



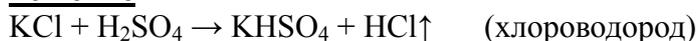
Межрегиональная олимпиада школьников  
"Будущие исследователи – будущее науки" 2013/2014

Химия. Финал  
11 класс

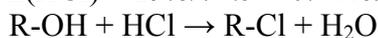
**Задача 11-1**

При растворении 29.8 г хлорида калия в горячей концентрированной серной кислоте выделился газ, которого достаточно для превращения 24.8 г многоатомного спирта в его моногалогенпроизводное при полном протекании реакции по одной гидроксильной группе. Полученный продукт легко реагирует с натрием, и в различных температурных условиях могут получаться алкоголяты натрия и простые эфиры. Запишите уравнения приведенных реакций и назовите продукты.

**Решение**

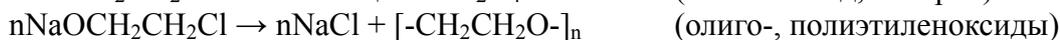
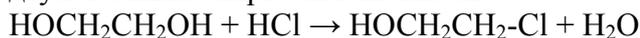


$$n(\text{KCl}) = 29.8/74.5 = 0.4 \text{ моль. } n(\text{HCl}) = n(\text{KCl}) = 0.4 \text{ моль.}$$



$$n(\text{ROH}) = n(\text{HCl}) = 0.4 \text{ моль. } M(\text{ROH}) = 24.8/0.4 = 62 \text{ г/моль.}$$

При такой низкой молярной массе единственным вариантом многоатомного спирта является двухатомный спирт этиленгликоль.



**Задача 11-2**

Автомобили оснащены свинцовыми аккумуляторными батареями, которые питают бортовую электрическую сеть электроприборов, включая стартер, системы зажигания, отопления, освещения, навигации, охраны и т.д. Процессы, проходящие в аккумуляторе, можно выразить одним термохимическим уравнением обратимой реакции:



-В каком направлении протекает реакция при разрядке аккумулятора, при зарядке? Поясните.

-Определите значение стандартной энтальпии образования диоксида свинца, если известны энтальпии образования  $\Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O}_\text{ж}) = -285.8 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta H^\circ(\text{H}_2\text{SO}_4\text{ж}) = -814.2 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta H^\circ(\text{PbSO}_4\text{т}) = -918.1 \text{ кДж/моль}$ .

-Постоянный ток или переменный вырабатывает аккумулятор?

-Если фары горели 10 мин, питаясь только от аккумулятора при выключенном двигателе и потребляя ток 10А, то какое количество электричества истрачено?

-Как изменилась масса металлического свинца на пластинах аккумулятора за эти 10 минут?

-При работе аккумулятора даже при отсутствии испарения воды плотность электролита то увеличивается, то уменьшается, по плотности судят о степени его зарядки. Поясните, плотность выше у разряженной или заряженной батареи?

**Решение**

1. Самопроизвольный процесс разрядки аккумулятора — экзотермический, реакция протекает слева направо. При зарядке — справа налево.

2.  $\Delta H^\circ_{\text{реакции}} = -502.8 \text{ кДж} = 2\Delta H^\circ(\text{обр. H}_2\text{O}_{\text{ж}}) + 2\Delta H^\circ(\text{обр. PbSO}_{4\text{т}}) - 2\Delta H^\circ(\text{обр. H}_2\text{SO}_{4\text{ж}}) - \Delta H^\circ(\text{обр. PbO}_{2\text{т}})$ . Отсюда  $\Delta H^\circ(\text{обр. PbO}_{2\text{т}}) = +502.8 - 2 \cdot 285.8 - 2 \cdot 918.1 + 2 \cdot 814.2 = -276.6 \text{ кДж/моль}$ .

3. Постоянный ток.

4. Определим количество электричества:  $Q = 10\text{А} \cdot 600 \text{с} = 6000 \text{Кл}$ .

5. Определим количество электронов, переданных свинцом за 10 минут.  $n(e) = 6000/96500 = 0.0622 \text{ моль}$ . Каждый атом свинца теряет 2 электрона, превращаясь в ион  $\text{Pb}^{2+}$ . Масса свинца на пластинах убавится на  $m(\text{Pb}) = 0.0622 \cdot 208/2 = 6.47 \text{ г}$ .

6. Плотность электролита у заряженной батареи выше, а у разряженной ниже, так как при работе кислота расходуется, а вода выделяется. Выделяющийся сульфат свинца мало растворим.

### Задача 11-3

При сливании голубого раствора соли А и раствора пищевой соды при нагревании выпадает осадок В светло-зеленого цвета. Прокаливание В массой 66.34 г при 180°C приводит к образованию черного вещества С и смеси газов объемом 22.3 л. При сливании раствора вещества А и насыщенного раствора кальцинированной соды при нагревании выпадает осадок синего цвета D. Прокаливание D массой 103.4 г при 220°C также приводит к образованию вещества С и газовой смеси объемом 36.4 л. Известно, что после нагревания 24.97 г вещества А до 250°C потеря массы составляет 9.01 г, а при дальнейшем прокаливании выше 720°C образуется вещество С массой 7.96 г. Объемы смесей измерены при температуре протекания реакций и давлении 1 атм.

- 1) Расшифруйте вещества А-D. Запишите уравнения химических реакций для всех описанных преобразований.
- 2) Приведите уравнения химических реакций, происходящих при добавлении к раствору соли А растворов йодида, цианида и роданида калия.
- 3) Чем объясняется окраска вещества А и ее раствора? Изобразите геометрическое строение ионов, на которые А распадается в растворе. Определите степени гибридизации неконцевых атомов.

### **Решение.**

1) А –  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

В –  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$

С –  $\text{CuO}$

D –  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$

$\text{CuSO}_4 + \text{NaHCO}_3 = \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3 \downarrow (\text{св.зел}) + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3 = 2\text{CuO} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O} \uparrow (180^\circ\text{C})$

$3\text{CuSO}_4 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{конц}) + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3 \downarrow (\text{син}) + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 \uparrow$

$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3 = 3\text{CuO} + 2\text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O} \uparrow (220^\circ\text{C})$

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} (250^\circ\text{C})$

$2\text{CuSO}_4 = \text{CuO} + 2\text{SO}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow (720^\circ\text{C})$

2)  $2\text{CuSO}_4 + 4\text{KI} = \text{Cu}_2\text{I}_2 \downarrow + \text{I}_2 \downarrow + 2\text{K}_2\text{SO}_4$

$2\text{CuSO}_4 + 4\text{KCN} = 2\text{CuCN} \downarrow + (\text{CN})_2 \uparrow + 2\text{K}_2\text{SO}_4$

$2\text{CuSO}_4 + 4\text{KSCN} = 2\text{CuSCN} \downarrow + (\text{SCN})_2 \uparrow + 2\text{K}_2\text{SO}_4$

3) Окраска, как кристаллического  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , так и его раствора определяется наличием гидратированных катионов меди(II). При избытке воды в первой координационной сфере находятся 6 молекул воды, катион  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  имеет строение искривленного октаэдра, гибридизация  $sp^3d^2$ . Сульфат-ионы имеют тетраэдрическое строение, сера находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации.

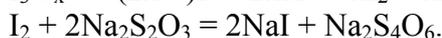
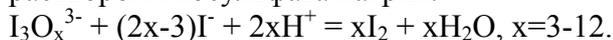
### Задача 11-4

В аналитическую лабораторию для анализа поступило бесцветное растворимое в воде вещество стехиометрического состава  $ZK_2I_3O_x$ . Аналитик растворил навеску этого вещества массой 6.520 г в 100.00 мл дистиллированной воды, а затем отобрал аликвоту 10.0 мл и добавил избыток подкисленного раствора йодида калия. На титрование выделившегося йода потребовалось 48.0 мл раствора  $Na_2S_2O_3$  с концентрацией 0.500 моль/л. Известно, что Z - однозарядный катион, который не вступает в окислительно-восстановительные реакции, а все атомы йода в составе анализируемого соединения находятся в одинаковой положительной степени окисления

- 1) Установите коэффициенты x и Z.
- 2) Определите степень окисления и тип гибридизации орбиталей атома йода в данном соединении. Предложите структуру аниона, что входит в состав этого вещества.
- 3) Напишите уравнения реакций, использованных в ходе анализа.

### Решение.

1) В данном соединении йод находится в положительной степени окисления, поэтому добавление йодида калия ведет к образованию свободного йода, который затем титруют раствором тиосульфата натрия.



Количество вещества выделившегося йода

$$n(I_2) = 0.048 \cdot 0.500 \cdot 100.0 / (2 \cdot 10.0) = 0.12 \text{ моль.}$$

$$\text{Молярная масса соли } M(ZK_2I_3O_x) = m(ZK_2I_3O_x) \cdot x / n(I_2).$$

$$M(Z) = M(ZK_2I_3O_x) - 2 \cdot M(K) - 3 \cdot M(I) - x \cdot M(O).$$

x	$M(ZK_2I_3O_x)$	$M(Z)$ , г/моль	Z
1	54.333	-420.577	–
2	108.667	-382.243	–
3	163.000	-343.91	–
4	217.333	-305.577	–
5	271.667	-267.244	–
6	326.000	-228.91	–
7	380.333	-190.577	–
8	434.666	-152.244	–
9	489.000	-113.91	–
10	543.333	-75.577	–
11	597.666	-37.2437	–
12	652.000	1.0896	H

Таким образом,  $x = 12$ ,  $Z = H$

2) +7,  $sp^3$ -гибридизация. Анион  $IO_4^-$  имеет строение тетраэдра.

