

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

Задача 11-1

Для получения серебристо-белого металла **X** минерал **A** сплавляют с Na_2CO_3 в струе кислорода и полученную массу растворяют в горячей воде. Образовавшийся черно-коричневый осадок отфильтровывают, а оставшийся желтый раствор вещества **B** концентрируют и пропускают через него ток сухого HCl . При этом из раствора выпадает желтый аморфный осадок кислоты, которую отделяют, промывают, высушивают и прокаливают. Образовавшееся при этом лимонно-желтое соединение **Г** прокаливают в струе водорода и получают **X**, причем из 500.0 мг соединения **Г** образуется 396.5 мг **X**.

1. Установите химические формулы веществ **A**, **B**, **Г**, **X**, если черно-коричневый осадок содержит железо и марганец. Ответ подтвердите соответствующими расчетами. Напишите уравнения протекающих реакций.

2. Зачем концентрируют раствор?

3. Почему пропускают ток газообразного HCl , а не используют водный раствор HCl ?

4. Как называется минерал **A**?

При расчетах используйте значения атомных масс элементов с одним знаком после запятой.

Решение

1. Учитывая, что в черном осадке содержатся Fe и Mn и, исходя из условий реакции, можно предположить, что образовалась смесь их оксидов, то есть металл **X** находился в минерале в виде аниона кислоты. Желтый аморфный осадок кислоты, нерастворимый в воде, – это H_2WO_4 . Тогда **B** – Na_2WO_4 (2 б), **Г** – WO_3 (2 б), а **X** – W (2 б).

Этот вывод можно подтвердить расчетным путем: 500 мг оксида содержит 103.5 мг кислорода и 396.5 мг металла. Следовательно, молярная масса эквивалента металла $A(M)/z$ равна 30.647 г/моль:

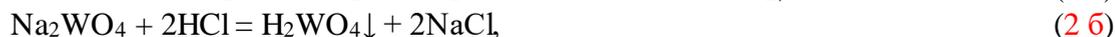
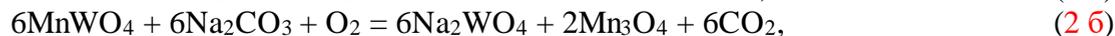
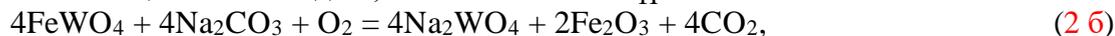
$$396.5 - 103.5$$

$$A(M)/z - 16/2$$

Составляем таблицу для разных значений числа эквивалентности z : (4 б)

z	1	2	3	4	5	6	7	8
$M(X)$	30.6	61.3	91.9	122.6	153.2	183.9	214.5	245.1

Из таблицы можно видеть, что металл – вольфрам.



2. Раствор концентрируют для более полного осаждения. (1 б)

3. Нельзя использовать раствор HCl , поскольку в разбавленном растворе реакция идет не до конца. (1 б)

4. Минерал **A** – вольфрамит (1 б) $x\text{FeWO}_4 \cdot y\text{MnWO}_4$ (2 б).

Разбалловка:

За установление химической формулы соединений X , A , B , Г	2·4=8 б
За вычисления	4 б
За уравнения реакций	2·5=10 б
За объяснение причины концентрирования	1 б
За объяснение использования газообразного HCl	1 б
За название минерала	1 б
Всего	25 баллов

Задача 11-2

К 800 мл раствора соляной кислоты с концентрацией 0.0125 моль/л прилили 200 мл раствора AgNO_3 с концентрацией 0.0550 моль/л. Известно, что при этих условиях поверхность образовавшегося осадка адсорбирует свободные ионы Ag^+ из раствора таким образом, что каждые 100 ионов Cl^- на поверхности кристалла притягивают 5 ионов Ag^+ .

1. Вычислите массу образовавшегося осадка AgCl .

2. Вычислите заряд, который приобретает поверхность каждой частицы осадка вследствие адсорбции ионов Ag^+ из раствора исходя из предположения, что все кристаллы осадка одинаковые и имеют форму куба, на ребре которого размещается 20 ионов Ag^+ и 20 ионов Cl^- .

3. Вычислите массу ионов Ag^+ , адсорбированных поверхностью всего осадка.

Решение

1. Найдем количество вещества каждого из реагентов:

$$n(\text{HCl}) = 0.0125 \text{ моль/л} \cdot 0.800 \text{ л} = 0.0100 \text{ моль};$$

$$n(\text{AgNO}_3) = 0.055 \text{ моль/л} \cdot 0.200 \text{ л} = 0.0110 \text{ моль}.$$

Следовательно, образовалось 0.01 моль AgCl массой:

$$m(\text{AgCl}) = 143.5 \text{ г/моль} \cdot 0.0100 \text{ моль} = 1.44 \text{ г.} \quad (8 \text{ б})$$

2. Вычислим количество ионов Cl^- на поверхности одной грани куба. В ряду вдоль ребра 20 ионов, таких рядов на грани $20 \cdot 2 = 40$, поэтому на поверхности одной грани куба $20 \cdot 20 \cdot 2 = 800$ ионов Cl^- . Если это количество умножить на 6 граней, получим завышенное число, поскольку ионы на ребрах будут учтены дважды, а на вершинах – трижды. С учетом этого получаем:

$$2 \cdot [20 \cdot 20 \cdot 2 + 19 \cdot 20 \cdot 2 + 19 \cdot 19 \cdot 2] = 4564 \text{ ионов } \text{Cl}^-.$$

Адсорбированных ионов Ag^+ на поверхности одной кубической частицы $0.05 \cdot 4564 = 228$, их заряд равен $228 \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} = 3.66 \cdot 10^{-17} \text{ Кл}$. (8 б)

3. Количество ионов Cl^- , содержащихся в одной кубической частице осадка, равно $800 \cdot 2 \cdot 20 = 32000$, а во всем осадке содержится $0.0100 \text{ моль} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

Отсюда число частиц осадка $0.0100 \text{ моль} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} / 32000$, число адсорбированных ионов Ag^+ на поверхности осадка равно $228 \cdot (0.0100 \text{ моль} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} / 32000)$.

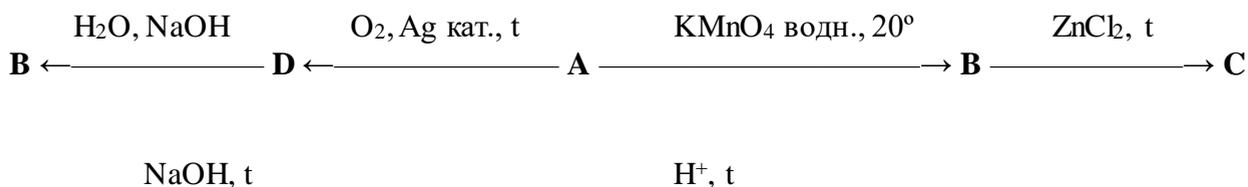
Молярная масса $M(\text{Ag}^+) = 108 \text{ г/моль}$, масса Ag^+ , адсорбированных поверхностью всего осадка, равна $108 \cdot 228 \cdot (0.0100 \text{ моль} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} / (6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 32000)) = 0.0077 \text{ г}$. (9 б)

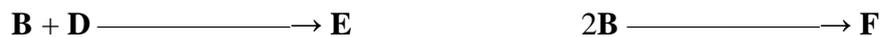
Разбалловка:

За расчет массы осадка	8 б
За расчет заряда	8 б
За расчет массы ионов серебра	9 б
Всего	25 баллов

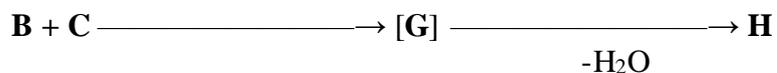
Задача 11-3

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, **E** и **G** — изомеры, **F** и **H** — изомеры. Молекулы **D**, **F**, **H** являются гетероциклическими (цикл не только из углеродных атомов). Массовая доля кислорода в соединениях **C**, **F** равна 36.36%, а в соединении **E** — 45.28%. Расшифруйте состав и напишите структурные формулы 8 веществ **A-H**, составьте уравнения 8 реакций.





Вещество **Н** получается нагреванием смеси **В** и **С** (1:1) в кипящем толуоле в присутствии катализатора пара-толуолсульфокислоты с непрерывной отгонкой выделяющейся воды.



Решение

Вычислим формулу углеводорода **А**. $n(\text{C}) : n(\text{H}) = 0.8571/12 : 0.1429/1 = 0.0714 : 0.1429 = 1 : 2$. 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 **В** по массовой доле углерода 38.71%.



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



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

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

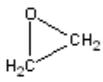
а) $y=1$, тогда $x=4$. б) $y=2$, тогда $x=32$, не подходит.

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

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



Изомером ацетальдегида является гетероциклический этиленоксид:



Вещества **Е**, **Г**, **Н** имеют удвоенное число атомов углерода, C_4 .

Найдем формулу вещества **Е** по известному содержанию кислорода 45.28%. Примем формулу **Е** 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 **Е** $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$. Это диэтиленгликоль, получающийся присоединением этиленгликоля к этиленоксиду в раскрытом напряженном 3-членном цикле, без выделения воды:



Соединение **Г** 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 **Г** за $\text{C}_4\text{H}_x\text{O}_y$.

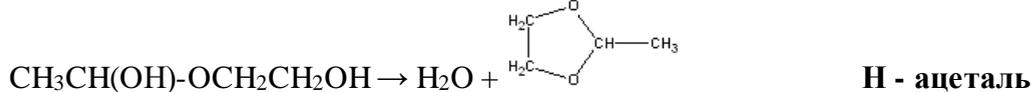
$16y/(48+x+16y)=0.3636$. Отсюда $x=28y-48$. Рассмотрим возможные варианты:

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** $C_4H_8O_2$.



Соединение **G** является по условию задачи изомером диэтиленгликоля **E** и имеет формулу $C_4H_{10}O_3$. Получается присоединением этиленгликоля к ацетальдегиду по связи $C=O$ с образованием полуацетала. Затем замыкается 5-членный гетероцикл в ходе внутримолекулярной дегидратации с образованием воды и ацетала **H**, формула которого $C_4H_8O_2$. Эта реакция в органическом синтезе является методом защиты альдегидной группы с помощью этиленгликоля. Защита снимается кислым гидролизом.



За установление брутто-формулы 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 ацетала **H** 2 б.

За 8 уравнений по 2 б. 16 б.

Итого 25 баллов

Задача 11-4

В 1792 г. в местечке Жавель под Парижем начали производить жавелевую воду пропусканием хлора через раствор KOH на холоду. Спустя 30 лет французский фармацевт А.Ж. Лабаррак усовершенствовал процесс, заменив KOH 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%.

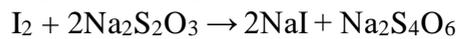
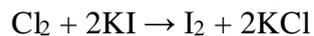
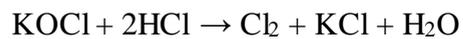
1. Запишите 2 уравнения реакций, протекающих при получении жавелевой и лабарраковой воды.
2. Запишите 3 уравнения реакций, протекающих в ходе анализа при добавлении к жавелевой воде HCl , затем KI , затем тиосульфата натрия.
3. Выведите формулу расчета массовой доли активного хлора в жавелевой воде через 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:

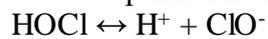
$\omega(\text{активного хлора}) = 3.55V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/m$

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 Cl₂O, и количество HOCl уменьшится примерно до 4 моль. **[Cl₂O]=0.222 моль/л.**

Уравнение электролитической диссоциации хлорноватистой кислоты:



При известной степени электролитической диссоциации HOCl 0.01% количество ионов H⁺ будет равно 0.0004 моль. **[H⁺]=0.0004 моль/л.**

За 8 уравнений по 2 б.

16 б.

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

3 б.

За определение [Cl₂O] и [H⁺] по 3 б.

6 б.

Итого 25 баллов

«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°C 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:

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

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)

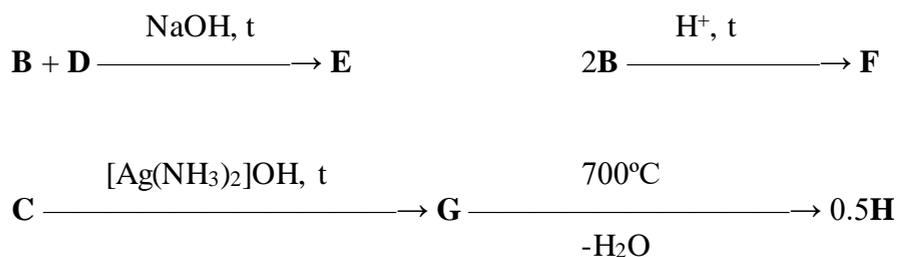
Разбалловка:

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:

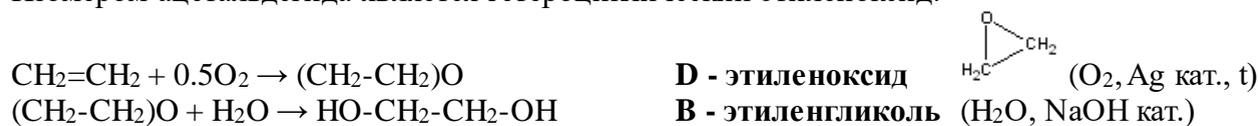
а) $y=1$, тогда $x=4$. б) $y=2$, тогда $x=32$, не подходит.

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:

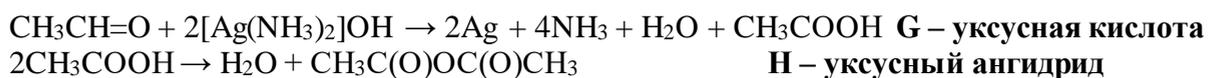


Соединение **F** имеет 4 атома углерода, получается в ходе реакции межмолекулярной дегидратации с замыканием устойчивого 6-членного гетероцикла. По содержанию кислорода 36.36% находим аналогично вышеописанному его формулу. Примем формулу **F** за $\text{C}_4\text{H}_x\text{O}_y$. $16y/(48+x+16y)=0.3636$.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

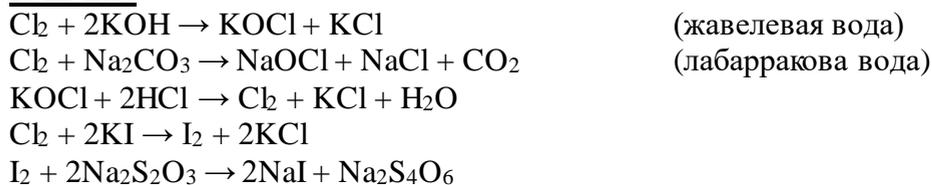
Анализ образца жавелевой воды на содержание активного хлора провели следующим образом. Отобрали 50 г пробы этой воды, добавили избыток соляной кислоты, избыток йодида калия, затем оттитровали раствором тиосульфата натрия (0.1 моль/л) до полного обесцвечивания. Эквивалентный объем тиосульфата составил 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:

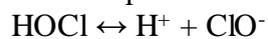
$\omega(\text{активного хлора}) = 3.55V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/m$.

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

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

Задача 9-1

При полном сгорании в хлоре некоторого металла, который при данных условиях образует трехзарядный катион, было затрачено 6.72 л (н.у.) хлора и образовалось 32.47 г хлорида.

1. О каком металле идет речь?
2. Какие степени окисления может проявлять этот металл в соединениях? Ответ проиллюстрируйте примерами.
3. Какую массу диоксида марганца и объем раствора соляной кислоты (плотность 1.15 г/мл) с массовой долей 30% необходимо взять для получения хлора, требуемого для первой реакции, если он образуется с выходом 70%?

Решение

1. Уравнение реакции: $2M + 3Cl_2 = 2MCl_3$

$$n(Cl_2) = 6.72 \text{ л} / 22.4 \text{ л/моль} = 0.3 \text{ моль}$$

$$n(MCl_3) = 2 \cdot 0.3 / 3 = 0.2 \text{ моль}$$

$$M(MCl_3) = 32.47 \text{ г} / 0.2 \text{ моль} = 162.35 \text{ г/моль}$$

$$M(M) = 162.35 - 3 \cdot 35.5 = 55.85 \text{ г/моль},$$

(3 б)

M – железо.

(3 б)

2. Степени окисления железа в веществах:

+3 (FeCl₃);

(1+1=2 б)

+2 (FeSO₄);

(1+1=2 б)

смешанные +2/+3, формально +1.33 (Fe₃O₄);

(1+1=2 б)

+6 (K₂FeO₄);

(1+1=2 б)

0 (Fe(CO)₅).

(1+1=2 б)

3. Уравнение реакции:



(1 б)

$n(Cl_2) = 0.30$ моль. С учетом стехиометрии реакции:

$$n(MnO_2) = n(Cl_2) = 0.30 \text{ моль}, n(HCl) = 4 \cdot n(Cl_2) = 1.20 \text{ моль}.$$

Учитывая выход 70%, получаем:

$$m(MnO_2) = 0.3 \text{ моль} \cdot 86.9 \text{ г/моль} / 0.7 = 37.2 \text{ г},$$

(4 б)

$$V(HCl) = 1.20 \text{ моль} \cdot 36.5 \text{ г/моль} / (0.3 \cdot 1.15 \text{ г/мл} \cdot 0.7) = 181.4 \text{ мл}.$$

(4 б)

Разбалловка:

За установление природы металла	3(расчет)+3(правильный ответ)=6 б
За указание каждой степени окисления + пример	(1+1)·5=10 б
За уравнение реакции между MnO ₂ и HCl	1 б
За расчет массы MnO ₂	4 б
За расчет объема HCl	4 б
Всего	25 баллов

Задача 9-2

Водный раствор соединения А является аналитическим реагентом, который используется для идентификации многих катионов. При добавлении к водному раствору А соляной кислоты выделяется бесцветный газ В, который имеет неприятный запах, а в растворе остается соль С. При добавлении щелочи к раствору соединения А выделяется бесцветный газ Д с неприятным запахом, а в растворе остается соль Е. При пропускании газа В через раствор Cu(NO₃)₂ выпадает черный осадок соединения Ф. Молярные массы газов В и Д относятся друг к другу как 2 : 1.

1. Расшифруйте вещества, обозначенные буквами.

- Назовите соединение А.
- Напишите уравнения всех упомянутых реакций.

Решение

- А – $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, (2 б)

В – H_2S , (2 б)

С – NH_4Cl , (2 б)

Д – NH_3 , (2 б)

Е – Na_2S , (2 б)

Ф – CuS . (2 б)
- Сульфид аммония. (1 б)
- $(\text{NH}_4)_2\text{S} + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{S} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$, (4 б)

$(\text{NH}_4)_2\text{S} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{S} + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, (4 б)

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{CuS} + 2\text{HNO}_3$. (4 б)

Разбалловка:

За расшифровку веществ	2·6 = 12 б
За название вещества А	1 б
За написание уравнений реакций	4·3 = 12 б
Всего	25 баллов

Задача 9-3

Изолирующий противогаз в отличие от фильтрующего обеспечивает человека пригодным для дыхания воздухом по замкнутому циклу, освобождая выдыхаемый воздух от углекислого газа, паров воды и насыщая кислородом. Рабочее вещество такого противогаса — твердое бинарное кислородное соединение щелочного металла. Оно вступает в реакцию с углекислым газом в мольном соотношении 1:1 и в массовом соотношении 1:0.5641, при этом выделяются карбонат металла и кислород. Определите металл, рабочее вещество противогаса и напишите уравнения его реакций с углекислым газом и водой.

Решение

Определим металл по результатам реакции бинарного соединения с углекислым газом. Поскольку соотношение реагентов 1:1 и образуется карбонат Met_2CO_3 , то формулу соединения можно принять за Met_2O_x . Известны оксиды, пероксиды, надпероксиды, озониды щелочных металлов.



$$M(\text{Met}_2\text{O}_x) = M(\text{CO}_2) / 0.5641 = 78 \text{ г/моль.}$$

В случае $x=1$ атомная масса металла M составила бы: $M = 0.5(78 - 16) = 31$. Нет такого металла.

В случае $x=2$ атомная масса металла составила бы $M = 0.5(78 - 32) = 23$. Это натрий.

В случае $x=3$ атомная масса металла M составила бы: $M = 0.5(78 - 48) = 15$. Нет такого металла.



За определение металла натрия 5 б.

За определение формулы Na_2O_2 10 б.

За 2 уравнения реакций по 5 б. 10 б.

Итого 25 баллов

Задача 9-4

Смесь 32г водорода, 32г кислорода и 36г гелия подожгли в закрытом сосуде. Определите, какие вещества и в каких мольных количествах останутся в сосуде после полного протекания реакции. Сколько атомов гелия будет приходиться на каждый атом кислорода в конечной смеси? Сколько атомов гелия будет приходиться на каждую молекулу водорода в конечной смеси? Какое давление (в атмосферах) образует конечная смесь продуктов в сосуде емкостью

22.4л при температурах а) 273К, б) 273°C? Запишите уравнение реакции.

Решение

$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ Реакция является сильно экзотермической и идет необратимо до полного расходования одного из реагентов. В исходной смеси содержались вещества в количествах: $n(\text{H}_2)=32/2=16$ моль, $n(\text{O}_2)=32/32=1$ моль, $n(\text{He})=36/4=9$ моль. Кислород в недостатке.

В конечной смеси будут содержаться газообразные водород и гелий, а также вода (жидкая или парообразная):

$n(\text{H}_2)=16-2=14$ моль; $n(\text{H}_2\text{O})=2$ моль; $n(\text{He})=9$ моль.

На 2 моля атомов кислорода в составе 2 моль воды будет приходиться 9 моль гелия, то есть на 1 атом кислорода — 4.5 атомов гелия.

На 14 моль водорода будет приходиться 9 моль гелия, то есть на 1 молекулу водорода — 0.643 атомов гелия.

Определим давление продуктов реакции.

Вариант 1. При 273К вода жидкая либо твердая, газовая смесь включает только 14 моль водорода и 9 моль гелия, в сумме 23 моль. Применим уравнение Менделеева-Клапейрона.

$PV=nRT$. $P=nRT/V=23*0.082*273/22.4=23$ атм.

Вариант 2. При 273 °С (т.е. 546К) вода газообразная, газовая смесь включает 14 моль

водорода, 9 моль гелия, 2 моль воды, в сумме 25 моль. Применим уравнение Менделеева-Клапейрона. $PV=nRT$. $P=nRT/V=25*0.082*546/22.4=50$ атм.

За уравнение реакции	1 б.
За 3 вещества в конечной смеси по 2 б.	6 б.
За расчет количества водорода и воды по 3 б.	6 б.
За расчет числа атомов гелия (4.5) на атом кислорода	3 б.
За расчет числа атомов гелия (0.643) на молекулу водорода	3 б.
За расчет давления при температурах 273К и 273°C по 3 б.	6 б.

Итого 25 баллов

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

Задача 8-1

Минерал X содержит железо (массовая доля $\omega(\text{Fe}) = 36.8\%$) и еще два элемента, массовые доли которых совпадают (с точностью до десятых процента).

1. Определите формулу минерала. Ответ подтвердите необходимыми расчетами.
2. Укажите степени окисления элементов, входящих в состав минерала.

Решение

1. Пусть формульная единица вещества содержит один атом железа. Тогда ее молярная масса составляет $55.8/0.368 = 151.6$ (г/моль). Следовательно, молярная масса остатка $151.6 - 55.8 = 95.8$ (г/моль). На каждый из двух неизвестных элементов приходится по 47.9 г/моль. Это могут быть Ti и 3O. **(6 б)**

Тогда формула соединения – FeTiO_3 , один из минералов титана. **(10 б)**

2. Степени окисления: Fe +2, **(3 б)**
 Ti +4, **(3 б)**
 O –2. **(3 б)**

Разбалловка:

За установление химической формулы соединений X	10 б
За вычисления	6 б
За установление степеней окисления	3+3+3=9 б
Всего	25 баллов

Задача 8-2

1. Заполните пропуски в таблице:

Атом	Число протонов	Число электронов	Число нейтронов	Массовое число
Ca				40
		52		128
	66		96	
			42	75

2. Запишите электронные конфигурации внешних оболочек атомов элементов.
3. Исходя из электронного строения атомов, предложите характерные степени окисления элементов в их соединениях. Для каждого из степеней окисления приведите по одному примеру соединений.
- 4.

Решение

Атом	Число протонов	Число электронов	Число нейтронов	Массовое число
Ca	20 (1 б)	20 (1 б)	20 (1 б)	40
Te (1 б)	52 (1 б)	52	76 (1 б)	128
Dy (1 б)	66	66 (1 б)	96	162 (1 б)
As (1 б)	33 (1 б)	33 (1 б)	42	75

1. Ca: $4s^2$ **(1 б)**,
 Te: $4d^{10}5s^2p^4$ **(1 б)**,
 Dy: $6s^24f^{10}$ **(1 б)**,
 As: $4s^24p^3$ **(1 б)**.
2. Ca: +2 (CaCl_2) **(1 б)**;
 Te: –2 (H_2Te) **(1 б)**, +4 (TeO_2) **(1 б)**, +6 (H_6TeO_6) **(1 б)**;

Dy : +2 (DyCl₂) (1 б), +3 (DyCl₃) (1 б);
As: -3 (AsH₃) (1 б), +3 (As₂O₃) (1 б), +5 (As₂O₅) (1 б).

Разбалловка:

За заполнение таблицы (каждая ячейка по 1 б)	1·12 = 12 б
За написание электронной конфигурации	1·4=4 б
За указание степени окисления и пример	9 б
Всего	25 баллов

Задача 8-3

Два химических элемента находятся в одном периоде Периодической таблицы Д.И. Менделеева. Основной изотоп каждого элемента включает число протонов равное числу нейтронов. Между собой эти элементы образуют два соединения с различным массовым соотношением 1:1.333 и 1:2.667. Определите эти элементы, напишите формулы двух соединений. Подтвердите состав расчетами. Приведите названия простых веществ, образуемых элементами.

Решение

Всего несколько элементов имеют в основных изотопах равное число нейтронов и протонов: гелий, углерод, азот, кислород, неон, магний, кремний, сера, кальций. Несколько простых веществ образуют элементы С, О, S, Р. Из них в одном периоде находятся О и С. Между собой они образуют два распространенных оксида СО и СО₂. Массовое соотношение углерода и кислорода равно в случае СО $m(C):m(O)=12:16=1:1.333$, а в случае СО₂ $m(C):m(O)=12:32=1:2.667$.

Элемент кислород образует простые вещества кислород О₂ и озон О₃, углерод — графит, алмаз, карбин, фуллерен, графен.

За определение углерода и кислорода по 3 б.	6 б.
За определение формул СО и СО ₂ по 3 б.	6 б.
За подтверждение массового соотношения С и О по 3 б.	6 б.
За названия 7 простых веществ по 1 б.	7 б.

Итого 25 баллов

Задача 8-4

Смесь 32г водорода, 32г кислорода и 36г гелия подожгли в закрытом сосуде. Определите, какие вещества и в каких мольных количествах останутся в сосуде после полного протекания реакции. Сколько атомов гелия будет приходиться на каждый атом кислорода в конечной смеси? Сколько атомов гелия будет приходиться на каждую молекулу водорода в конечной смеси? Запишите уравнение реакции.

Решение

$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ Реакция является сильно экзотермической и идет необратимо до полного расходования одного из реагентов. В исходной смеси содержались вещества в количествах: $n(H_2)=32/2=16$ моль, $n(O_2)=32/32=1$ моль, $n(He)=36/4=9$ моль. Кислород в недостатке. В конечной смеси будут содержаться газообразные водород и гелий, а также вода (жидкая или парообразная):

$n(H_2)=16-2=14$ моль; $n(H_2O)=2$ моль; $n(He)=9$ моль.

На 2 моля атомов кислорода в составе 2 моль воды будет приходиться 9 моль гелия, то есть на 1 атом кислорода — 4.5 атомов гелия.

На 14 моль водорода будет приходиться 9 моль гелия, то есть на 1 молекулу водорода — 0.643 атомов гелия.

За уравнение реакции	4 б.
За 3 вещества в конечной смеси по 3 б.	9 б.

За расчет количества водорода и воды по 3 б. 6 б.
За расчет числа атомов гелия (4.5) на атом кислорода 3 б.
За расчет числа атомов гелия (0.643) на молекулу водорода 3 б.

Итого 25 баллов