

«Будущие исследователи – будущее науки» 2014-15

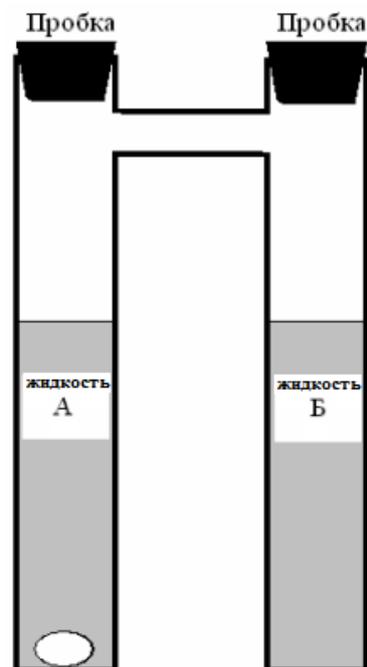
Химия. Финальный тур.

11 класс

Задача 11-1

Факир поставил на стол прибор, состоящий из двух стеклянных цилиндров, соединенных трубкой. В левом цилиндре содержится жидкость А, в правом - жидкость Б. Уровень жидкости ниже трубки, соединяющей цилиндры. В левый цилиндр факир бросил белый камень массой m , который он подобрал с земли, мгновенно закрыл пробку и закрыл прибор черным платком на несколько минут. Когда факир снял платок, камень переместился в правый цилиндр, но теперь он находится в раздробленном виде! Если аккуратно выделить белое вещество из правого цилиндра, окажется, что его масса точно равна массе камешка, который исчез в левом цилиндре.

Подсказка: Камень, который использовал факир, состоит из одного чистого вещества Х. Если такой же камушек прокалить на воздухе при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и бросить после этого в чистую воду, образуется раствор, который налит в один из цилиндров. А в другой цилиндр налит раствор «духа солей», который можно получить при взаимодействии купоросного масла (массовая доля $\omega(\text{O}) = 65.25\%$) с кухонной солью. Каждая из жидкостей А и Б является водным раствором, содержащим только одно растворенное вещество (разумеется, в растворах А и Б эти вещества разные).



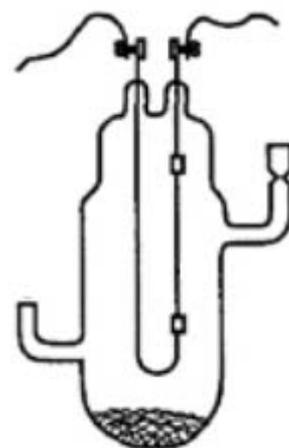
1. Приведите формулу соединения Х и состав жидкостей в каждом из двух цилиндров.
2. Напишите уравнения химических реакций, описанных в условии задачи (включая подсказку)
3. Выведите формулу, связывающую минимальную массу растворенного в жидкости Б вещества, необходимую, чтобы фокус удался с массой камешка m .
4. Как изменится результат фокуса, если массу, которую вы рассчитали в п.3, уменьшить вдвое? Ответ объясните.

Решение

1. Купоросное масло – H_2SO_4 . «Дух солей» – HCl . Вещество Х – CaCO_3 (подходят также SrCO_3 , BaCO_3). Жидкость А – раствор HCl , жидкость Б – раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$
2. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$;
 $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$;
 $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ (при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$);
 $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$;
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.
3. $C_{\min}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = n(\text{CaCO}_3) \cdot M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74 \cdot m(\text{CaCO}_3) / 100 = 0.74 \cdot m(\text{CaCO}_3)$. При меньшем количестве $\text{Ca}(\text{OH})_2$ осадок CaCO_3 не образуется:
 $0.5\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = 0.5\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.
4. Уменьшение массы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в два раза приведет к полному растворению осадка (который будет образовываться сначала) – зрители увидят только цилиндры с прозрачными жидкостями.

Задача 11-2

Использование транспортных реакций является очень эффективным методом получения чистых металлов. Для получения чистого вещества по методу Ван Аркеля-де Бура 8.50 г переходного металла А (массовая доля примесей 5-10%) при нагревании реагирует с твердым йодом (см. рис.). Продукт реакции С испаряется и разлагается на раскаленной спирали на исходные вещества. При этом чистый металл осаждается на проволоке, а газообразный йод вступает в реакцию с новыми порциями неочищенного металла. В результате этого процесса нереагирующие с йодом примеси остаются на дне сосуда, а чистый металл конденсируется на проволоке. При прохождении реакции $A_{(к)} + 2I_{2(к)} \rightarrow C_{(г)}$ выделилось 46.638 кДж теплоты (стандартные условия).



$A_{(к)} + I_{2(к)}$

Справочные данные: $\Delta_f H_{298}^0(C_{(г)}) = -516.2$ Дж/г,

$\Delta_f H_{298}^0(C_{(к)}) = -386.6$ кДж/моль.

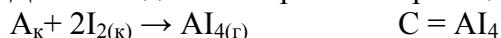
При расчетах используйте значения молярных масс атомов с точностью до десятых.

1. Определите зашифрованные вещества.
2. Определите массовую долю примесей.

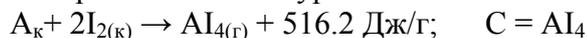
Решение

1). Метод Ван Аркеля-де Бура основан на реакции йодирования. Кристаллический йод и переходный металл А помещают на дно реакционного сосуда. При нагревании протекает указанная в условии задачи реакция и образуется продукт С (или AI_4). Образующееся соединение С достигает проволоки, нагретой до более высокой температуры, и разлагается.

Для наглядности перепишем реакцию в следующем виде:



Поскольку энтальпии образования простых веществ в кристаллическом состоянии равны 0, то термохимическое уравнение можно записать в следующем виде:



Найдем массу йодида переходного металла, выделившегося в результате реакции:

$$46638 \text{ Дж} / 516.2 \text{ Дж/моль} = 90.3 \text{ г}$$

С учетом этого молярная масса переходного металла находится в интервале $(47.0 \div 49.8)$ г/моль. Этот интервал можно найти из следующих соображений.

Масса исходного металла, взятого для очистки, варьирует в интервале от $8.50 \cdot 0.90 = 7.65$ г до $8.50 \cdot 0.95 = 8.075$ г.

Основываясь на этих цифрах и уравнении реакции можно записать следующие соотношения:

$$(7.65 \div 8.075) / M(A) = 90.3 / [M(A) + 4M(I)]$$

$$(7.65 \div 8.075) / M(A) = 90.3 / [M(A) + 507.6]$$

Отсюда $M(A) = (47.0 \div 49.8)$ г/моль. В этот интервал молярных масс попадает только один металл – титан Ti, который имеет молярную массу 47.9 г/моль.

Таким образом, $A = Ti$, $C = TiI_4$.

$$2) n(Ti) = n(TiI_4) = m(TiI_4) / M(TiI_4) = 90.3 / 555.5 = 0.1626 \text{ моль};$$

$$m(Ti) = 0.1626 \text{ моль} \cdot 47.9 \text{ г/моль} = 7.79 \text{ г} \quad \omega(Ti) = 7.79 / 8.50 = 0.9164 \text{ или } 91.64\%$$

Массовая доля примесей 8.36 %.

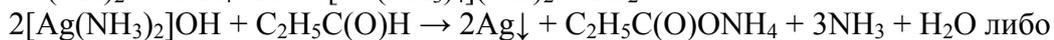
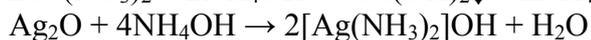
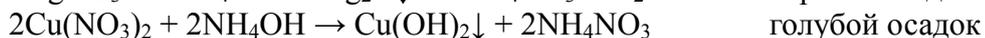
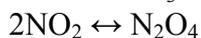
Задача 11-3

Драгоценную монету 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, при этом выделился бурый газ, который имеет темную окраску и при охлаждении обесцвечивался. К раствору постепенно приливали нашатырный спирт (NH_4OH) и наблюдали вначале обесцвечивание

раствора и выпадение окрашенных осадков, а затем растворение осадков в избытке NH_4OH с образованием прозрачного темно-синего раствора. Его перелили в мерную колбу и довели объем ровно до 1 л. Затем отобрали 200 мл полученного раствора, добавили 7.442 мл пропионового альдегида и нагрели. При этом ровно 15% альдегида превратилось в кислоту. Определите качественный и количественный состав монеты, которая является сплавом 2 металлов и весит 16.00 г. Составьте уравнения реакций, протекающих в ходе растворения металлов в азотной кислоте, выпадения и растворения осадков при участии NH_4OH , окисления альдегида. Плотность альдегида 0.81 г/мл. Атомные массы металлов берите с точностью до десятых после запятой.

Решение

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 . Обесцвечивание бурого газа NO_2 при охлаждении свидетельствует о димеризации его в бесцветный N_2O_4 .



Найдем объем, массу, количество прореагировавшего пропаналя:

$$V(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) = 7.442 \cdot 0.15 = 1.1163 \text{ мл.} \quad m(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) = 1.1163 \cdot 0.81 = 0.9042 \text{ г.}$$

$$n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) = 0.9042 / 58 = 0.01559 \text{ моль.}$$

Примем за x массовую долю Cu и за $(1-x)$ массовую долю Ag в сплаве.

Тогда количества Cu и Ag будут: $n(\text{Cu}) = 16x / 63.5$ моль. $n(\text{Ag}) = (16 - 16x) / 108$ моль.

Найдем количество пропаналя, которое может прореагировать с аммиачными комплексами меди $n_1(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$ и серебра $n_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$ с учетом, что лишь 20% раствора комплексов взяли на реакцию окисления альдегида:

$$n_1(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) = 0.5 \cdot 0.2 \cdot n(\text{Cu}) = 1.6x / 63.5 \text{ моль.} \quad n_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) = 0.5 \cdot 0.2 \cdot n(\text{Ag}) = (1.6 - 1.6x) / 108 \text{ моль.}$$

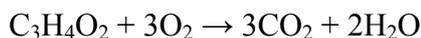
$$n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) = n_1 + n_2 \quad 1.6x / 63.5 + (1.6 - 1.6x) / 108 = 0.01559$$

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

Задача 11-4

При сжигании 18 г жидкого вещества А образуются 9 г воды и 16.8 л CO_2 (н.у.). Соединение А взаимодействует с HBr с образованием жидкого вещества Б, которое при нагревании водным 10%-ным раствором NaOH приводит к веществу В, имеющему M_r не более 200. Продукт В при комнатной температуре легко реагирует с водным раствором HBr , давая вещество Г. Нагревание индивидуального вещества Г приводит к его термической дегидратации с выделением вещества А. Следует отметить, что кроме основного вещества Б образуется в малых количествах его изомер Б1, который в аналогичных описанным выше операциях дает В1 (изомер В), Г1 (изомер Г), а при термической дегидратации твердый продукт Д. Напишите структурные формулы и назовите все указанные органические вещества А-Д, составьте уравнения реакций.

Решение



Вещество А может содержать С,Н,О, так как при горении дает только CO_2 и H_2O .

Найдем количество CO_2 : $n(CO_2)=16.8/22.4=0.75$ моль.

Найдем массу углерода в веществе А: $n(C)=0.75$ моль. $m(C)=0.75*12=9$ г.

Найдем количество H_2O : $n(H_2O)=9/18=0.5$ моль.

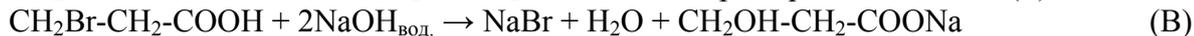
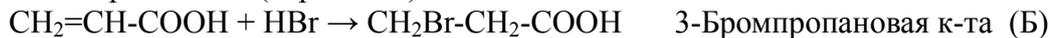
Найдем массу водорода в веществе А: $n(H)=1$ моль. $m(H)=1$ г.

Суммарная масса углерода и водорода составляет: $9+1=10$ г.

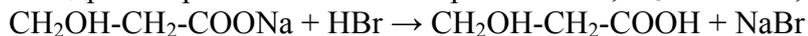
Остальная масса приходится на кислород: $m(O)=18-10=8$ г. $n(O)=8/16=0.5$ моль.

Простейшая формула вещества А: $n(C):n(H):n(O) = 0.75:1:0.5 = 3:4:2$ $C_3H_4O_2$

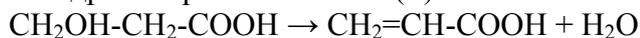
Это – пропеновая (акриловая) кислота.



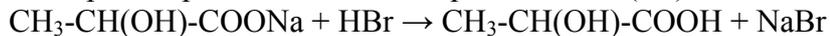
3-Гидроксипропановой к-ты натриевая соль, $M_r=112 < 200$, что соответствует условию задачи



3-Гидроксипропановая к-та (Г)



2-Гидроксипропановой к-ты натриевая соль (В1)



2-Гидроксипропановая (молочная) к-та (Г1)

