

2. УКАЗАНИЯ К РЕШЕНИЮ

2.1. Отборочный (районный) тур

10 класс

1. Исходные вещества заданы, но поскольку в условии задачи указано, что *синтез может проводиться в одну или несколько стадий*, далее можно использовать и уже синтезированные вещества. А способы превращений возможны любые (например, электролиз).

2. Вспомните тему: «Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье». И рассчитайте тепловой эффект рассматриваемой в задаче реакции.

3. Какой газ выделяется при действии на металл бромоводорода и хлороводорода, Вы должны хорошо знать. А дальше Вы, зная объем выделившегося газа, легко можете рассчитать его количество и перейти к анализу соотношения массы металла, вступившего в реакцию, и объема выделившегося газа. Подумайте над такими вопросами:

1) Сколько молей одновалентного металла требуется для получения такого объема газа? Какова в таком случае молярная масса этого металла? Существует ли такой металл?

2) и 3) – найдите ответы на аналогичные вопросы для двух- и трехвалентных металлов.

Таким образом Вы определите один металл. Со вторым проще – тот факт, что при прокаливании нитрата образуются только газообразные продукты достаточно однозначно указывает на второй компонент сплава.

4. Обращаем Ваше внимание, что перекись водорода в щелочной среде проявляет отчетливо выраженные окислительные свойства. Окрашивание

раствора при добавлении иодида калия происходит, вероятно, из-за образования иода, а реакцию последнего с тиосульфатом натрия просто надо знать (на олимпиадах по химии эту реакцию обыгрывают очень часто).

5. Задача по большей части математическая, требует внимания в расчетах. Вы должны учесть как количество атомов водорода каждого типа, так и константы скоростей реакций замещения; т.е., если количество атомов водорода данного типа n , а константа скорости k , то вероятность замещения одного из данных атомов водорода пропорциональна их произведению, $n \cdot k \dots$

6. Зная плотность паров углеводорода и рассчитав молярный объем газа при данных условиях, Вы легко найдете молярную массу вещества.

7-1. Голубой раствор, при добавлении к которому основания образуется синий студенистый осадок – эти данные достаточны для определения катиона. Выпадение осадка при добавлении раствора хлорида бария – явное указание на анион.

7-2. Кроваво-красное окрашивание раствора при добавлении роданида (тиоцианата) калия – указание на катион. Образование бурого газа при взаимодействии исходного вещества с медью в присутствии концентрированной серной кислоты – указание на анион.

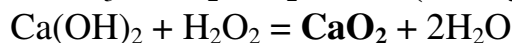
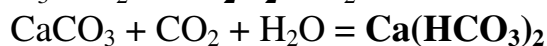
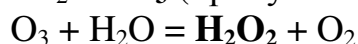
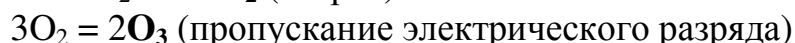
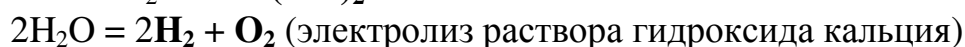
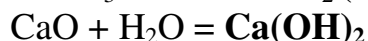
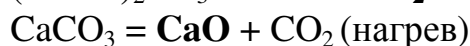
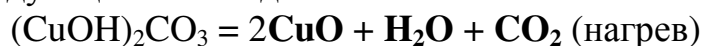
3. Решения задач

3.1. Районный (отборочный) этап

10 класс.

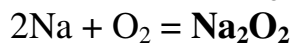
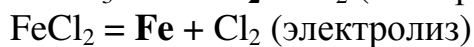
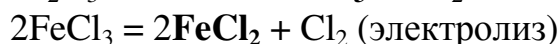
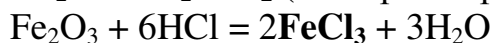
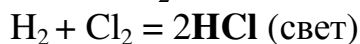
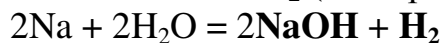
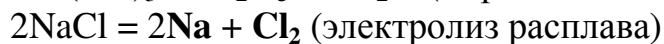
1. Темы: «Тривиальные названия химических соединений», «Свойства неорганических веществ»

1-1. Ниже приведен возможный вариант решения. Для проведения превращений использованы указанные вещества, а также продукты последующих взаимодействий.



И так далее

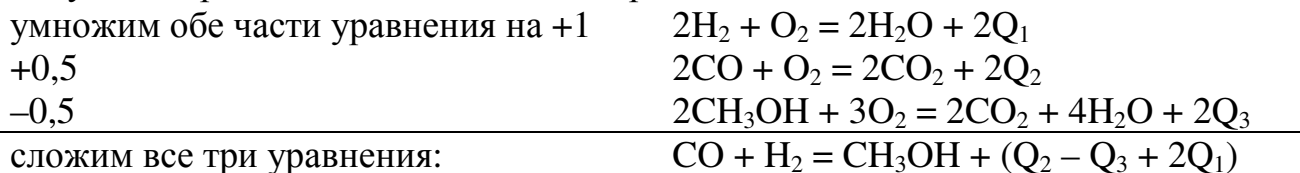
1-2. Ниже приведен возможный вариант решения. Для проведения превращений использованы указанные вещества, а также продукты последующих взаимодействий



И так далее

2. Темы: «Тепловые эффекты химических реакций», «Смещение химического равновесия»

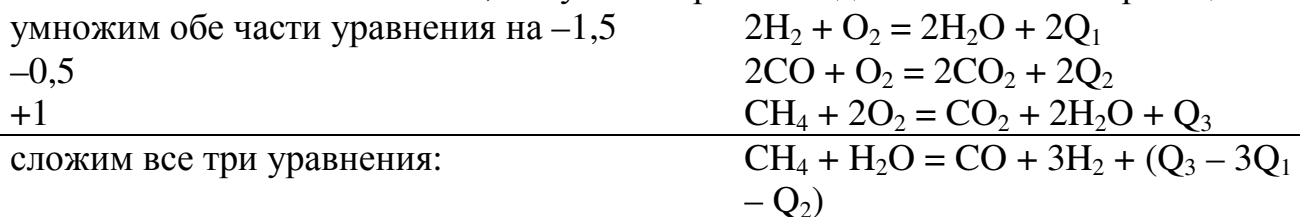
2-1. Синтез газ – это смесь оксида углерода(II) и водорода. Комбинируя термохимические уравнения сгорания водорода, угарного газа и метанола так, чтобы получилась реакция синтеза CH_3OH , мы, в соответствии с законом Гесса, получим выражение для теплоты этой реакции:



$Q_2 - Q_3 + 2Q_1 = 693 > 0$, экзотермический процесс

Согласно принципу Ле-Шателье, охлаждение реакционной смеси в случае экзотермического процесса приводит к смещению положения равновесия в сторону продуктов, т.е. способствует получению метанола.

2-2. Синтез газ – это смесь оксида углерода(II) и водорода. Комбинируя термохимические уравнения сгорания водорода, угарного газа и метана так, чтобы получилась реакция конверсии метана водяным паром, мы, в соответствии с законом Гесса, получим выражение для теплоты этой реакции:



$Q_3 - 3 \cdot Q_1 - Q_2 = -262 < 0$, эндотермический процесс

Согласно принципу Ле-Шателье, охлаждение реакционной смеси в случае эндотермического процесса приводит к смещению положения равновесия в сторону исходных веществ, т.е. метана и водяного пара.

3. Темы: «Расчеты по уравнениям химических реакций», «Термическое разложение нитратов», «Относительная плотность газа», «Средняя молярная масса газовой смеси»

3-1. В водном растворе бромоводорода растворилось $5 \cdot 0,0434 = 0,217$ г металла. Для металла валентности n количество выделяющегося водорода соотносится с молярной массой металла M следующим образом:

$M/n - 0,5$ моль водорода – 11,2 л водорода (н.у.)

Тогда можно составить пропорцию:

$M/n - 11,2$ л

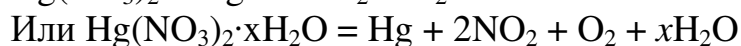
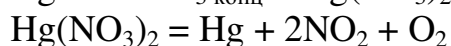
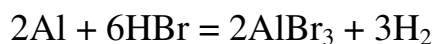
0,217 г – 0,27 л

Тогда $M/n = 11,2 \cdot 0,217 / 0,27 = 9,00$ г/моль

При $n = 3$ получаем, что один из металлов – **алюминий**.

Второй металл обработали азотной кислотой – при этом, очевидно, получили нитрат, сухой остаток прокалили, получив при этом только газообразные продукты. Данному условию удовлетворяет только ртуть. Следовательно, **сплав содержал алюминий (4,34 масс.%) и ртуть (95,66 масс.%)**. Такой сплав называется **амальгама алюминия**.

Уравнения реакций:



Для выбора между двумя последними вариантами воспользуемся информацией об относительной плотности газообразных продуктов.

Средняя молярная масса газообразных продуктов составит:

$$M_{\text{ср}} = 3,425 \cdot 20 = 68,5 \text{ г/моль}$$

$$\text{Для безводной соли } M_{\text{ср}} = (200,6 + 2 \cdot 46 + 32)/4 = 81,15 \text{ г/моль}$$

Следовательно, при выпаривании раствора образовался кристаллогидрат $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Определим его состав:

$$M_{\text{ср}} = (200,6 + 2 \cdot 46 + 32 + 18x)/(4 + x) = 68,5 \text{ г/моль,}$$

Откуда $x = 1$. В реакциях участвовал кристаллогидрат $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

3-2. В водном растворе хлороводорода растворилось $10,0 \cdot 0,0671 = 0,671$ г металла. Для металла валентности n количество выделяющегося водорода соотносится с молярной массой металла M следующим образом:

$$M/n - 0,5 \text{ моль водорода} - 11,2 \text{ л водорода (н.у.)}$$

Тогда можно составить пропорцию:

$$M/n - 11,2 \text{ л}$$

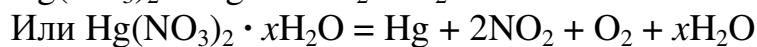
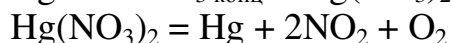
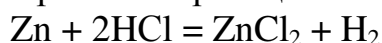
$$0,671 \text{ г} - 0,23 \text{ л}$$

$$\text{Тогда } M/n = 11,2 \cdot 0,671/0,23 = 32,67 \text{ г/моль}$$

При $n = 2$ получаем, что один из металлов – **цинк**

Второй металл обработали азотной кислотой – при этом, очевидно, получили нитрат, сухой остаток прокалили, получив при этом только газообразные продукты. Данному условию удовлетворяет только ртуть. Следовательно, **сплав содержал цинк(6,71 масс.%) и ртуть (93,29 масс.%)**. Такой сплав называется **амальгама цинка**.

Уравнения реакций:



Для выбора между двумя последними вариантами воспользуемся информацией об относительной плотности газообразных продуктов.

Средняя молярная масса газообразных продуктов составит:

$$M_{\text{ср}} = 3,425 \cdot 20 = 68,5 \text{ г/моль}$$

$$\text{Для безводной соли } M_{\text{ср}} = (200,6 + 2 \cdot 46 + 32)/4 = 81,15 \text{ г/моль}$$

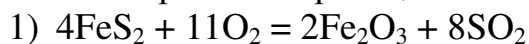
Следовательно, при выпаривании раствора образовался кристаллогидрат $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Определим его состав:

$$M_{\text{ср}} = (200,6 + 2 \cdot 46 + 32 + 18x)/(4 + x) = 68,5 \text{ г/моль,}$$

Откуда $x = 1$. В реакциях участвовал кристаллогидрат $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

4. Темы: «Свойства неорганических веществ», «Расчеты по уравнениям химических реакций»

4-1. Уравнения реакций.



- 2) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{H}_2 + \text{FeCl}_2$
- 4) $2\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HCl} = 2\text{FeCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 5) $\text{FeCl}_3 + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4\text{Cl}$
- 6) $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} = 3\text{H}_2\text{O} + \text{FeCl}_3$
- 7) $2\text{FeCl}_3 + 6\text{KI} = 2\text{FeI}_2 + \text{I}_2\downarrow + 6\text{KCl}$
- 8) $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$

Расчеты по формулам и уравнения реакций.

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \cdot 0,05 = 0,005 \text{ моль}$$

Из уравнения реакции №8 $n(\text{I}_2) = 0,0025 \text{ моль}$

Из уравнения реакции №7 $n(\text{FeCl}_3) = 0,005 \text{ моль}$



$$m(\text{FeS}_2) = 0,005 \cdot 120 = 0,6 \text{ г}$$

$$m(\text{пустой породы}) = 0,5 \text{ г}; \quad \omega\%(\text{пустой породы}) = 0,5 \cdot 100\% / 1,1 = 45,4\%$$

Ответ. 45,4%

4-2. Уравнения реакций.

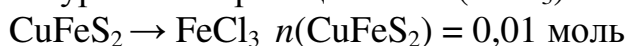
- 1) $4\text{CuFeS}_2 + 13\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{CuO} + 8\text{SO}_2$
- 2) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{H}_2 + \text{FeCl}_2$
- 5) $2\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HCl} = 2\text{FeCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 6) $\text{FeCl}_3 + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4\text{Cl}$
- 7) $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} = 3\text{H}_2\text{O} + \text{FeCl}_3$
- 8) $2\text{FeCl}_3 + 6\text{KI} = 2\text{FeI}_2 + \text{I}_2\downarrow + 6\text{KCl}$
- 9) $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$

Расчеты по формулам и уравнения реакций.

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,2 \cdot 0,05 = 0,01 \text{ моль}$$

Из уравнения реакции №8 $n(\text{I}_2) = 0,005 \text{ моль}$

Из уравнения реакции №7 $n(\text{FeCl}_3) = 0,01 \text{ моль}$



$$m(\text{CuFeS}_2) = 0,01 \cdot 183,5 = 1,835 \text{ г}$$

$$m(\text{пустой породы}) = 0,665 \text{ г}; \quad \omega\%(\text{пустой породы}) = 0,665 \cdot 100\% / 2,5 = 26,6\%$$

Ответ. 26,6%

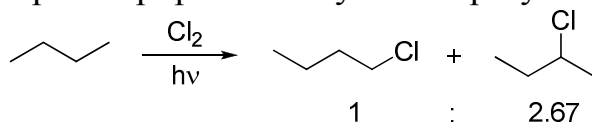
5. Темы: «Алканы», «Скорость химической реакции»

5-1. Как известно, такое соотношение продуктов характерно для моногалогенирования.

В молекуле бутана имеются 6 атомов водорода при первичном и 4 атома водорода при вторичном атоме углерода, то есть, доли атомов водорода при первичных и вторичных атомах углерода равны:

$$w_1 = 6/(6 + 4) = 0,6 \text{ и } w_2 = 4/(6 + 4) = 0,4$$

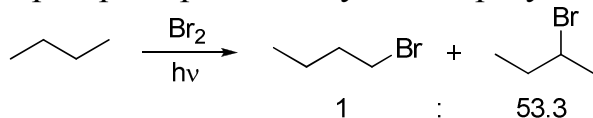
При хлорировании бутана образуются 1-хлорбутан и 2-хлорбутан:



Соотношение продуктов, 2-хлорбутана и 1-хлорбутана, определяется соотношением

$$(k_2 \cdot w_2) : (k_1 \cdot w_1) = (4 \cdot 0,4) : (1 \cdot 0,6) = 2,67.$$

При бромировании бутана образуются 1-бромбутан и 2-бромбутан:

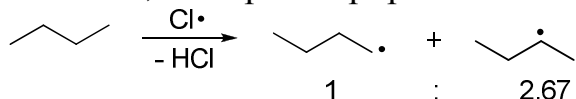


Соотношение продуктов, 2-бромбутана и 1-бромбутана, определяется соотношением

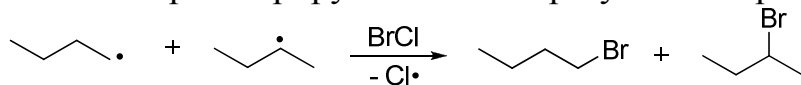
$$(k_2 \cdot w_2) : (k_1 \cdot w_1) = (80 \cdot 0,4) : (1 \cdot 0,6) = 53,3$$

При действии на бутан эквимольной смеси хлора и брома на свету можно ожидать образование интергалогенида BrCl, который в данном случае и будет являться галогенирующим агентом. На свету происходит его распад на радикалы: $\text{BrCl} \rightarrow \text{Br}\cdot + \text{Cl}\cdot$

Радикал хлора является более активным, он первый реагирует с бутаном, при этом, очевидно, соотношение образующихся из бутана радикалов должно быть таким же, как при хлорировании:



Далее происходит взаимодействие последних с молекулой BrCl, в результате чего регенерируется Cl· и образуются 1-бромбутан и 2-бромбутан:



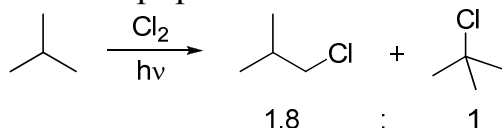
Таким образом, при действии на бутан эквимольной смеси хлора и брома на свету наиболее вероятно было бы ожидать образование 1-бромбутана и 2-бромбутана в соотношении, характерном для хлорирования ($\approx 1 : 2,5$).

5-2. Как известно, такое соотношение продуктов характерно для моногалогенирования.

В молекуле 2-метилпропана имеются 9 атомов водорода при первичном и 1 атом водорода при третичном атоме углерода, то есть доли атомов водорода при первичных и третичных атомах углерода равны:

$$w_1 = 9/(9 + 1) = 0,9 \text{ и } w_3 = 1/(9 + 1) = 0,1$$

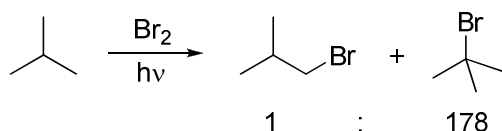
При хлорировании 2-метилпропана образуются 2-метил-1-хлорпропан и 2-метил-2-хлорпропан:



Соотношение продуктов, 2-метил-1-хлорпропана и 2-метил-2-хлорпропана, определяется соотношением:

$$(k_1 \cdot w_1) : (k_3 \cdot w_3) = (1 \cdot 0,9) : (5 \cdot 0,1) = 1,8$$

При бромировании 2-метилпропана образуются 1-бром-2-метилпропан и 2-бром-2-метилпропан:

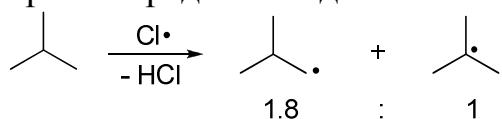


Соотношение продуктов, 2-бром-2-метилпропана и 1-бром-2-метилпропана, определяется соотношением:

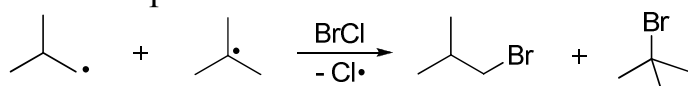
$$(k_3 \cdot w_3) : (k_1 \cdot w_1) = (1600 \cdot 0.1) : (1 \cdot 0.9) = 178.$$

При действии на 2-метилпропанэквимолярной смеси хлора и брома на свету можно ожидать образование интергалогенида BrCl , который в данном случае и будет являться галогенирующим агентом. На свету происходит его распад на радикалы: $\text{BrCl} \rightarrow \text{Br}\cdot + \text{Cl}\cdot$

Радикал хлора является более активным, он первый реагирует с 2-метилпропаном, при этом, очевидно, соотношение образующихся из 2-метилпропана радикалов должно быть таким же, как при хлорировании:



Далее происходит взаимодействие последних с молекулой BrCl , в результате чего регенерируется $\text{Cl}\cdot$ и образуются 1-бром-2-метилпропан и 2-бром-2-метилпропан:



Таким образом, при действии на 2-метилпропанэквимолярной смеси хлора и брома на свету наиболее вероятно было бы ожидать образование 1-бром-2-метилпропана и 2-бром-2-метилпропана в соотношении, характерном для хлорирования ($\approx 2 : 1$).

6. Проверяемые темы: «Углеводороды», «Изомерия».

6-1. По уравнению Менделеева-Клапейрона рассчитаем молекулярную массу углеводорода X :

$$p \cdot V = (m/M) \cdot R \cdot T, \quad M = m \cdot R \cdot T / (p \cdot V)$$

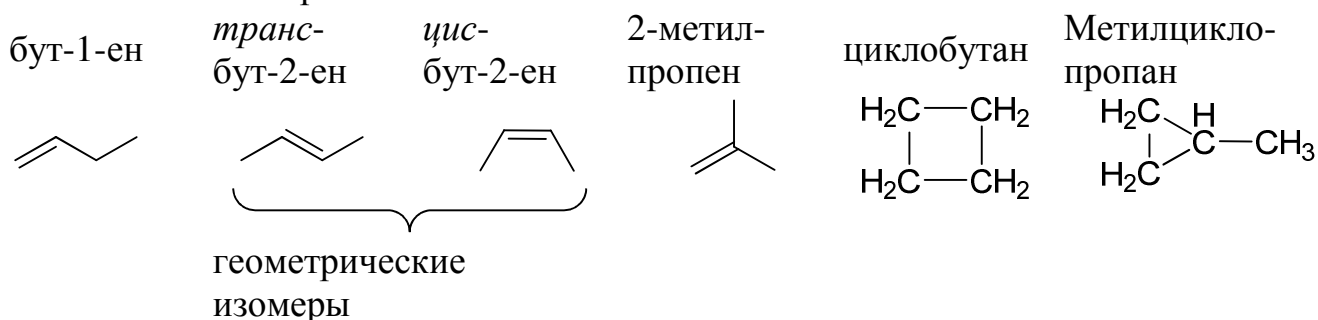
Учтём, что $p = 101325 \text{ Па}$, $V = 0,001 \text{ м}^3$, $m = 2,276 \text{ г}$, $T = 300 \text{ К}$,

$R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$.

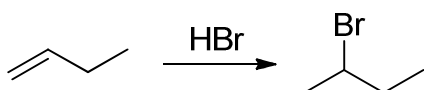
$$M(X) = 2,276 \cdot 8,31 \cdot 300 / (101325 \cdot 0,001) = 56 \text{ г/моль}.$$

Тогда единственная разумная брутто-формула для углеводорода $X - \text{C}_4\text{H}_8$.

Возможные изомеры:



Из них наименее замещённым алкеном является бут-1-ен. Он присоединяет HBr по правилу Марковникова, при этом образуется 2-бромбутан.



6-2. По уравнению Менделеева-Клапейрона рассчитаем молекулярную массу углеводорода **X**:

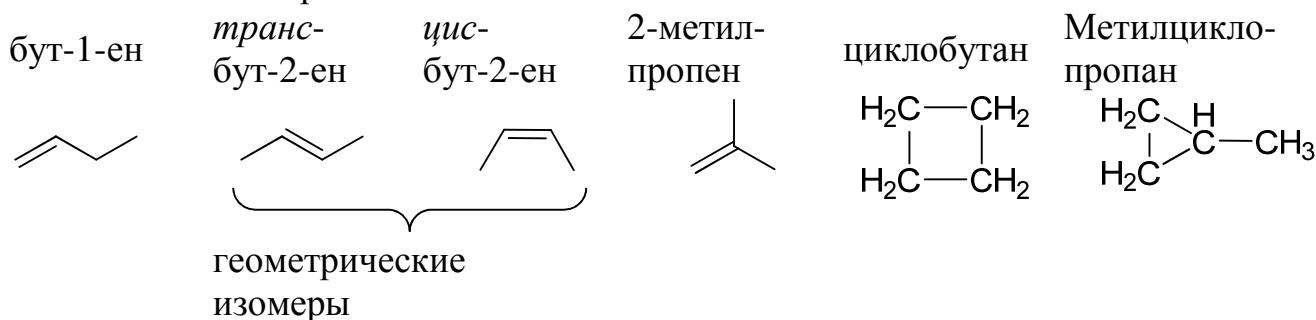
$$p \cdot V = (m/M) \cdot R \cdot T, \quad M = m \cdot R \cdot T / (p \cdot V)$$

Учтём, что $p = 100000 \text{ Па}$, $V = 1 \text{ м}^3$, $m = 2174 \text{ г}$, $T = 310 \text{ К}$, $R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

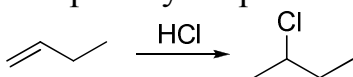
$$M(\text{X}) = 2174 \cdot 8,31 \cdot 310 / (100000 \cdot 1) = 56 \text{ г/моль.}$$

Тогда единственная разумная брутто-формула для углеводорода **X** – C_4H_8 .

Возможные изомеры:



Из них наименее замещённым алкеном является бут-1-ен. Он присоединяет HCl по правилу Марковникова, при этом образуется 2-хлорбутан.



7-1. 1. При растворении в воде образуется голубой раствор. Такая окраска характерна для растворов солей меди(2+), она определяется присутствием гидратированного иона меди.

2. При добавлении щелочи выпадает голубой студенистый осадок, растворимый в кислотах и нерастворимый в щелочах (при не слишком высоких концентрациях) – речь идет, по-видимому, о гидроксиде меди(II).

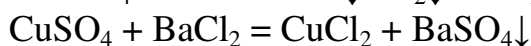
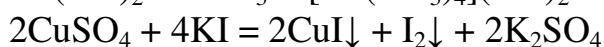
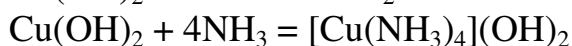
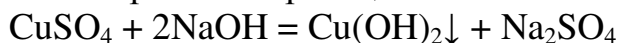
3. Для гидроксида меди(II) характерно легкое растворение в водном растворе аммиака с образованием ярко-синих аммиачных комплексов.

4. Ион меди(2+) легко окисляет иодид-ион до иода.

5. Образование белого осадка при добавлении раствора соли бария указывает на присутствие сульфат-аниона (карбонат и сульфит не подходят, поскольку в этом случае растворение исходной соли в воде сопровождалось бы выделением газа вследствие создания кислой среды при гидролизе иона меди).

Таким образом, исходное вещество **X** – CuSO_4 .

Уравнения реакций:



Безводный сульфат меди легко поглощает влагу из воздуха, превращаясь в кристаллогидрат, потому его хранят в бьюксе, дополнительно затянутом фторопластовой лентой.

7-2. 1. При растворении в воде образуется желтый раствор. Такая окраска характерна для растворов солей железа(3+), она определяется присутствием гидролизованного иона меди.

2. При добавлении щелочи выпадает бурый осадок, растворимый в кислотах и нерастворимый в щелочах (при не слишком высоких концентрациях) – речь идет, по-видимому, о гидроксиде железа(III).

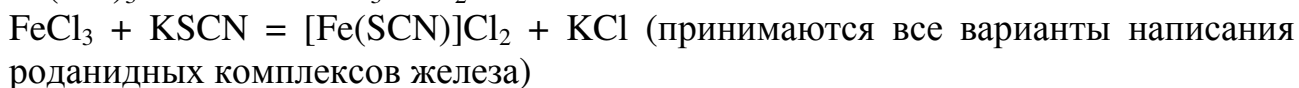
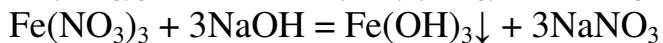
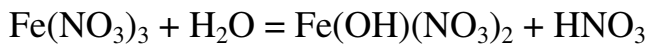
3. При добавлении к раствору исходного вещества роданида (тиоцианата) калия возникает красное окрашивание – данная реакция является качественной на ион Fe(3+).

4. Ион железа(3+) легко окисляет иодид-ион до иода.

5. Выделение бурого газа при добавлении к раствору исходного вещества концентрированной серной кислоты и медной проволоки указывает на наличие нитрат-ионов (восстановление последнего до NO₂)

Таким образом, исходное вещество Y – Fe(NO₃)₃ (точнее, Fe(NO₃)₃*9H₂O)

Реакции:



Данный кристаллогидрат нитрата железа легко поглощает влагу из воздуха, подвергаясь при этом гидролизу, потому его хранят в бюксе, дополнительно затянутом фторопластовой лентой.