

«БУДУЩИЕ ИССЛЕДОВАТЕЛИ – БУДУЩЕЕ НАУКИ»
ФИНАЛЬНЫЙ ТУР
(25 февраля 2018 года)
10 класс

Задача 10-1

Эквимольную смесь солей А и В массой 7.20 г нагрели до 200°С без доступа воздуха. При этом образовались только газообразные продукты, которые без охлаждения пропустили последовательно через трубки, наполненные безводным $Mg(ClO_4)_2$ (1), раствором $Ca(OH)_2$ (2), раскаленной медью (3). При этом массы трубок 1 и 3 увеличились соответственно на 3.60 г и 0.80 г (в трубке 3 образовался CuO). Масса второй трубки не изменилась. В результате осталось лишь 2.24 л газа С (н.у.).

1. Определите соли А, В и газ С. Ответ подтвердите необходимыми расчетами.
2. Приведите уравнения соответствующих реакций.

Решение

1. Определим молярную массу газа С:
 $(7.2 - 3.6 - 0.8) / 0.1 = 28$ г/моль

Поскольку соли разложились без образования твердого остатка, то есть все основания считать, что газ С – N_2 . **(4 б)**

При пропускании смеси над $Mg(ClO_4)_2$ поглощается вода. С раскаленной медью реагируют кислород, оксиды или другие кислородосодержащие окислители. Находим соотношение количеств вещества:

$$n(H_2O) : n(O) : n(N_2) = 3.6/18 : 0.8/16 : 2.24/22.4 = 0.2 : 0.05 : 0.1 = 2 : 0.5 : 1,$$

что соответствует соотношению количеств элементов в продуктах термического разложения:

$$n(N) : n(O) : n(H) = 2 : 2.5 : 4 = 4 : 5 : 8. \quad \text{(4 б)}$$

Такое соотношение возможно только для эквимольной смеси NH_4NO_3 **(4 б)** и NH_4NO_2 . **(4 б)**

2. Уравнения реакций:



Разбалловка:

За установление химической формулы соединений А, В, С	4·3=12 б
За вычисления	4 б
За уравнения реакций	3·3=9 б
Всего	25 баллов

Задача 10-2

Тяжелые металлы в окружающей среде опасны для здоровья человека. Санитарные службы устанавливают предельно допустимые концентрации токсикантов. Так, предельно допустимая концентрация (ПДК) свинца составляет 0.03 мг/л в питьевой воде и 30 мг/кг в почве.

1. Вычислите ПДК свинца в воде в моль/л.

2. В экологической лаборатории с целью проверки аналитических инструментов приходится готовить растворы с концентрацией свинца на уровне ПДК. Вычислите массу $Pb(NO_3)_2$, которую следует растворить в 100 мл воды для получения такого раствора. Как на самом деле готовят такой раствор в лаборатории?

3. Назовите главный источник загрязнения окружающей среды свинцом во второй половине прошлого столетия и его соединение, выбрасываемое в атмосферу.

4. В предположении, что вода полностью вымывает свинец из почвы, вычислите

максимальную массу загрязненной на уровне ПДК почвы, сквозь которую может пройти 100 л дождевой воды при условии, чтобы концентрация свинца в воде не превысила ПДК.

5. Производство молярных концентраций Pb^{2+} и CO_3^{2-} , если эти ионы одновременно присутствуют в растворе, не может превышать $7.5 \cdot 10^{-14}$ моль²/л² («произведение растворимости»). Вычислите, какой объем углекислого газа (измеренного при 17°C и давления 767 мм рт. ст.) следует растворить в 1 л чистой воды (среда нейтральная), чтобы снизить в ней концентрацию свинца с 10 ПДК до 0.5 ПДК. Считайте, что другие примеси с CO_2 не реагируют, кислотность среды в ходе реакций не изменяется, а из 1 моль растворенного CO_2 в нейтральной среде переходят в ионы CO_3^{2-} лишь 0.039%.

6. Как вы думаете, почему ПДК свинца в почве значительно выше, чем в питьевой воде?

Решение

1. $0.03 \text{ мг/л} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ г/л} = [3 \cdot 10^{-5} \text{ г/л}] / [207 \text{ г/моль}] = 1.45 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.} \quad (3 \text{ б})$

2. $m(Pb(NO_3)_2) = 1.45 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} \cdot 0.1 \text{ л} \cdot 331 \text{ г/моль} = 4.8 \cdot 10^{-6} \text{ г} = 4.8 \text{ мг.} \quad (3 \text{ б})$

Взвесить такую массу вещества практически невозможно, поэтому раствор готовят разбавлением более концентрированного раствора водой. (1 б)

3. Автомобильные выхлопы содержат PbO и другие вещества, к которым относился тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$, повышающий октановое число бензина. В России этилированный бензин запрещен с 15 ноября 2002 года. (1+1=2 б)

4. $m = [0.03 \text{ мг/л} \cdot 100 \text{ л}] / 30 \text{ мг/кг} = 0.1 \text{ кг.} \quad (5 \text{ б})$

5. $[CO_3^{2-}] = 7.5 \cdot 10^{-14} / (1.45 \cdot 10^{-7} \cdot 0.5) = 1.03 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л).}$

Осадок будет содержать:

$(1.45 \cdot 10^{-7} \cdot 10 - 1.45 \cdot 10^{-7} \cdot 0.5) = 1.38 \cdot 10^{-6} \text{ (моль) } PbCO_3,$

на его образование потратится $1.38 \cdot 10^{-6}$ моль CO_3^{2-} .

Общее количество карбонат-ионов: $n(CO_3^{2-}) = (1.03 \cdot 10^{-6} + 1.38 \cdot 10^{-6}) = 2.41 \cdot 10^{-6} \text{ (моль).}$

Количество вещества CO_2 : $n(CO_2) = n(CO_3^{2-}) / 0.039 \cdot 10^{-2} = 6.18 \cdot 10^{-3} \text{ (моль).}$

Из уравнения Менделеева-Клапейрона рассчитываем объем:

$V = nRT/P = 6.18 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot 0.082 \text{ л} \cdot \text{атм} / (\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot (273 + 17) \text{ К} / (767 / 760) = 0.146 \text{ л.} \quad (9 \text{ б})$

6. В почвах свинец входит в состав малорастворимых, преимущественно высокомолекулярных органических соединений. (2 б)

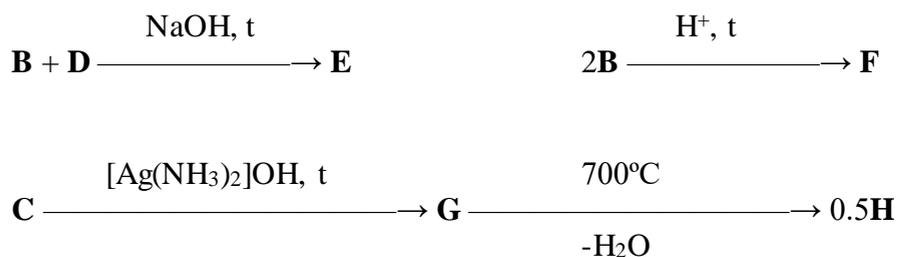
Разбалловка:

За расчет молярной концентрации	3 б
За расчет навески и указание способа приготовления растворов в лаборатории	3+1=4 б
За указание источника загрязнения и соединения	1+1= 2 б
За расчет массы почвы	5 б
За расчет объема углекислого газа	9 б
За объяснение превышения ПДК в почве	2 б
Всего	25 баллов

Задача 10-3

Расшифруйте превращения на основе газообразного углеводорода **A**. Массовая доля углерода в органических соединениях **A**, **B** равна 85.71%, 38.71% соответственно. Вещества **C** и **D** являются изомерами. Молекулы **D**, **F** являются циклическими простыми эфирами. Массовая доля кислорода в соединениях **C**, **F** равна 36.36%, в соединении **E** — 45.28%, в соединении **G** — 53.33%, в соединении **H** — 47.06%. Расшифруйте состав и напишите структурные формулы 8 веществ **A-H**, составьте уравнения 8 реакций.





Решение

Вычислим формулу углеводорода **A**. $n(\text{C}) : n(\text{H}) = 0.8571/12 : 0.1429/1 = 0.0714 : 0.1429 = 1 : 2$. Простейшая формула C_nH_{2n} . Это алкен.

Алкен реагирует с водным раствором KMnO_4 при комнатной температуре, превращаясь в гликоль, число атомов углерода не изменяется. Найдем формулу гликоля **B** по массовой доле углерода 38.71%.



$12n/(14n+34)=0.3871$, отсюда $n=2$. Значит **A** — этилен, **B** — этиленгликоль.



Найдем формулу изомеров **C** и **D** по известной массовой доле кислорода 36.36% и с учетом того, что они содержат тоже 2 атома углерода. Примем формулу **C** за $\text{C}_2\text{H}_x\text{O}_y$.

$16y/(24+x+16y)=0.3636$. Отсюда $x=28.00y-24$. Рассмотрим возможные варианты:

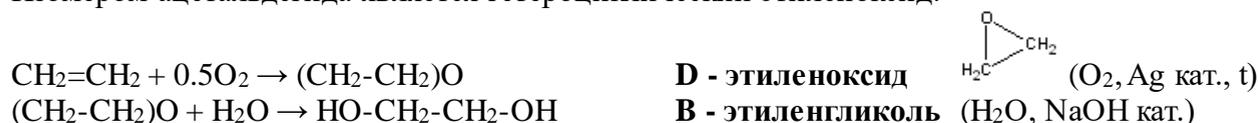
а) $y=1$, тогда $x=4$. б) $y=2$, тогда $x=32$, не подходит.

Следовательно, формула веществ **C** и **D**: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$.

Превращение этиленгликоля $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ в продукт **C** ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) должно сопровождаться дегидратацией с образованием ацетальдегида через неустойчивый енол:



Изомером ацетальдегида является гетероциклический этиленоксид:



Вещества **E**, **F** имеют удвоенное число атомов углерода, C_4 .

Найдем формулу вещества **E** по известному содержанию кислорода 45.28%. Примем формулу **E** за $\text{C}_4\text{H}_x\text{O}_y$. $16y/(48+x+16y)=0.4528$. Отсюда $x=19.34y-48$.

Рассмотрим возможные варианты:

а) $y=1$, тогда $x<0$, не подходит; б) $y=2$, тогда $x<0$, не подходит; в) $y=3$, тогда $x=10$.

Значит формула вещества **E** $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$. Это диэтиленгликоль, получающийся присоединением этиленгликоля к этиленоксиду в раскрытом напряженном 3-членном цикле, без выделения воды:

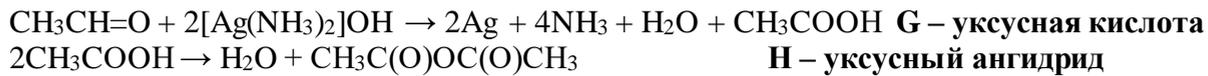


Соединение **F** имеет 4 атома углерода, получается в ходе реакции межмолекулярной дегидратации с замыканием устойчивого 6-членного гетероцикла. По содержанию кислорода 36.36% находим аналогично вышеописанному его формулу. Примем формулу **F** за $\text{C}_4\text{H}_x\text{O}_y$. $16y/(48+x+16y)=0.3636$. Отсюда $x=28y-48$. Рассмотрим возможные варианты:

а) $y=1$, тогда $x<0$, не подходит; б) $y=2$, тогда $x=8$; в) $y=3$, тогда $x=36$, не подходит.
Значит формула вещества **F** $C_4H_8O_2$.



Реакция серебряного зеркала сопровождается окислением ацетальдегида до уксусной кислоты **G** ($C_2H_4O_2$, 53.33% кислорода), которая при нагревании межмолекулярно дегидратируется через стадию образования кетена $CH_2=C=O$ до уксусного ангидрида **H** ($C_4H_6O_3$, 47.06% кислорода).



За установление брутто-формул 7 веществ **A-G** по 0.5 б. 3.5 б.
За установление структурных формул 7 веществ **A-G** по 0.5 б. 3.5 б.
За установление брутто- и структурной формулы **H** 2 б.
За 8 уравнений по 2 б. 16 б.

Итого 25 баллов

Задача 10-4

В 1792 г. в местечке Жавель под Парижем начали производить жавелевую воду пропусканием хлора через раствор КОН на холоду. Спустя 30 лет французский фармацевт А.Ж. Лабаррак усовершенствовал процесс, заменив КОН на дешевую кальцинированную соду. До сих пор это средство применяется для обеззараживания санитарных помещений, воды в бассейнах, для отбеливания ткани и бумаги.

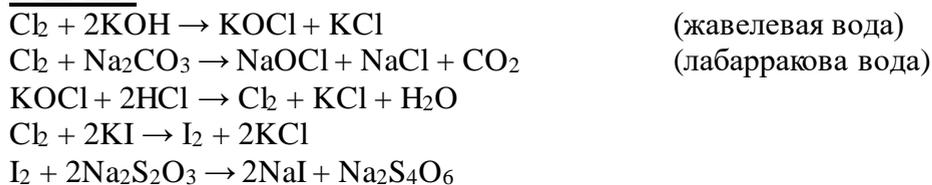
Анализ образца жавелевой воды на содержание активного хлора провели следующим образом. Отобрали 50 г пробы этой воды, добавили избыток соляной кислоты, избыток йодида калия, затем оттитровали раствором тиосульфата натрия (0.1 моль/л) до полного обесцвечивания. Эквивалентный объем тиосульфата составил 20 мл, отсюда вычисленная массовая доля активного хлора в жавелевой воде составила 0.142%.

1. Запишите 2 уравнения реакций, протекающих при получении жавелевой и лабарраковой воды.
2. Запишите 3 уравнения реакций, протекающих в ходе анализа при добавлении к жавелевой воде HCl, затем KI, затем тиосульфата натрия.
3. Выведите формулу расчета массовой доли активного хлора в жавелевой воде через эквивалентный объем раствора тиосульфата натрия (мл), концентрацию его (моль/л), массу анализируемой пробы (г).

Известно, что при растворении хлора в воде на холоду получается слабая кислота **X** и сильная кислота **Y**. Если из чистой кислоты **X** в количестве 4.44 моль приготовить 1 л водного раствора при комнатной температуре, то наблюдаются одновременно и обратимый распад кислоты на ионы со степенью диссоциации 0.01%, и обратимый распад кислоты до воды и оксида хлора со степенью диссоциации 10%.

4. Запишите 3 уравнения описанных реакций (хлора с водой, распада кислоты **X** с образованием ионов водорода, оксида хлора).
5. Вычислите молярную концентрацию оксида хлора и ионов H^+ в этом растворе.

Решение



Вывод формулы расчета массовой доли активного хлора в жавелевой воде.

По результатам описанного анализа $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.02\text{л} \cdot 0.1 \text{ моль/л} = 0.002 \text{ моль}$.

$n(\text{I}_2) = 0.5n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.001 \text{ моль}$. $n(\text{Cl}_2) = n(\text{I}_2) = 0.001 \text{ моль}$. $m(\text{Cl}_2) = 0.071\text{г}$, это значение поделенное на 50г пробы составит 0.142%. Следовательно, «активный хлор» - это хлор, выделяющийся из KOC1 при подкислении соляной кислотой.

$\omega(\text{активного хлора}) = 0.5 \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot 71/m$, или в сокращенной форме:

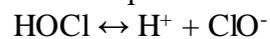
$\omega(\text{активного хлора}) = 3.55V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/m$.

Уравнения образования и диссоциации хлорноватистой кислоты до оксида хлора:



Поскольку реакция дегидратации протекает на 10%, то в 1 л раствора из 4.44 моль исходной HOCl 0.444 моль разложится до 0.222 моль Cl_2O , и количество HOCl уменьшится примерно до 4 моль. **$[\text{Cl}_2\text{O}] = 0.222 \text{ моль/л}$.**

Уравнение электролитической диссоциации хлорноватистой кислоты:



При известной степени электролитической диссоциации HOCl 0.01% количество ионов H^+ будет равно 0.0004 моль. **$[\text{H}^+] = 0.0004 \text{ моль/л}$.**

За 8 уравнений по 2 б.

16 б.

За формулу расчета $\omega(\text{активного хлора})$

3 б.

За определение $[\text{Cl}_2\text{O}]$ и $[\text{H}^+]$ по 3 б.

6 б.

Итого 25 баллов