СН, молекулярная формула (СН)_п.
3. Наиболее вероятно, что газ В – ацетилен, тогда предполагаемая структурная формула полимеров А¹, А² – [-СН=СН-]_п. Это полиацетилены.
4. Причина заключается в том, что А¹ и А² представляют собой изомеры, полученные в результате использования различных типов катализаторов (при проверке баллы выставляются за предположение об изомерах или об образцах полимеров с различной молярной массой). Полимеры, о которых сообщалось в обосновании к Нобелевской премии представляют собой цис-(США) и транс-(Япония) полиацетилены:

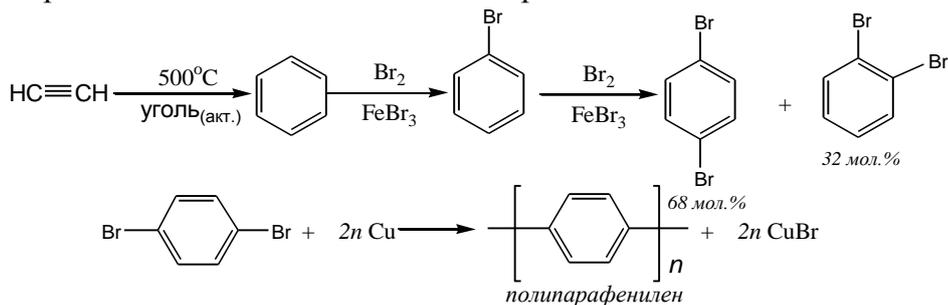


транс-полиацетилен



цис-полиацетилен

5. Подсказка содержится в самом названии полимера. Синтетическая цепочка:



6. Электропроводность данных полимеров объясняется сплошной системой сопряжения на протяженности всей полимерной цепочки. Движение электронов, отвечающих за проводимость данного полимера, происходит по системе сопряженных кратных связей. Такая проводимость называется проводимостью молекулярного провода. Обработка полиацетиленов или полипарафенилена галогеном или натрием обеспечивает образование положительного или отрицательного иона в полимере (аналогично образованию свободных электронов или «дырок» в кристалле полупроводника).

10 класс Область 1995 Теоретический тур

10.1.

1,1-дибромпропан был обработан избытком спиртового раствора едкого кали. Полученное вещество А нагрели до 600°C в присутствии древесного угля и выделили два продукта Б и В, которые вступают в реакцию бромирования как в присутствии бромида железа(III), так и на свету, причем при монобромировании соединения Б в каждом случае образуется по одному продукту, а В – по три различных монобромпроизводных. Что за вещества обозначены буквами? Запишите уравнения реакций.

10.2.

Какая масса гидроксида лития выпадет в осадок (в виде моногидрата) из раствора при 100 °С если на кусок льда массой 100 г при 0°C поместить 10 г металлического лития.

Реакция протекает в соответствии со следующим термохимическим уравнением:



Теплообмен с окружающей средой и тепловой эффект при растворении при расчетах принять равными нулю. Удельная теплота плавления воды - 330 кДж/кг; удельная теплоемкость воды - 4200 Дж/кг.град; удельная теплота парообразования воды - 2300 кДж/кг; теплоемкость гидроксида лития - 49.58 Дж/моль.град; растворимость кристаллогидрата гидроксида лития при 100 °С составляет 19.1 г.

10.3.

Смесь, состоящую из двухвалентного металла и некоторого оксида, прокалили и получили смесь двух веществ А и Б. Растворение этой смеси в избытке соляной кислоты привело к образованию соли В и газообразного вещества Г (плотность по воздуху 1.1). Газ Г на воздухе самовоспламенился и сгорел с образованием оксида и воды.

К раствору, содержащему 4.75 г соли В, прилили избыток раствора щелочи. Это привело к выпадению осадка Д. Прокаливание промытого и высушенного вещества Д привело к получению 2.00 г вещества Е. Что за вещества зашифрованы буквами? Запишите уравнения реакций и подтвердите свои предположения расчетами.

Экспериментальный тур

Задание.

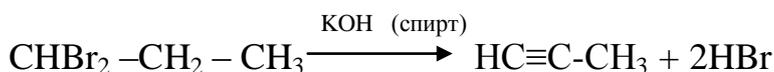
Пользуясь имеющимися реактивами, проведите определение четырех образцов минеральных удобрений из следующего набора:

1. Кальциевая селитра $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
2. Натриевая селитра NaNO_3
3. Преципитат CaHPO_4
4. Нитрофос $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{CaHPO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3$
5. Нитрофоска $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{KNO}_3$
6. Аммофоска $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{KCl}$

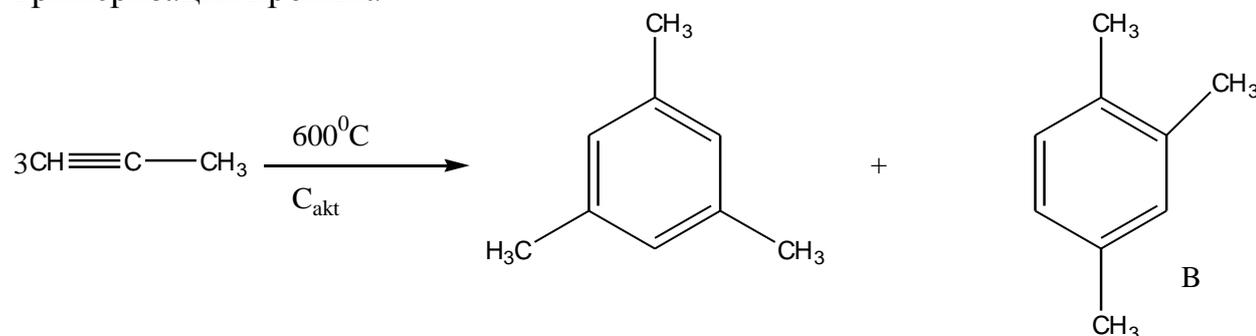
Решения задач

Задача 1

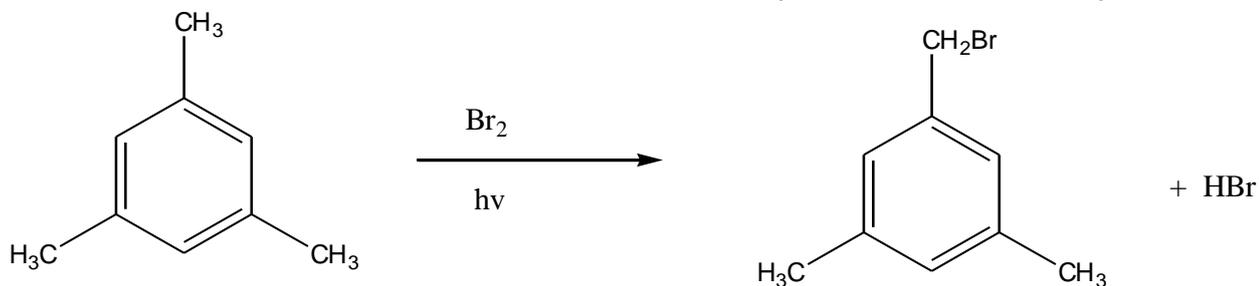
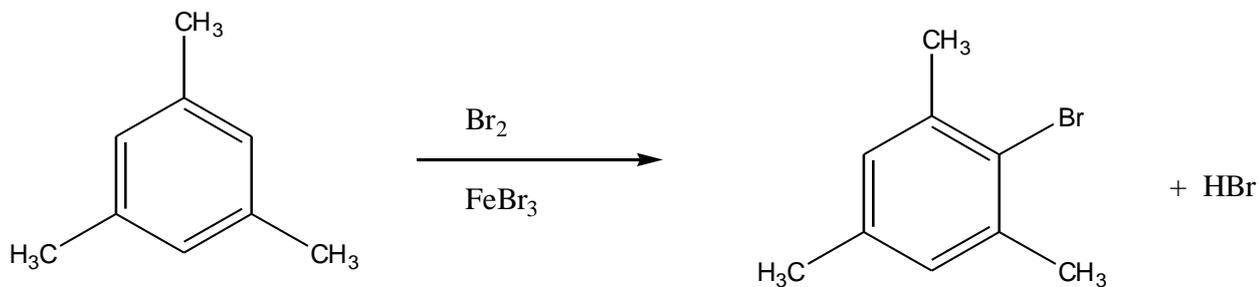
Дегидрогалогенирование



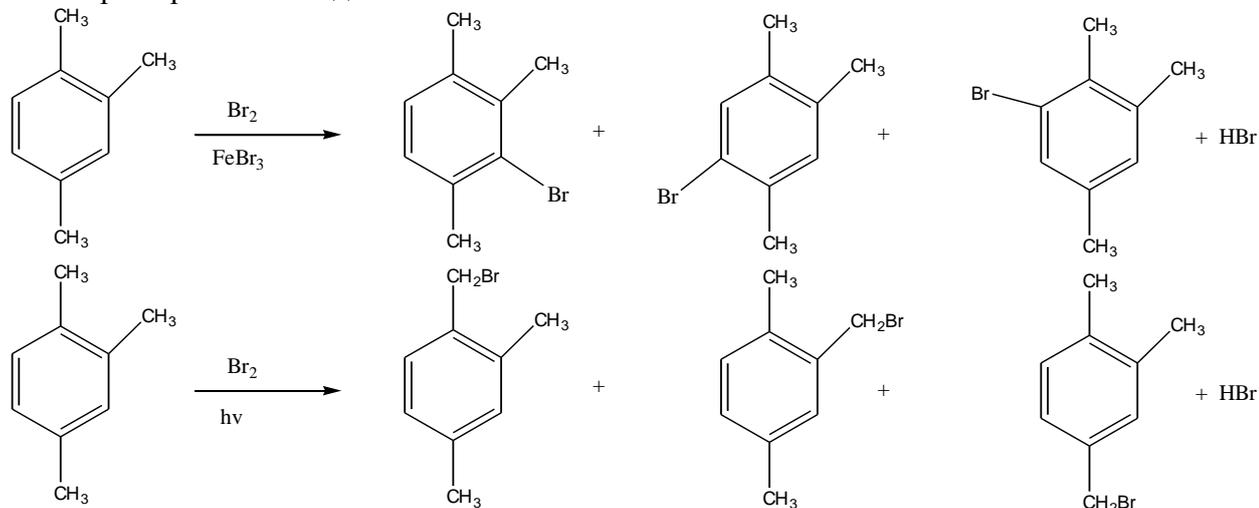
Тримеризация пропина



Монобromирование симметричного соединения Б



Монобромирование соединения В:



Авторы З.Д.Белых, П.А.Оржековский

Задача 2

Допустим, что прогеагировал весь литий. При взаимодействии 10 г лития с водой выделяется теплота (Q):

$$Q = \frac{10 \text{ г} * 398,2 \text{ кДж/моль}}{7 \text{ г/моль} * 2} = 284,42 \text{ кДж}$$

В этой реакции расходуется вода:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{10 \text{ г} * 18 \text{ г/моль}}{7 \text{ г/моль}} = 25,71 \text{ г}$$

а образуется гидроксид лития

$$m(\text{LiOH}) = \frac{10 \text{ г} * 24 \text{ г/моль}}{7 \text{ г/моль}} = 34,28 \text{ г}$$

что составляет 1,43 моль

Теплота, выделившаяся в результате реакции, будет расходоваться на

а) плавление 100 г льда при 0°C: $Q_1 = \lambda m$, где λ – удельная теплота кристаллизации;
 $Q_1 = 330 \text{ кДж/кг} * 0,1 \text{ кг} = 33 \text{ кДж}$;

б) нагревание не прореагировавшей с литием воды от 0⁰С до 100⁰С:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ г} - 25,71 \text{ г} = 74,29 \text{ г}$$

$$Q = c \cdot m \cdot \Delta T;$$

$$Q_2 = 4,2 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}) \cdot 0,743 \text{ кг} \cdot 100 \text{ К} = 31,16 \text{ кДж};$$

в) нагревание образовавшегося гидроксида лития от 0 до 100⁰С:

$$Q_3 = 49,58 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 1,43 \text{ моль} \cdot 100 \text{ К} = 7,09 \text{ кДж}$$

г) испарение воды:

$$Q_4 = Q - (Q_1 + Q_2 + Q_3) = 213,17 \text{ кДж}$$

Массу воды, которую можно выпарить за счет избыточной теплоты Q_4 , находим по формуле: $m = Q_4 / r$, где r – удельная теплота парообразования воды,

$$213,17 \text{ кДж}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\quad}{2300 \text{ кДж}/\text{кг}} = 0,0926 \text{ кг} (92,6 \text{ г})$$

$$2300 \text{ кДж}/\text{кг}$$

Масса оставшейся воды составляет лишь 74,29 г

Таким образом, расчеты показывают, что на нагревание продуктов реакции и на полное испарение воды необходимо меньше теплоты, чем выделяется в результате реакции. Следовательно, реально, когда прореагирует часть лития, воды в реакционной емкости уже не останется. Образуется смесь из гидроксида лития и непрореагировавшего лития. Моногидрат гидроксида лития не образуется.

Автор А.А.Печерий

Задача 3

Относительная молекулярная масса газа Д равна 32 (29*1,11) По условию задачи газ Г самовоспламеняется на воздухе. Повидимому, это силан SiH₄.

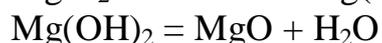
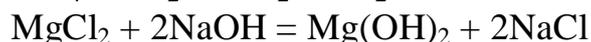
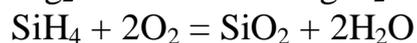
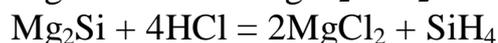
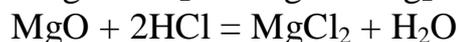
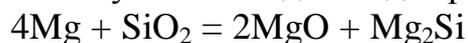
Таким образом, можно предположить, что с неким металлом прокалили оксид кремния. В результате образовался силицид этого металла и его оксид (вещества А и Б). Растворение этой смеси в кислоте, взятой в избытке, привело к выделению силана (газ Г), а также к образованию соли исходного металла MeCl₂ (вещество В). Очевидно, Д – гидроксид металла Me(OH)₂, а Е – его оксид MeO.

Обозначим относительную атомную массу металла за x . Так как количество хлорида металла равно количеству его оксида, справедливо следующее уравнение:

$$\frac{4,71}{x + 71} = \frac{2,00}{x + 16}$$

Из уравнения $x=24$. Значит, этот металл – магний.

В условии задачи идет речь о следующих превращениях:



Авторы Ф.И.Гуссейнов, П.А.Оржековский

Задачи 10-1.

Приведите примеры химических реакций между солью и кислотой, приводящих к образованию основания. Объясните суть проходящих процессов. Приведите уравнения соответствующих реакций.

Задача 10-2.

Для определения состава сплава серебра и меди навеску сплава массой 0.57 г обработали концентрированной азотной кислотой. Полученный раствор выпарили. При прокаливании сухого остатка образовалось 0.179 л газа (н.у.). Определите состав сплава.

Задача 10-3.

Раствор сульфита натрия длительно нагревали и колбе с обратным холодильником с 5 г серы. Осадок 1 отфильтровали и растворили в концентрированной серной кислоте. Через фильтрат пропустили избыток хлора, затем прибавили избыток раствора хлорида бария. Образовался осадок 2 массой 23.3 г. Напишите уравнения проходящих реакции. Предложите возможные структуры продукта присоединения серы. Вычислите, какой объем газа (н.у.) образовался при растворении осадка 1 в кислоте.

Задача 10-4.

Углеводород массой 8.4 г обесцвечивает бромную воду, присоединяет в присутствии катализатора 3.36 л водорода (н.у.). При окислении углеводорода йодным раствором марганцовокислого калия на холоду образуется соединение симметричного строения. Определить строение исходного углеводорода.

10 класс Приморский край Краевая 2001-2002

Задача 10-1.

Кислотно-основные индикаторы представляют собой органические вещества, которые меняют свой цвет в зависимости от концентрации ионов H^+ (рН среды). В общем виде можно записать, что $In_a + H_2O \leftrightarrow In_b + H_3O^+$ (1)

где In_a и In_b - соответственно кислотная и основная формы индикатора, которые окрашены различно. Считают, что цвет одной формы индикатора четко фиксируется, если ее концентрация в 10 раз превышает концентрацию другой формы. Изменение окраски происходит в области $pH = pK_{In} \pm 1$ (интервал перехода), где $pK_{In} = -lgK_{In}$, а K_{In} константа равновесия реакции (1).

1. Установите брутто-формулу индикатора фенолфталеина, если при сгорании 1.59 г его образуется 2.24 дм³ CO₂ и 0.63 см³ H₂O (н.у.), а молярная масса индикатора составляет 318 г/моль.
2. Напишите реакцию равновесия кислотной и основной формы фенолфталеина и выражение для константы этого равновесия.
3. Оцените величину K_{In} для фенолфталеина, если интервал перехода рН составляет 8.2 – 9.8.
4. Преподаватель (В.В. Загорский) перед тем как выпить чашку чая “Каркаде” решил измерить рН его заварки. С помощью рН-метра он установил, что рН = 2.7. Добавляя к заварке щелочь, он получил следующие результаты рН - цвет раствора:

2.7	ярко-красный	8.0	коричнево-зеленый
-----	--------------	-----	-------------------

5.0	красный	10.5	болотный
6.0	красно-коричневый	12.0	ярко-зеленый
7.0	коричнево-черный		

К получившемуся зеленому раствору он начал добавлять кислоту и получил такие же результаты. На основании этого он пришел к выводу, что в чае содержится вещество, являющееся индикатором. По приведенным данным оцените интервал перехода “Каркаде”. Ответ обоснуйте.

5. Что будет наблюдаться, если к заварке “Каркаде” порциями прибавлять кристаллики стиральной соды? Ответ обоснуйте.

6. Какой индикатор (метилоранж, фенолфталеин или “Каркаде”) лучше выбрать, чтобы распознать 2М растворы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{CH}_3\text{COONH}_4$? Ответ обоснуйте соответствующими реакциями.

(Примечание: интервал перехода метилоранжа 3.1 - 4.4.)

Задача 10-2.

При термическом разложении 1 моль вещества **A** и 1 моль вещества **B** (оба – неорганические бесцветные кристаллические вещества) получены следующие результаты:

1) При 200°C как **A**, так и **B** разлагаются без твердого остатка с образованием смеси газов равных объемов и одинакового количественного состава;

2) При разложении при 600°C общие объемы газовых смесей, получившихся из **A** и **B**, соотносятся не как 1:1, а как 6:7, а после приведения к н.у. объемы газовых смесей как 2:3 .

3) При разложении 1 г вещества **A** при 200°C объем образующейся газовой смеси при этой температуре составляет 1.815 л ($P = 101310 \text{ Па}$).

1. Установите формулы соединений **A** и **B**, если их молярные массы относятся как 1 : 1.25. Ответ подтвердите расчетами.

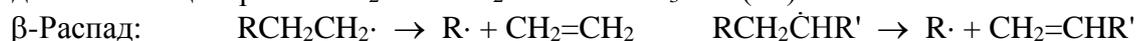
2. Напишите уравнения реакций разложения **A** и **B** при 200°C и 600°C .

Задача 10-3.

Как известно, при нагревании выше 500°C алканы подвергаются пиролизу с образованием сложной смеси продуктов. При этом происходит расщепление углерод – углеродных связей с образованием алкильных радикалов.

Для алкильных радикалов характерны два основных типа превращения: рекомбинация и диспропорционирование. При рекомбинации два радикала соединяются, образуя алкан. При диспропорционировании радикал либо отщепляет атом водорода от исходного алкана или алкана, образующегося в результате рекомбинации радикалов, либо претерпевает так называемый β -распад. При β -распаде разрывается связь между 2 и 3 атомами от радикального центра (это может быть как связь C-C, так и связь C-H), в результате чего получается алкен и новый радикал.

Эти реакции могут быть представлены нижеприведенными уравнениями



Рассмотрите пиролиз пропана, при котором первоначально образуются метильный и этильный радикалы.

1. Перечислите предполагаемые продукты пиролиза пропана в соответствии с предложенными выше механизмами (обоснуйте свой ответ).

2. Напишите уравнения радикальных реакций, приводящих к этилену из пропана (возможно несколько путей).

3. Используя данные таблицы, в которой приведены энергии связей углерод-углерод и углерод-водород, посчитайте тепловые эффекты каждой реакции из пункта 2. (Под энергией связи будем подразумевать энергию (теплоту), требующуюся для разделения 1 моль молекул на атомы или соответствующие фрагменты.)

4. Почему при повышении температуры крекинга вклад процесса рекомбинации сильно уменьшается по сравнению с процессами диспропорционирования?

Энергии связей углерод-углерод и углерод-водород (ккал/моль)

H-H	104	$\text{C}_{\text{перв}}\text{-H}$	98
$\text{C}_{\text{перв}}\text{-C}_{\text{перв}}$	88	$\text{C}_{\text{втор}}\text{-H}$	95

$C_{\text{перв}}-C_{\text{втор}}$	85	C-H (при двойной связи)	108
C-H (в метане)	104	C=C	146

Задача 10-4.

Расшифруйте цепочку превращений:

- $\underline{A} + \text{NaOH} \xrightarrow{1200^\circ\text{C}} \underline{B} + \underline{B}$
- $\underline{A} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{1200^\circ\text{C}} \underline{B} + \underline{Г}$
- $\underline{A} + \text{HCl} \rightarrow \underline{Д} + \underline{B}$
- $\underline{A} + \text{C}_{\text{графит}} \xrightarrow{t^\circ} \underline{E} + \underline{Ж}$
- $\underline{Ж} + \text{O}_2 \rightarrow \underline{Г}$
- $\underline{З} + \text{O}_2 \rightarrow \underline{A} + \underline{И}$
- $\underline{E} + \text{HCl} \rightarrow \underline{Д} + \text{H}_2$
- $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_4 + \underline{E} \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_8 + \underline{Д}$

Элемент, образующий простое вещество \underline{E} , в виде катиона входит в состав фермента карбоангидразы, который в человеческом организме обеспечивает взаимодействие \underline{B} и $\underline{Г}$.

Вещество \underline{A} применяется в красках, используется как компонент косметических и лекарственных препаратов, зубных цементов, в виде аэрозоля ядовито. Вещество $\underline{З}$ в природе встречается в виде минерала сфалерита или вюрцита.

Установите вещества $\underline{A}-\underline{И}$. Напишите уравнения реакций 1-8. Какие реакции из перечисленных используют в промышленности для получения \underline{E} ? Напишите реакцию \underline{B} и $\underline{Г}$, протекающую в организме человека.

Задача 10-5.

Ученик Вова нашел на свалке кусочек металла. Никто из его друзей не смог по внешнему виду определить, что бы это могло быть. Вовин учитель химии разрешил ему экспериментально решить эту проблему на базе оборудования химического кабинета. Вова отделил образец найденного металла, взвесил его ($m = 3.646$ г) и растворил его в 62.500 г 24%-ного раствора соляной кислоты. Исследуемый кусочек полностью растворился с выделением бесцветного газа, а масса образовавшегося раствора составила 65.846 г. К полученному раствору Вова добавил избыток 2 М раствора гидроксида натрия, выпал белый осадок. Вова аккуратно отфильтровал полученный осадок, высушил и прокалил на газовой горелке до постоянной массы ($m = 6.046$ г). Полученных данных хватило для достоверных выводов о составе образца.

- Как Вы думаете, на основе чего Вова решил, что найденный образец является металлом?
- Что нашел Вова?
- Вовин приятель Боря сделал предположение, что найденный образец мог бы быть сплавом. Но Вова аргументированно отверг это предположение. А Вы сможете?
- Приведите уравнения реакций экспериментов Вовы.
- Какой минимальный объем гидроксида натрия использовал Вова в своем эксперименте?

Задача 10-6.

Углеводород \underline{B} , получившийся из алкана \underline{A} при нагревании в присутствии платины, реагирует с азотной кислотой с образованием тринитропроизводного \underline{B} , содержащего 18.5 % азота по массе. При кипячении вещества \underline{B} с подкисленным раствором перманганата калия образуется соединение $\underline{Д}$, содержащее в своем составе такое же количество атомов углерода, как \underline{B} .

Установите строение и назовите соединения $\underline{A}-\underline{Д}$.

Напишите уравнения упомянутых реакций.

Решения:

10 класс

Задача 10-1.

- Определим формулу фенолфталеина по данным его сгорания.
 $\nu(\text{CO}_2) = 2.24/22.4 = 0.1$ моль. $\nu(\text{H}_2\text{O}) = V \cdot \rho / M = 0.63 \cdot 1/18 = 0.035$ моль (считая, что вода при этих условиях - жидкость и не растворяет CO_2).

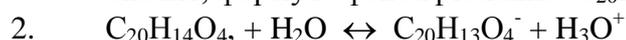
Следует определить, есть ли кислород в составе фенолфталеина:

$m(\text{C}) + m(\text{H}) = \nu(\text{C}) \cdot A(\text{CO}_2) + 2\nu(\text{H}_2\text{O}) \cdot A(\text{H}) = 0.1 \cdot 12 + 0.07 \cdot 1 = 1.27$ г, что меньше массы взятого фенолфталеина.

Тогда, $m(\text{O}) = 1.59 - 1.27 = 0.32$ г. $\nu(\text{O}) = 0.32/16 = 0.02$ моль.

$\nu(\text{C}) : \nu(\text{H}) : \nu(\text{O}) = 0.1 : 0.07 : 0.02$, т.е. простейшая формула вещества $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2$, а брутто формула - $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2)_n$. $n = 318/(12 \cdot 10 + 7 + 16 \cdot 2) = 2$.

Значит, формула фенолфталеина: $C_{20}H_{14}O_4$. (3 балла)



$K = [C_{20}H_{13}O_4^-] \cdot [H_3O^+] / [C_{20}H_{14}O_4]$ (вода как растворитель не входит в выражение для константы). (1 балл)

3. Значение $K_{In} = 10^{-8.2} \div 10^{-9.8}$, а если быть более точным то $K_{In} = 10^{-9.3}$. (1 балл)

4. Интервал перехода для “Каркаде” находится в области pH $6 \div 8$, т.к. согласно условию, в области перехода происходит наложение окраски кислотной и основной формы индикатора. Красный и зеленый – дополнительные цвета и при наложении дадут либо бесцветную, либо черную окраску. (1 балл)

5. Сначала, при добавлении малой порции соды будет наблюдаться выделение газа, т.к. среда достаточно кислая (pH = 2.7), затем при добавлении следующих порций цвет будет последовательно переходить из красного через черный в зеленый. Это связано с гидролизом соды: $Na_2CO_3 + H_2O \leftrightarrow NaHCO_3 + NaOH$ (1 балл)

6. Обе соли подвергаются гидролизу:



При гидролизе ацетата аммония одновременно образуются слабая кислота и слабое основание, поэтому pH этого раствора будет ≈ 7 . (1 балл)



При гидролизе сульфата аммония образуется слабое основание и сильная кислота, поэтому pH раствор < 7 (если точно, то pH = 4.3). (1 балл)

Предпочтительными являются “Каркаде” и метилоранж. “Каркаде” в этих растворах будет иметь окраску: коричнево-черный и ярко-красный, соответственно; метилоранж – желтый и оранжевый, соответственно. Фенолфталеин будет бесцветным в обоих случаях. (1 балл)

Задача 10-2.

Анализ результатов позволяет сделать следующие заключения:

1. Т.к. при приведении к нормальным условиям объем газовых смесей изменяется (по-видимому, уменьшается), то, вероятно, один из образующихся продуктов – вода. (За вывод о содержании в продуктах реакции воды: 1 балл)

2. Один из образующихся при 200°C продуктов термически неустойчив и разлагается при 600°C.

3. Вещества **A** и **B**, вероятно, не кристаллогидраты, и являются солями аммония, т.к. при их разложении не образуется твердый остаток.

(За вывод о том, что искомые соединения – соли аммония: 1 балл)

4. Определим количество газа, образовавшегося при разложении 1 г **A** при 200°C из уравнения $PV = \nu RT$: $\nu(\text{газа}) = 1.013 \cdot 10^5 \cdot 1.815 \cdot 10^{-3} / (8.31 \cdot 473) = 0.0468$ моль.

(За использование уравнения Менделеева-Клапейрона или за пересчет к н.у.: 1 балл)

Пусть при разложении 1 моль вещества **A** получается m моль газообразных продуктов ($m > 1$), тогда $\nu(\mathbf{A}) = \nu(\text{газа})/m$, $M(\mathbf{A}) = 1/0.0468 \cdot m = 21.367 \cdot m$ г/моль.

Определим возможную молярную массу вещества **A** подбором m . Учтем, что один из продуктов разложения вода.

$m = 2 \Rightarrow M(\mathbf{A}) = 42.73$ г/моль. Молярная масса второго газа:

$42.73 - 18 = 24.73$ г/моль. Нетрудно убедиться, что такого газа нет.

$m = 3 \Rightarrow M(\mathbf{A}) = 64.10$ г/моль, здесь возможны два варианта состава газовой смеси: а) 2 моль газа и 1 моль воды, и б) наоборот, 2 моль воды и 1 моль газа.

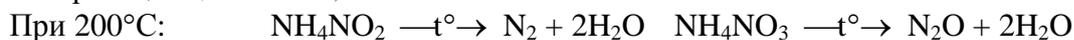
а) $M = (64.1 - 18)/2 = 23.05$ г/моль. Такого газа нет.

б) $M = 64.1 - 2 \cdot 18 = 28.1$ г/моль. Газы с такой молярной массой – N_2 , CO, C_2H_4 , B_2H_6 . Из перечисленных газов подходит N_2 . Тогда, вещество **A** – нитрит аммония (NH_4NO_2). (3 балла)

5. Молярная масса вещества **B**: $M(\mathbf{B}) = 1.25 \cdot 64.1 = 80.1$ г/моль, т.е. его молярная масса больше на 16 г/моль, что соответствует 1 атому кислорода. Поэтому вещество **B** – нитрат аммония (NH_4NO_3).

(1 балл)

Уравнения реакций: ($3 \times 1 = 3$ балла)



Задача 10-3.

1. Рассмотрим реакции метильного радикала. Он способен оторвать атом водорода от любого алкана, присутствующего в реакционной смеси. Наиболее вероятно, что источником атома водорода станет пропан, так как его концентрация будет выше концентрации любого из алканов (которые получаются в ходе реакций, описанных ниже). В результате получается метан и радикалы пропила или изопропила. Другая возможная реакция метильного радикала – рекомбинация с другими радикалами, например $\text{H}\cdot$, $\text{CH}_3\cdot$, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$, и $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$. Продуктами такой реакции станут алканы – метан, этан, пропан, бутан и изобутан.

Для этильного радикала характерны все те же реакции, что и для метильного, однако в дополнение к ним существует еще один путь превращения – β -распад (см. схему реакции в условии задачи). В результате получается этилен и атом водорода. При рекомбинации этильного радикала с другими могут получаться этан, пропан, бутан, пентан и изопентан.

При рекомбинации пропильного и изопропильного радикалов, присутствующих в смеси, с другими радикалами могут получаться пропан, бутан, изобутан, пентан, изопентан, 2,3-диметилбутан, 2-метилпентан и гексан.

При β -распаде пропильного радикала получается метильный радикал и этилен, при β -распаде изопропильного радикала образуется пропилен и атомарный водород.

Стоит упомянуть о возможности рекомбинации двух атомов водорода, в результате чего получается молекула H_2 .

В итоге, после охлаждения реакционной смеси, в ней будут присутствовать:

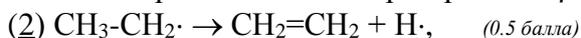
молекулярный водород, метан, этан, пропан, бутан, изобутан, пентан, изопентан, 2,3-диметилбутан, 2-метилпентан, гексан, этилен, пропилен (14x0.25 = 3.5 балла)
и следовые количества алканов выше C_6 . (0.5 балла)

2. Начальной реакцией, протекающей при пиролизе пропана, является его распад на метильный и этильный радикалы:

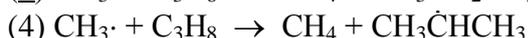
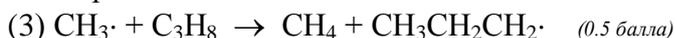


Далее можно написать две основные последовательности реакций, приводящих к этилену:

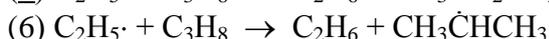
а) Этильный радикал может претерпевать β -распад:



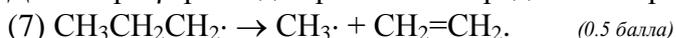
б) Метильный радикал отрывает водород от молекулы пропана, образуя пропильный или изопропильный радикалы:



В аналогичные реакции может вступать и этильный радикал:



Далее при β -распаде пропильного радикала образуется этилен и метильный радикал:



Реакции 4 и 6, приводящие к образованию изопропильного радикала, не являются промежуточными в получении этилена (поэтому эти реакции не оцениваются).

3. Тепловой эффект реакции (1) равен энергии связи $\text{C}_{\text{перв}}\text{-C}_{\text{перв}}$, взятой с обратным знаком, что, согласно таблице, составляет -85 ккал/моль. (0.5 балла)

Тепловой эффект реакции (2) можно подсчитать по закону Гесса: “разложим” этильный радикал на атомы водорода и углерода, а затем из четырех атомов водорода и двух атомов углерода “соберем” этилен (эти два процесса в сумме эквивалентны рассматриваемой реакции): $\text{C}_2\text{H}_5\cdot \rightarrow 2\text{C} + 5\text{H}$, $2\text{C} + 4\text{H} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2$

Тепловые эффекты процессов “разложения” и “сборки” равны соответственно: $-\text{E}(\text{C}_{\text{перв}}\text{-C}_{\text{перв}}) - 5\text{E}(\text{C}_{\text{перв}}\text{-H}) = -578 \text{ ккал/моль}$,

$$\text{E}(\text{C}=\text{C}) + 4\text{E}(\text{C}-\text{H}_{\text{в этилене}}) = 578 \text{ ккал/моль.}$$

Значит, тепловой эффект реакции (2) равен 0. (0.5 балла)

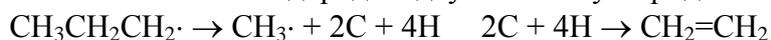
Тепловой эффект реакции (3) равен разности энергий связи $\text{C}-\text{H}$ в метане и связи $\text{C}_{\text{перв}}\text{-H}$, что составляет 6 ккал/моль. (0.5 балла)

Аналогично, тепловой эффект реакции (4) является разностью между энергиями связи $\text{C}-\text{H}$ в метане и связи $\text{C}_{\text{втор}}\text{-H}$, что составляет 9 ккал/моль.

Тепловой эффект реакции (5) равен 0, так как в процессе реакции одна связь $C_{\text{перв}}-H$ разрывается, а другая образуется. (0.5 балла)

Тепловой эффект реакции (6) по аналогии с реакциями (3) и (4) равен разности между энергиями связей $C_{\text{перв}}-H$ и $C_{\text{втор}}-H$, что составляет 3 ккал/моль.

Тепловой эффект реакции (7) можно также посчитать, используя закон Гесса: “разложим” пропильный радикал на 4 атома водорода, два атома углерода и один метильный радикал, а потом “соберем” из 4-х атомов водорода и двух атомов углерода этилен:



Тепловые эффекты процессов “разложения” и “сборки” равны соответственно:

$-2E(C_{\text{перв}}-C_{\text{перв}})-2E(C_{\text{перв}}-H)-2E(C_{\text{втор}}-H) = -556$ ккал/моль и 578 ккал/моль (см. ранее). Отсюда тепловой эффект реакции (7) равен 22 ккал/моль. (0.5 балла)

4. Поскольку процесс рекомбинации является сильно экзотермическим, а процесс диспропорционирования либо не сопровождается выделением энергии, либо лишь слабо экзотермичен, то при высоких температурах предпочтительным является диспропорционирование.

(1 балл)

Задача 10-4.

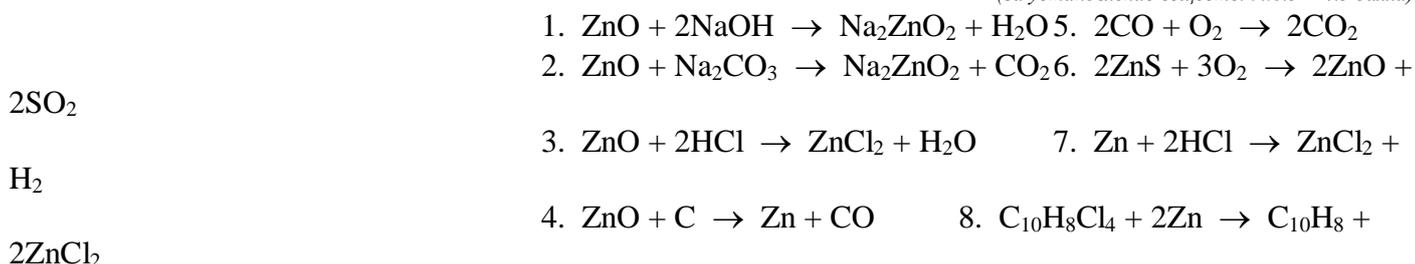
Подсказками являются названия минералов и фермента: **Е** – цинк.

Для тех, кому эти названия ничего не сказали, выбрать цинк можно по реакциям. Из реакций 1, 2 и 3, следует, что речь идет об амфотерном оксиде или гидроксиде. Из реакции 4, ясно, что **А** – амфотерный оксид, в случае гидроксида образовывались бы три вещества. Это не оксид меди (не вступает в реакцию 2). Оксиды бериллия или алюминия также не подходят, поскольку в промышленности эти металлы получают электролитическим методом и при взаимодействии с углем они дают соединения – карбиды. Железо также не подходит по применению вещества **А** и так как основные минералы железа – железняки, пирит. Остается цинк.

(За обоснование: 0.5 балла)

А – ZnO, **Б** – Na_2ZnO_2 , **В** – H_2O , **Г** – CO_2 , **Д** – $ZnCl_2$, **Е** – Zn, **Ж** – CO, **З** – ZnS , **И** – SO_2 .

(За установление веществ: $9 \times 0.5 = 4.5$ балла)



(За уравнения реакций: $8 \times 0.5 = 4$ балла)

В промышленности для получения цинка используют реакции 6 и 4.

(0.5 балла)

Фермент карбоангидраза, как подсказывает само название, служит в организме для связывания углекислого газа: $CO_2 + H_2O \rightarrow HCO_3^- + H^+$ (или H_2CO_3) (0.5 балла)

Задача 10-5.

1. Образец, найденный Вовой, мог быть серебристо-белого цвета (желтые медь и золото вряд ли смогли бы раствориться в соляной кислоте). В конце концов, он мог бы померить тестером электросопротивление. (1 балл)

2. Растворение металла в соляной кислоте сопровождается выделением водорода: $M + xHCl \rightarrow MCl_x + \frac{x}{2}H_2 \uparrow$ Из результатов взвешиваний мы можем определить массу водорода:

$$m(H_2) = 3.646 + 62.500 - 65.846 = 0.300 \text{ (г)}$$

Количество выделившегося водорода составило: $0.300/2 = 0.150$ моль. Тогда количество металла составляет $0.150/(x/2) = 0.300/x$ моль. Атомная масса металла равна:

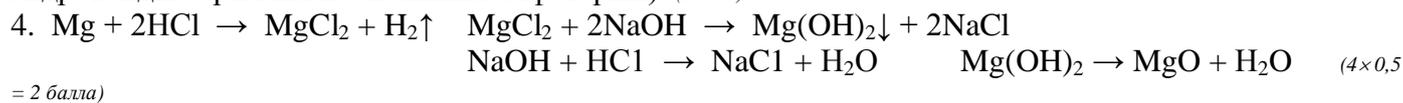
$3.646/(0.300/x) = 12.153x$ г/моль, что может соответствовать магнию ($x=2$, $A = 24.306$ г/моль) или близко к значению для титана ($x=4$, $A = 48.612$ г/моль). Но титан, растворяясь в соляной кислоте, образует $Ti(III)$, а, значит, водорода выделилось бы меньше.

Из этого количества металлического магния (0.150 моль) должно было бы образоваться 0.150 моль оксида магния (6.046 г), что хорошо согласуется с результатами эксперимента Вовы.

(5 баллов)

3. Так как расчеты атомной массы по выделению водорода и оксиду хорошо согласуются между собой, то Вова был прав. Если бы образец содержал два или более металлов (сплав), то один из

металлов должен был бы иметь $M/x < 12$. Такими металлами могли бы быть только Li, Be, Al, но их соли не осаждаются количественно щелочью (гидроксид лития достаточно хорошо растворим, а гидроксиды бериллия и алюминия амфотерны). (1 балл)



5. Гидроксид натрия расходуется на нейтрализацию избытка соляной кислоты и на взаимодействие с хлоридом магния. Но общее количество щелочи соответствует количеству исходной соляной кислоты. Тогда:

$$v(\text{NaOH}) = v(\text{HCl}) = 62.500 \cdot 0.24 / 36.5 = 0.41 \text{ моль. Объем раствора NaOH составляет } 0.41 \cdot 1000 / 2 = 205 \text{ мл.} \quad (1 \text{ балл})$$

Задача 10-6.

Так как $\omega(\text{N}) = 3 \cdot 14 / M$, то молярная масса С: $M = 3 \cdot 14 / \omega = 3 \cdot 14 / 0.185 = 227 \text{ г/моль}$. Запишем формулу С как $\text{C}_n\text{H}_m(\text{NO}_2)_3$ или $\text{C}_n\text{H}_m\text{N}_3\text{O}_6$.

$$\text{Тогда } M(\text{C}_n\text{H}_m) = 227 - 3 \cdot 14 - 6 \cdot 16 = 89 \text{ г/моль.}$$

Методом перебора можно доказать, что химический смысл имеют только следующие значения: $n = 7$, $m = 5$.

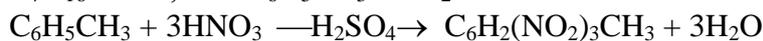
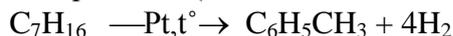
Очевидно, что соединения Б-Д содержат бензольный цикл. (За расчет: 2 балла)

Поэтому: Б – толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, С – 2,4,6-тринитротолуол $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{CH}_3$, Д – бензойная кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. (3 соединения $\times 1 \text{ балл} = 3 \text{ балла}$)

Алкан А – C_7H_{16} . (1 балл)

Этой формуле и условию задачи соответствуют гептан, 2-метилгексан и 3-метилгексан. (За указание изомеров: 1 балл)

Уравнения реакций (должны быть записаны через структурные формулы):

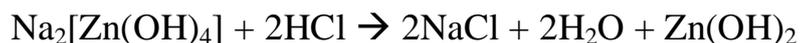


Краевая олимпиада 1996-1997 год (решения)

10 класс

Задачи 10-1.

Выделение основания при взаимодействии соли с кислотой возможно в том случае, если в состав соли входит анион, образованный из амфотерного основания при его взаимодействии с избытком сильного основания:



Образование основания возможно при взаимодействии с кислотами солей типа амидов: $\text{NaNH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{NH}_3$ $\text{NaNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{NaOH}$

В последней реакции при взаимодействии амида с водой (слабой кислотой) происходит образование сильного основания

Аналогичные реакции возможны и для солей органических аминов



Задача 10-2.



После упаривания раствора осталась смесь нитратов серебра и меди, при прокаливании которой происходит выделение оксида азота и кислорода:



Приняв количество вещества серебра за x , а меди – за y , можно составить следующую систему уравнений

$$\begin{cases} 108x + 63,55y = 0,57 \\ (1,5x + 2,5y) \cdot 22,4 = 0,179 \end{cases}$$

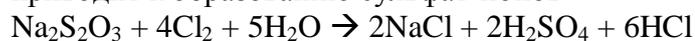
Решая эту систему имеем $x = 0,00526$ моль

Тогда $m(\text{Ag}) = 0,567$ г $m(\text{Cu}) = 0,003$ г

Задача 10-3.

При кипячении раствора сульфита с серой образуется тиосульфат $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

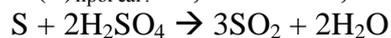
В осадке 1 может находиться только S, не вступившая в реакцию. Окисление тиосульфата хлором приводит к образованию сульфат-ионов



$n(\text{BaSO}_4) = 23,3/233 = 0,1$ моль $v(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль $v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,05$ моль

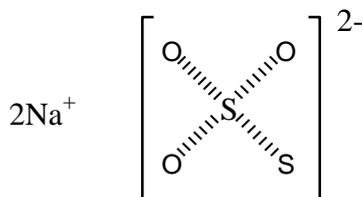
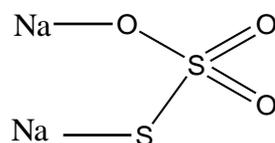
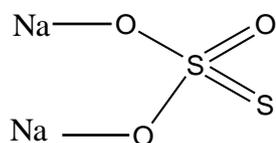
Количество S, присоединившейся к сульфиту $v(\text{S}) = 0,05$ моль

$m(\text{S})_{\text{прогеар.}} = 0,05 \cdot 32 = 1,6$ г $m(\text{S})_{\text{в осадке}} = 5 - 1,6 = 3,4$ г



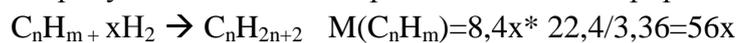
$V(\text{SO}_2) = 3,4 \cdot 3 \cdot 22,4/32 = 7,14$ л (н.у.)

Возможны две графические формулы тиосульфата натрия. На самом деле вещество имеет ионный характер связи, поэтому более правильно изображать отдельно структурные формулы катионов и анионов (кратность связи S-O – полуторная)

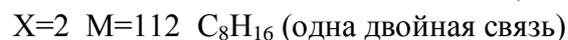


Задача 10-4.

В присутствии катализатора идет полное гидрирование углеводорода



Варьируя x , получаем $x=1$ $M=56$ C_4H_8 (одна двойная связь)



При $x \geq 2$ получаются соединения, имеющие в своем составе только 1 двойную связь. Эти соединения не могут присоединять более одной молекулы водорода. Таким образом, химический смысл имеет только формула C_4H_8 . Условию симметричного продукта окисления удовлетворяет цис и транс-бутены-2

