# «Будущие исследователи – будущее науки» 2014-15 Химия. Финальный тур. 10 класс

# Задача 10-1

Римский историк Плиний Старший в своих произведениях упоминал об использовании газа для уничтожения инфекции и насекомых. В поэме Гомера «Одиссея» рассказывается, как Одиссей, король Итаки, один из героев Троянской войны, окуривал этим газом помещение, чтобы побороть врагов, которые завладели его домом и хотели жениться на его супруге Пенелопе, пока он путешествовал.

Бинарный газ A при окислении раствором азотной кислоты превращается в кислоту Б. Реакция проходит с выделением газа. При растворении некоторого неактивного металла М в концентрированной кислоте Б образуется газ A, а растворение в концентрированной азотной кислоте приводит к образованию газа В. Молекулы газов A и В имеют одинаковое геометрическое строение, но лишь один из них способен димеризоваться. Оба газа растворимы в растворе щелочи. При взаимодействии газа A с кипящей водой образуется кислота Б и желтое твердое вещество Г. Присутствие в воздухе газа A вызывает кислотные дожди.

- **1.** Определите неизвестные вещества А-Г и возможный металл М. Может ли М быть железом? Объясните ответ.
- 2. Напишите уравнения реакций.
- 3. Какой из двух газов (А или В) способен димеризоваться? Объясните почему.
- 4. Объясните, почему А является причиной кислотных дождей.
- **5.** Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции газа A с KMnO<sub>4</sub> в водном растворе (среда нейтральная).
- **6.** Напишите уравнения взаимодействия очень разбавленного раствора азотной кислоты с металлом M.

#### Решение

- 1) A  $SO_2$ , Б  $H_2SO_4$ , В  $NO_2$ ,  $\Gamma$  S, M неактивный металл, например, Cu. Металл M не может быть железом, поскольку железо пассивируется концентрированной серной кислотой.
- 2)  $SO_2 + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO_2$ ,  $Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$ ,  $Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$ ,  $3SO_2 + 2HOH = 2H_2SO_4 + S$ .
- **3)** К димеризации способен NO<sub>2</sub>, поскольку его молекула имеет неспаренный электрон.
- **4)** Кислотный дождь это вид осадков с пониженным значением pH. Сернистый газ при окислении образует  $SO_3$ , что в присутствии влаги дает серную кислоту, которая снижает pH.
- 5)  $3SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 2MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$ .
- 6)  $3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$ .

# Задача 10-2

Довольно распространенный бинарный газ А при определенных условиях взаимодействует с хлором, образуя несколько продуктов. Продукты реакции направили на ректификационную колонну и получили чистые жидкости (в порядке уменьшения температуры кипения) в таком количестве: 5 кг Б, 15 кг В, 25 кг Г. Оставшуюся газовую смесь пропустили через 500 л воды, затем направили на ловушку с сухим льдом, где конденсировалась определенная жидкость Д,

а масса ловушки выросла на 10 кг. В конце остался исходный газ в количестве 10% от первоначального.

- 1. Определите зашифрованные вещества. Приведите уравнения реакций.
- 2. Рассчитайте начальный объем газа (н.у.).
- **3.** При тщательном исследовании в смеси можно обнаружить следы других продуктов, среди них такого вещества, которое образуется при взаимодействии А с хлором, но хлора не содержит. Назовите это вещество, приведите механизм его образования. Объясните, почему его количество мало.

#### Решение

1). Газ A - метан. Метан взаимодействует с хлором при облучении с образованием ряда соединений замещения водорода на хлор по свободнорадикальному цепному механизму. Соответственно, Б, В, Г, Д - это тетрахлорметан, хлороформ, дихлорметан, хлорометан. В ловушке (температура 78°C) конденсируется хлорметан (т. кип. -24°C).

```
CH_4+Cl_2=CH_3Cl+HCl,
CH_3Cl+Cl_2=CH_2Cl_2+HCl,
CH_2Cl_2+Cl_2=CHCl_3+HCl,
CHCl_3+Cl_2=CCl_4+HCl.
2) По уравнениям реакций имеем: n(CH_4)=(10/50.5+25/85+15/119.5+5/154) кмоль = 0.65 кмоль, что составляет 90% от начального количества метана. Следовательно, объем метана (22.4\cdot0.65/0.9)м^3=16.2 м^3.
```

3). Этан. Механизм реакции:

```
Сl_2= 2Cl_2 (зарождение цепи),

Cl_3+ Cl_4= Cl_3· + HCl_3 (рост цепи),

Сl_3·+ Сl_2 = Cl_3Cl_3Cl_3+ Сl_30 (обрыв цепи),

2Cl_3- = Cl_30 (обрыв цепи),

Сl_3- + Сl_3- = Сl_3Cl_30 (обрыв цепи),

Сl_3- + Сl_3- = Сl_3Cl_30 (обрыв цепи).
```

Концентрация радикальных частиц очень мала, вероятность встречи двух  $CH_3$ - радикалов еще меньше, поэтому на процесс хлорирования и на состав продуктов наличие этана не влияет.

### Задача 10-3

Драгоценную монету массой 16.00г не удалось растворить в соляной кислоте. В царской водке она растворилась лишь частично. Но в концентрированной азотной кислоте при нагревании монета растворилась целиком с образованием раствора синего цвета и выделением газа темной окраски. К раствору прибавили избыток хлорида калия, в результате чего выпал белый осадок хлорида металла А, а окраска раствора осталась прежней. Затем к раствору добавляли сульфит калия до тех пор, пока не прекратилась окислительновосстановительная реакция и выпадение белого осадка хлорида металла Б, при этом раствор обесцветился. Далее осадки хлоридов двух металлов смешали, растворили в избытке нашатырного спирта (NH<sub>4</sub>OH). Полученный бесцветный прозрачный раствор перелили в мерную колбу, довели водой объем ровно до 1 л. Затем отобрали 200мл полученного раствора и через него пропускали ацетилен до прекращения выпадения окрашенного осадка, представляющего смесь ацетиленидов двух металлов массой 3.5747г.

Определите качественный и количественный состав монеты, которая является сплавом 2 металлов. Атомные массы металлов берите с точностью до десятых после запятой. Что называется царской водкой? Почему один из металлов в ней не растворяется? Составьте уравнения реакций растворения металлов в азотной кислоте, осаждения хлоридов металлов, растворения хлоридов, осаждения ацетиленидов металлов.

### Решение

Царская водка — смесь концентрированных  $HNO_3$  и HCl. Синяя окраска раствора свидетельствует о наличии в монете меди. Медь растворяется в царской водке. Второй металл не растворяется в царской водке, это — серебро, которое предохраняется от окисления за счет образующейся поверхностной пленки AgCl.

```
Ag + 2HNO_3(конц.) \rightarrow AgNO_3 + NO_2\uparrow + H_2O

Cu + 4HNO_3(конц.) \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O
```

 $AgNO_3 + KCl \rightarrow AgCl \downarrow + KNO_3$ 

 $2Cu(NO_3)_2 + 2KCl + K_2SO_3 + H_2O \rightarrow 2CuCl\downarrow + 2KNO_3 + K_2SO_4 + 2HNO_3$  или:

 $2Cu(NO_3)_2 + 2KCl + K_2SO_3 + H_2O \rightarrow 2CuCl\downarrow + 4KNO_3 + H_2SO_4$ 

 $AgC1 + 2NH_4OH \rightarrow [Ag(NH_3)_2]C1 + 2H_2O$  или:

 $AgCl + 3NH_4OH \rightarrow [Ag(NH_3)_2]OH + 2H_2O + NH_4Cl$ 

 $CuCl + 2NH_4OH \rightarrow [Cu(NH_3)_2]Cl + 2H_2O$  или:

 $CuCl + 3NH_4OH \rightarrow [Cu(NH_3)_2]OH + 2H_2O + NH_4Cl$ 

 $2[Ag(NH_3)_2]OH + C_2H_2 \rightarrow Ag_2C_2\downarrow + 4NH_3 + 2H_2O$  или:

 $2[Ag(NH_3)_2]Cl + C_2H_2 \rightarrow Ag_2C_2 \downarrow + 2NH_3 + 2NH_4Cl$ 

 $2[Cu(NH_3)_2]OH + C_2H_2 \rightarrow Cu_2C_2\downarrow + 4NH_3 + 2H_2O$  или:

 $2[Cu(NH_3)_2]Cl + C_2H_2 \rightarrow Cu_2C_2 \downarrow + 2NH_3 + 2NH_4Cl$ 

Примем за х массовую долю Си и за (1-х) массовую долю Ад в сплаве.

Тогда количества Cu и Ag будут: n(Cu)=16x/63.5моль. n(Ag)=16(1-x)/108моль.

Найдем количество и массы ацетиленидов металлов с учетом, что лишь 20% раствора комплексов взяли на реакцию с ацетиленом:

```
n(Cu_2C_2)=0.2*0.5*n(Cu)=1.6x/63.5=0.0252x моль; m(Cu_2C_2)=151*n(Cu_2C_2)=3.805x г. n(Ag_2C_2)=0.2*0.5*n(Ag)=1.6(1-x)/108моль; m(Ag_2C_2)=240*n(Ag_2C_2)=3.556(1-x) г.
```

 $m(Cu_2C_2) + m(Ag_2C_2) = 3.5747 = 3.805x + 3.556(1-x)$  0.0187=0.249x

Отсюда находим x=0.075. Массовая доля меди в монете 7.5%, массовая доля серебра в монете 92.5%.

# Задача 10-4

При сжигании 33 мл жидкого вещества А с плотностью 0.8 г/мл образуются 32.4г воды и газообразный продукт, способный при пропускании через известковую воду выделить 150г осадка. Вещество А не может окисляться перманганатом калия без разрушения углеродного скелета. Оно при нагревании с серной кислотой образует два изомерных углеводорода Б и Б1. Основной изомер Б дегидрируется на Рt катализаторе до соединения В, которое в результате полимеризации приводит к высокомолекулярному продукту Г. Побочный изомер Б1 при нагревании с газообразным НВг в присутствии пероксидов дает галогенуглеводород Д, который при действии натрия превращается в углеводород Е, имеющий плотность паров по воздуху 4.897.

Составьте структурные формулы указанных соединений и назовите их, напишите уравнения реакций.

## Решение

Вещество А может содержать С, Н, О, так как при горении дает только СО2 и Н2О.

 $Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$ 

Найдем массу сгоревшей жидкости А: m(A)=33\*0.8=26.4г.

Найдем количество  $CO_2$ :  $n(CO_2) = n(CaCO_3) = 150/100 = 1.5$ моль.

Найдем массу углерода в веществе A: n(C)=1.5моль. m(C)=1.5\*12=18г.

Найдем количество  $H_2O$ :  $n(H_2O)=32.4/18=1.8$ моль.

Найдем массу водорода в веществе A: n(H)=3.6моль. m(H)=1\*3.6=3.6г.

Суммарная масса углерода и водорода составляет: 18+3.6=21.6г.

Остальная масса приходится на кислород: m(O)=26.4-21.6=4.8г. n(O)=4.8/16=0.3моль.

Простейшая формула вещества A: n(C):n(H):n(O) = 1.5:3.6:0.3 = 5:12:1  $C_5H_{12}C_5$ 

Это предельный третичный спирт, так как не окисляется перманганатом калия без

разрушения углеродного скелета и дегидратируется при нагревании с серной кислотой.

 $CH_3CH_2C(CH_3)_2OH \to H_2O + CH_3CH = C(CH_3)_2$  2-Метилбутен-2, основной изомер (Б)

 $CH_3CH_2C(CH_3)_2OH \rightarrow H_2O + CH_3CH_2C(CH_3) = CH_2$  2-Метилбутен-1, побочный изомер (Б1)

 $CH_3CH=C(CH_3)_2 \to H_2 + CH_2=CHC(CH_3)=CH_2$  (на Pt) Изопрен (B)

 $nCH_2$ = $CHC(CH_3)$ = $CH_2 o (-CH_2-CH=C(CH_3)-CH_2-)_n$  Полиизопрен ( $\Gamma$ )

 $CH_3CH_2C(CH_3)=CH_2+HBr \rightarrow CH_3CH_2CH(CH_3)-CH_2Br$  1-Бром-2-метилбутан (Д) (реакция в присутствии пероксидов, против правила Марковникова)

 $2CH_3CH_2CH(CH_3)$ - $CH_2Br + 2Na \rightarrow C_2H_5CH(CH_3)CH_2CH_2CH(CH_3)C_2H_5 + 2NaBr$  3,6-Диметилоктан (E)

Молярная масса диметилоктана должна составлять  $M(C_{10}H_{22})=142$ , это подтверждается известной плотностью по воздуху M=29\*4.897=142г/моль.

 $C_5H_{12}O + 15O_2 \rightarrow 5CO_2 + 6H_2O$