



11 класс

Задача 1

В трех стаканах находятся бинарные соединения А, Б, В, которые при комнатной температуре являются жидкостями. К каждой из них добавили металлический натрий, при этом выделились газы 1, 2 и 3 (газ 1 при взаимодействии натрия с А, газ 2 – при взаимодействии с Б, газ 3 - с В). Если к жидкостям А, Б, В добавить карбид алюминия, также выделяются газы 4, 5 и 6, соответственно. При сжигании всех этих газов в кислороде образуется углекислый газ. Также из газа 4 образуется вещество А, из газа 5 – вещество Б, из газа 6 – вещество С. Молярные массы соединений А, Б, В меньше 30 г/моль.

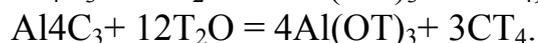
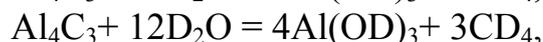
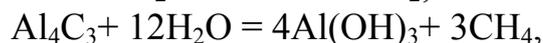
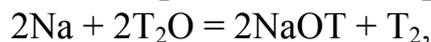
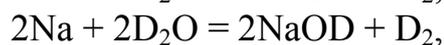
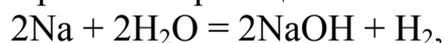
- 1) Предложите возможные жидкости А, Б, В. Напишите уравнения всех реакций.
- 2) Напишите уравнения реакций, с которыми в промышленности добывают соединения Б и В.

Решение:

- 1) Возможное решение.

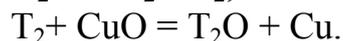
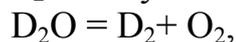
Поскольку один из продуктов сгорания газов 4, 5, 6 - углекислый газ, то в состав этих газов обязательно входит углерод. Продуктами сгорания являются жидкости А, Б, В. Известно, что они являются бинарными соединениями. Итак, газы 4, 5, 6 содержат, кроме углерода, еще один химический элемент. Водород и его соединения удовлетворяют условию задачи. А - вода, Б - тяжелая вода, В - сверхтяжелая вода (оксид трития), газ 1 - H_2 , газ 2 - D_2 , газ 3 - T_2 , газ 4 - CH_4 , газ 5 - CD_4 , газ 6 - CT_4 .

Уравнения реакций:



- 2) D_2O получают при длительном электролизе природной воды (тяжелая вода накапливается в остатке электролита).

T_2O получают, пропуская T_2 над раскаленным CuO :



Задача 2

Вещество А является сильным фторирующим агентом и впервые было получено растворением металла Х в бинарной жидкости С, массовая доля фтора в которой составляет 41.64%. При нагревании выше $500^\circ C$ вещество А разлагается с образованием металла Х и газа D (н.у.).

Вещество В можно получить термическим разложением двух солей М и L, содержащих одинаковый анион. Отношение молярных масс этих солей составляет 1.206. При нагревании М, кроме вещества В, образуется

эквимольярная смесь газов D и R. При этом уменьшение массы сухого остатка составляет 29.43%. Соль L способна разлагаться с образованием вещества B и газов D и T (н.у.).

Соединения A и B имеют одинаковый качественный состав, отношение их молярных масс составляет 0.87, а молекула вещества B содержит на 18 электронов больше молекулы A.

1. Расшифруйте вещества, обозначенные буквами.
2. Запишите уравнение всех упомянутых реакций.
3. Установите распределение электронов по молекулярным орбиталям в катионе соли L. Определите его магнитные свойства и кратность связи.
4. Определите тип гибридизации центрального атома и приведите геометрическую форму молекулы жидкости C.
5. В каких еще жидкостях или растворах способен растворяться металл X? Приведите три уравнения соответствующих реакций.

Решение:

1-2а) Установим природу жидкости C. Общую формулу вещества C можно представить в следующем виде ЭF_n , где Э – некоторый элемент, n – число атомов фтора в молекуле или степень окисления Э.

$$41.64/19 : (100-41.64)/M(\text{Э}) = n$$

$$41.64/19 : 58.36/M(\text{Э}) = n$$

$$2.19 : 58.36/M(\text{Э}) = n$$

$$0.0375 \cdot M(\text{э}) = n$$

$$M(\text{э}) = n/0.03753$$

n	1	2	3	4	5	6
M(э)	26.6	53.3	79.9	106.6	133.2	159.9

Искомый элемент – Br, а жидкость C – фторид брома BrF_3 .

1-2б) Вещества A и B имеют одинаковый качественный состав и содержат атомы X и F. Поскольку в молекуле вещества B на 18 электронов больше, чем в молекуле A, то молекула B включает в себя на два атома фтора больше. Таким образом формулы веществ A и B можно записать следующим образом:



Известно, что

$$M(\text{XF}_m)/M(\text{XF}_{m+2}) = [M(\text{X}) + mM(\text{F})]/[M(\text{X}) + (m+2)M(\text{F})] = 0.87$$

$$[M(\text{X}) + 19m]/[M(\text{X}) + 19(m+2)] = 0.87$$

$$[M(\text{X}) + 19m] = 0.87 \cdot [M(\text{X}) + 19(m+2)]$$

$$M(\text{X}) + 19m = 0.87 \cdot M(\text{X}) + 0.87 \cdot 19 \cdot (m+2)$$

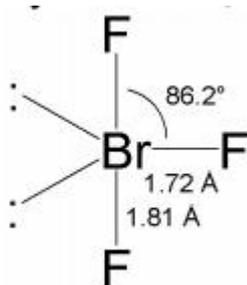
$$M(\text{X}) - 0.87 \cdot M(\text{X}) = 0.87 \cdot 19 \cdot (m+2) - 19m$$

$$0.13 \cdot M(\text{X}) = 0.87 \cdot 19 \cdot m + 0.87 \cdot 19 \cdot 2 - 19m$$

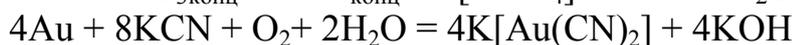
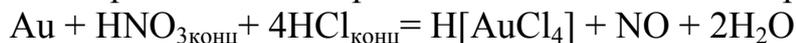
$$0.13 \cdot M(\text{X}) = 33 - 2.47m$$

$$M(\text{X}) = 254 - 19m$$

m	1	2	3	4	5	6
M(X)	235	216	197	178	159	140

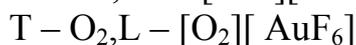
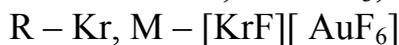


5) Растворение золота в различных жидкостях или растворах:

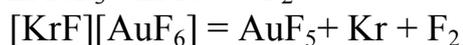
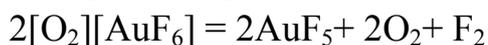


Ответ:

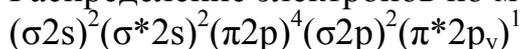
1. Металл X – Au, A – AuF_3 , D – F_2 , B – AuF_5 , C – BrF_3 .



2. $2\text{Au} + 2\text{BrF}_3 = 2\text{AuF}_3 + \text{Br}_2$



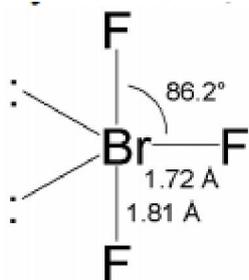
3. Распределение электронов по молекулярным орбиталям O^{2+} :



Кратность $(8-3)/2 = 2.5$

Парамагнитный ион.

4. Строение BrF_3 : T-образная молекула. sp^3d – гибридизация



5.



Задача 3

Жидкое органическое вещество А сгорает в кислороде с выделением углекислого газа и воды, при этом объемы образующихся CO_2 , паров воды и прореагировавшего окислителя относятся как 1:1:1.167 соответственно. Плотность паров вещества А по йодоводороду меньше 1. Концентрированная HI реагирует с соединением А с образованием одного или нескольких продуктов. Определите строение подходящих изомеров вещества А, дайте им названия. Составьте уравнения реакций.

Решение

Из соотношения продуктов можно сделать вывод, что $n(\text{CO}_2) = n(\text{H}_2\text{O})$.
 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_m + (1.5n - 0.5m)\text{O}_2 \rightarrow n\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$
 $(1.5n - 0.5m)/n = 1.667$ Отсюда: $n = 1.5m$ Простейшая формула А: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$.
 $M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2) = 74$ г/моль. Подходит лишь один вариант $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ из-за ограничения молярной массы вещества $M(\text{A}) < M(\text{HI}) = 128$ г/моль.

Возможны изомеры вещества А, все при нагревании с избытком HI восстанавливаются до органических йодидов, затем до алканов.

Б — пропановая кислота $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$.

В — гидроксипропанон $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$.

Г1 и Г2 — два стереоизомера (R и S)-2-гидроксипропаналь $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{O})\text{H}$.

Д — 3-гидроксипропаналь $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{H}$.

Е — метоксиэтаналь $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{H}$.

Ж — этилформиат $\text{HC}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$.

З — метилацетат $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$.

И — винилоксиметанол $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{OH}$.

К1 и К2 — два изомера (цис- и транс-)циклопропандиол.

Л — 3-гидропероксипропен-1.

М — эпидиоксолан.

Н1 и Н2 — два стереоизомера (R и S)-3-метилэпидиоксетан.

О1, О2 — два стереоизомера (R и S)-2-гидрокси-2-метилоксиран.

П1, П2, П3, П4 — четыре стереоизомера (R,R; RS; SR; SS)-2-гидрокси-3-метилоксиран.

Р1 и Р2 — два стереоизомера (R и S)-2-метоксиоксиран.

С1 и С2 — два стереоизомера (R и S)-2-гидроксиметилоксиран.

Т1 и Т2 — два стереоизомера (R и S)-2-гидроксиоксетан.

У1 и У2 — два стереоизомера (R и S)-3-гидроксиоксетан.

Ф — 1,3-диоксолан

Х1 и Х2 — два стереоизомера (R и S)-4-метил-1,3-диоксетан.

При действии HI при нагревании вещества Б,В,Г,Д,К,Л,М,Н,О,П,Р,С,Т,У,Х будут восстановлены до пропана по схеме:



При действии HI при нагревании другие вещества (Е,Ж,З,И,Ф) будут восстановлены до метана и этана по схеме:



Задача 4

Твердое индивидуальное вещество массой 2.301 г полностью растворили в 100 мл 0.2М раствора серной кислоты, при этом температура раствора повысилась на 2.526° . Из полученного раствора отобрали пробу №1 объемом 5 мл, добавили 10 мл 1М раствора KI и оттитровали коричневый раствор тиосульфатом натрия до обесцвечивания. Потребовалось 28.84 мл 0.1М раствора тиосульфатом натрия. Вторую пробу №2 объемом 15 мл оттитровали 0.2М раствором перманганата калия, при этом появилась

розовая окраска раствора и выделился газ. Потребовалось 8.65 мл раствора перманганата калия. Какое вещество растворили в серной кислоте? Вычислите тепловой эффект реакции, повлекшей нагревание раствора. Плотности всех использованных растворов примите за 1 г/мл, теплоемкость раствора примите за 4.18 Дж/г·град.

Решение

Вещество реагирует с восстановителем KI с выделением йода, с окислителем KMnO₄ с выделением газа.

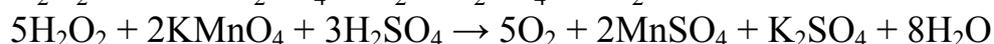
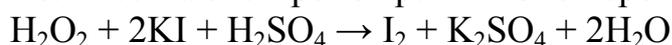
Определим количество электронов в процессе окисления KI:

$$n(e) = 28.84 \cdot 10^{-3} \cdot 0.1 \cdot 102.301 / 5 = 0.059 \text{ (моль)}.$$

Определим количество электронов в процессе восстановления KMnO₄:

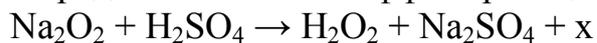
$$n(e) = 8.65 \cdot 10^{-3} \cdot 0.2 \cdot 5 \cdot 102.301 / 15 = 0.059 \text{ (моль)}.$$

Количества электронов равны. Это пероксид водорода.



Определим состав пероксида металла Met₂(O₂)_x, который растворяли в серной кислоте. $n(\text{O}_2^{2-}) = 0.5n(e) = 0.0295$ моль. $m(\text{O}_2^{2-}) = 0.0295 \cdot 32 = 0.944$ г. $m(\text{Met}) = 2.301 - 0.944 = 1.357$ г. Найдем эквивалент металла $M/n = 1.357 / 0.059 = 23$. Это натрий. Твердое вещество — пероксид натрия Na₂O₂.

Определим тепловой эффект реакции:



Повышение температуры 102.301 г раствора на 2.526° соответствует количеству теплоты $Q = 2.526 \cdot 102.301 \cdot 4.18 = 1080.2$ кДж. Мольная теплота будет равна $x = 1080.2 / 0.0295 = 36.62$ кДж/моль.