

ВСЕРОССИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА
ШКОЛЬНИКОВ

Четвертый (зональный) этап

РЕШЕНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА

Рязань, Курск, Йошкар-Ола, Иркутск

23-28 марта 1998 г

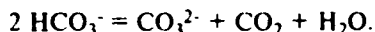
Девятый класс

Задача 1 (автор А.Б. Иванов)

1. Из данных, приведенных в условии, можно определить какой объем будет выделять навеска минерала после нагревания:

$0,2113/(1-0,2965) = 0,1486$ (литров на 1 грамм исходной навески минерала), таким образом при нагревании выделяется $0,1982 - 0,1486 = 0,0496$ (л на 1 г навески минерала). Соотношение объемов газов, которые могут выделять на разных этапах $0,1982 : 0,0496 : 0,1486 = 4:1:3$, т.е. при термическом разложении выделяется четвертая часть газообразного продукта.

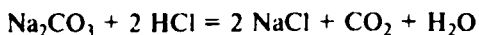
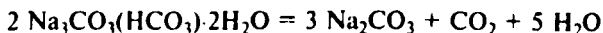
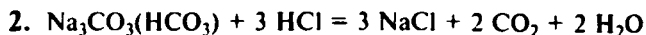
Минерал, который выделяет газ при действии соляной кислоты, может быть карбонатом (сульфид маловероятен из-за низкой растворимости его в воде). Тогда продукт термического разложения — карбонат (выделяется CO_2). Молярную массу карбоната можно рассчитать. $0,7035 \cdot (22,4/0,1486) = 106$; $106 - 60 = 46$ (такой двухзарядный катион маловероятен). $46 : 2 = 23$, что соответствует натрию, значит продукт термического разложения — карбонат натрия: Na_2CO_3 . Газ, выделяющийся при термическом нагревании до 200°C , — CO_2 может образоваться из гидрокарбонат-иона:



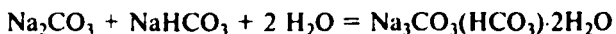
Потеря массы на моль выделившегося CO_2 составляет $0,2965 \cdot \frac{22,4}{0,0496} = 134$ (г). $134 - 44 - 18 = 72$ (г) — потеря массы, не связанная с разложением гидрокарбоната (это может быть вода, входящая в состав минерала). $72 : 18 = 4$; или 2 молекулы воды на 1 гидрокарбонат ион. Соотношение объемов CO_2 , выделяющихся на разных этапах превращений, указывают, что в исходном минерале соотношение карбоната и гидрокарбоната составляет 1:1.

Состав минерала $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_3\text{CO}_3(\text{HCO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (этот состав соответствует одному из видов природных сод — троне,

давшей название элементу. Трона кристаллизуется из соляных озер Западной Сибири: Танатар и др.).

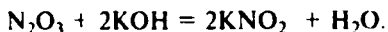
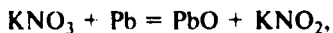
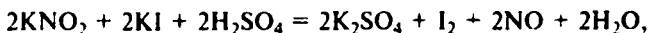
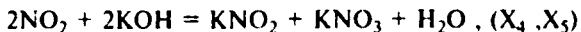
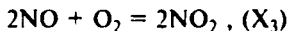
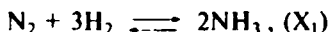


3. Т.к. трона — растворимое соединение, то ее можно получить в результате совместной кристаллизации карбоната и гидрокарбоната натрия из водных растворов: охлаждением теплых растворов (гидрокарбонат разлагается в водном растворе при нагревании выше 60 °С) или низкотемпературном испарении:



Медленное испарение при комнатной насыщенного раствора гидрокарбоната натрия (питьевой соды) дает тот же твердый продукт.

Задача 2 (автор Л.С. Левина).



Задача 3 (автор В.Г. Петров)

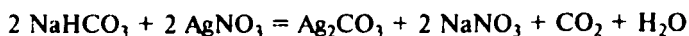
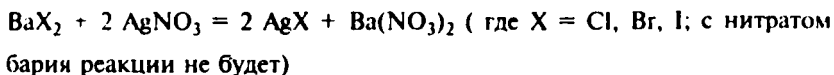
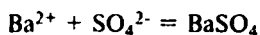
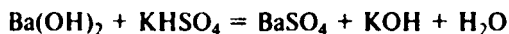
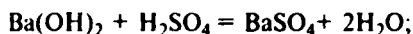
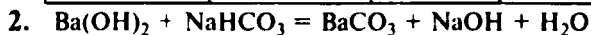
1. Равенство масс осадков, объемов газов при любой последовательности добавления могут свидетельствовать о том, что все протекающие реакции соответствуют реакциям ионного обмена, наиболее вероятно, что осадки — малорастворимые соли (два вида с соотношением молярных масс 1:1,18).

Равное соотношение масс осадков и объемов газов, выделяющихся при образовании осадков (1:2) может свидетельствовать, что половина реагента участвует в реакции, приводящей к образованию осадка, а вторая половина реагента в результате реакции приводит к образованию газа.

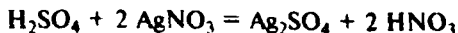
Таким реагентом может быть гидрокарбонат, тогда осадок — карбонат, а газ — CO_2 . Вдвое большее количество карбоната может образоваться при реакции гидрокарбоната с гидроксидом того же металла. Большой (вдвое) объем углекислого газа выделится при реакции гидрокарбонат иона с кислотой, более сильной, чем угольная и анион которой образует малорастворимую соль с тем же катионом. Этими совокупностями свойств (учитывая также растворимость гидроксида) обладает только ион бария ($M_r \text{BaSO}_4 : M_r \text{BaCO}_3 = 233,3:197,3 = 1,18$).

Тогда 1 — $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 2 — растворимая соль бария: BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, ...; 3 — гидрокарбонат натрия или калия (аммония); 4 — H_2SO_4 (или растворимый гидросульфат, например, натрия или калия).

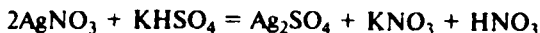
	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	BaCl_2	NaHCO_3	H_2SO_4
$\text{Ba}(\text{OH})_2$		-	↓	↓
BaCl_2	-		↓, ↑	↓
NaHCO_3	↓	↓, ↑		↑
H_2SO_4	↓	↓	↑	



С серной кислотой возможно образование осадка сульфата серебра (умеренно растворим):



Аналогично с гидросульфатом:



Задача 4 (автор А.И. Жиров).



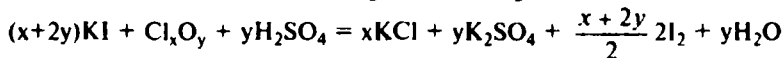
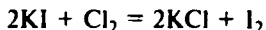
При взаимодействии раствора гидроксида натрия с раствором нитрата ртути (II) образуется гидратированный оксид ртути (избыток гидроксида натрия и порядок сливания предохраняет продукт от загрязнения основными солями).

По реакции для получения 100 г оксида ртути требуется :

149,86 г нитрата ртути или 1498,6 г раствора;

36,93 г гидроксида натрия или $369,3 \cdot 1,3 = 480,1$ г раствора.

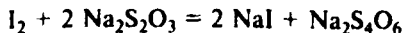
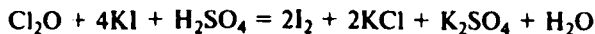
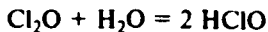
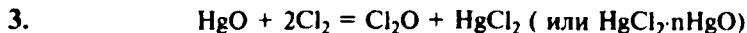
1. При взаимодействии оксида ртути с хлором в качестве газообразного продукта может получиться вещество, содержащее в своем составе хлор и кислород (оксид хлора) общего состава Cl_xO_y ($x=1,2$; $y=$; x и y — целочисленные). Степень окисления хлора в таком соединении $2y/x$ (т.е. $2y \geq x$), молярная масса равна $35,45x + 16y$.



70,9 г Cl_2 — 2 моль $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

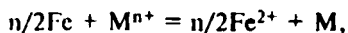
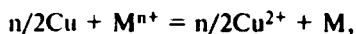
$(35,45x + 16y)$ — $1,63(x + 2y)$ моль

Откуда $x = 2y$, следовательно состав оксида: Cl_2O .



Задача 5 (автор Д.Е. Сидоров).

1. Если бы в растворе протекали реакции:



то значение $A_r(\text{M}) \approx 0$, т.е. осаждение металла на пластинке не происходит. Реально этот случай мог бы соответствовать взаимодействию металлов с солями ртути, которая бы полностью стекала, не осаждаваясь на пластинках. Но тогда в растворах оставались бы только соль меди (II) и соль железа (II), что не соответствует условию.

Значит масса пластинок изменяется (уменьшается) за счет химического растворения металлов.

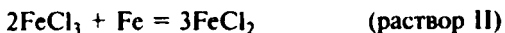
Количество растворенных металлов составляет:

$$2,94 : 63,546 = 0,0463 \text{ (моль Cu),}$$

$$2,58 : 55,847 = 0,0462 \text{ (моль Fe).}$$

Т.к. в результате реакции в растворе остается только одно вещество (в одном случае), окислителем может быть только соль железа (III), что вполне соответствует окраске раствора. Тогда молярная масса растворенного вещества будет равна: $15 : (2 \cdot 0,0462) = 162,3 \text{ (г/моль)}$. $(163,3 - 55,9) : 3 = 35,48 \text{ (г/моль)}$ может соответствовать хлорид-иону. Т.о. А — FeCl_3 .

2. $2\text{FeCl}_3 + \text{Cu} = 2\text{FeCl}_2 + \text{CuCl}_2$ (раствор I);



В растворе I (общая масса 52,94 г) содержится 0,0926 моль FeCl_2 (11, г) и 0,0463 моль CuCl_2 (6,22 г).

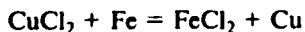
$$\omega(\text{FeCl}_2) = 11,7 : 52,94 = 0,221 \text{ (22,1\%)}$$

$$\omega(\text{CuCl}_2) = 6,22 : 52,94 = 0,117 \text{ (11,7\%)}$$

3. В растворе II (общая масса 52,58 г) содержится 0,139 моль FeCl_2 (17,6 г)

$$\omega(\text{FeCl}_2) = 17,6 : 52,58 = 0,335 \text{ (33,5\%)}$$

4. В растворе I металлическое железо будет восстанавливать (вытеснять) медь:



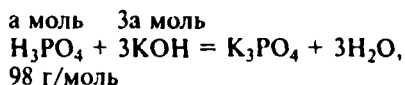
Изменение массы железной пластинки будет равно:

$$2,94 - 2,58 = 0,36 \text{ (г), масса пластинки незначительно, но увеличится.}$$

Задача 6 (автор Э.Г. Злотников)

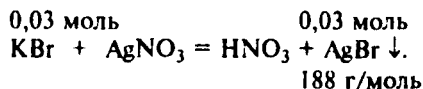
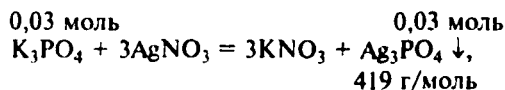
1. Так как молярные массы ортофосфорной кислоты и бромида аммония одинаковы, то равные массы этих веществ составляют равное число моль.

Пусть “а” — число моль этих веществ в растворе.



$$n(\text{KOH}) = 94 \cdot 1,064 \cdot 0,0672 / 56 = 0,12 \text{ (моль)};$$

$$3а + а = 0,12; а = 0,03.$$



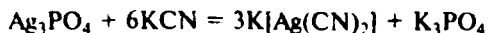
$$\text{масса осадка} = 0,03 \cdot 419 + 0,03 \cdot 188 = 12,57 + 5,64 = 18,21 \text{ г}.$$

$$\omega(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 12,57 / 18,21 = 69,03 \text{ \%}; \omega(\text{AgBr}) = 30,97 \text{ \%}.$$

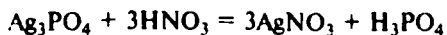
2. Осадок фосфата и бромида серебра может растворяться в растворе тиосульфата (за счет образования прочных комплексов тиосульфата с ионами серебра, что используется в фотографических процессах):



Аналогичным образом возможно растворение в растворах цианидов:



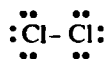
Происходит растворение и в концентрированной азотной кислоте:



Десятый класс

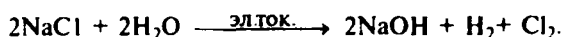
Задача 1. (автор А.А. Сибиркин)

1. Речь идёт о хлоре Cl_2 , на что указывает белесовато-зеленоватый цвет тумана, факт первого применения химического оружия (вряд ли станут специально производить химическое оружие, если неизвестно, окажется ли газовая атака как тактический военный приём эффективным средством борьбы с противником) и то, что вещество не горит. Успешность газовой атаки стимулировала работы по синтезу и испытанию боевых отравляющих веществ. Так случилось, что именно на реке Ипр спустя два года (12 июля 1917 года) было снова применено уже специально произведённое химическое оружие, которое получило название иприта. Структурная (графическая) формула хлора:



2. Систематическое название: дихлор. Тривиальное название: хлор. Историческое название: окись мурия.
3. Главный промышленный способ получения хлора — электролиз водного раствора хлорида натрия:

Электрод — Hg (амальгама). Условия: раствор концентрированный, разделенное катодное и анодное пространства.



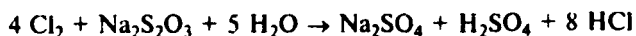
4. Взаимодействие хлора с водой:



Взаимодействие хлора с водным раствором щёлочи:



5. Хлор поглощают водным раствором карбоната или гипосульфита (часто их применяют совместно):



Задача 2. (автор А.А. Сибиркин)

1. Соединение С представляет собой, по-видимому, гидрид некоторого элемента, термический распад которого приводит к образованию чистого простого вещества. В таком случае атомная масса элемента может быть оценена по формуле $18n$, где n — валентность элемента. Для $n=4$ атомная масса элемента составляет 72. Элемент — германий (атомная масса 72,79), широко используемый в новой технике.

A — Ge

B — $\text{Na}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6]$ — гексагидроксогерманат (IV) динатрия;

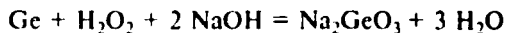
Na_2GeO_3 — метагерманат натрия (триоксогерманат (IV) динатрия);

C — GeH_4 — герман, тетрагидрид германия, гидрид германия (IV);

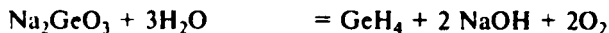
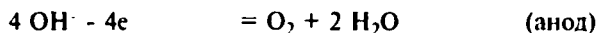
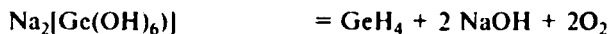
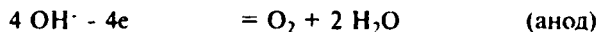
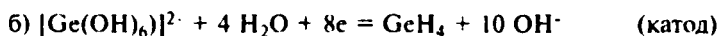
D — GeCl_4 — тетрахлорид германия, хлорид германия (IV);

E — GeO_2 — диоксид германия, оксид германия (IV)

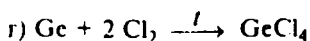
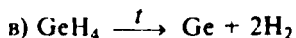
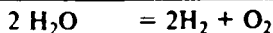
2. а) $\text{Ge} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6]$, или

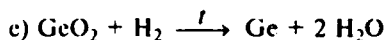
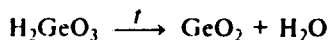
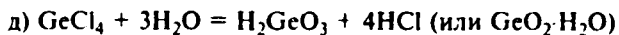


Образование других анионных форм германия тоже возможно (GeO_4^{4-})



На катоде наряду с GeH_4 выделяется большое количество водорода:





3. Германий применяется для изготовления полупроводниковых элементов.

Диоксид германия — компонент оптических материалов, прозрачных в ИК области.

Задача 3. (автор А.Р. Буданов)

1. Замечаем, что сумма массовых процентов Na, H и O не равна 100. Разница составляет для соли I — 0,7%, для соли II — 0,8%, для соли III — 0,9%, для соли IV — 2,3%. Очевидно, все приведенные соли содержат также водород.

Определим простейшие формулы солей:

	Na	H	X	O
A, г/моль	23	1	?	16
<hr/>				
Соль I				
$\omega_m, \%$	32,4	0,7	21,8	45,1
ω_m/A	1,4	0,7	?	2,8
целые кратные	2	1	?	4
<hr/>				
Соль II				
$\omega_m, \%$	36,5	0,8	24,6	38,1
ω_m/A	1,6	0,8	?	2,4
целые кратные	2	1	?	3
<hr/>				
Соль III				
$\omega_m, \%$	20,7	0,9	27,9	50,5
ω_m/A	0,9	0,9	?	3,2
целые кратные	2	2	?	7
<hr/>				
Соль IV				
$\omega_m, \%$	26,1	2,3	35,2	36,4
ω_m/A	1,13	2,3	?	2,3
целые кратные	1	2	?	2

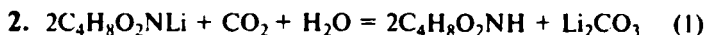
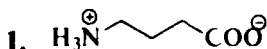
Таким образом, простейшие формулы солей $\text{Na}_2\text{HX}_n\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{HX}_m\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{X}_k\text{O}_7$, $\text{NaH}_2\text{X}_h\text{O}_2$.

Легко видеть, что элемент X — фосфор. расчет приводит к окончательным формулам солей Na_2HPO_4 , Na_2HPO_3 , $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, NaH_2PO_2 .

Этим солям соответствуют кислоты H_3PO_4 , H_3PO_3 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, H_3PO_2 .

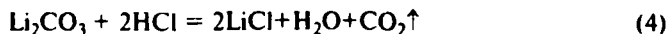
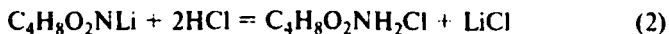
2. Кислота	Строение	Название	Соли
H_3PO_4	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{O}=\text{P} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	ортофосфорная (фосфорная)	дигидроорто- фосфат натрия
H_3PO_3	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{OH} \end{array}$	фосфористая	гидро фосфит натрия
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{O}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	пирофосфорная	дигидропиро- фосфат натрия
H_3PO_2	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O}=\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	фосфорнова- гистая	гипофосфит натрия

Задача 4. (автор Д.М. Жилин)



Таким образом, примеси — 4-аминобутановая кислота и карбонат лития (последний нерастворим).

3. При взаимодействии с HCl происходят следующие реакции:



Из условия, что при взаимодействии со щелочью смеси, полученной после обработки исходного препарата HCl, среда раствора должна быть нейтральной, следует:



Сама 4-аминобутановая кислота реагировать со щелочью может, но образующиеся продукты сделают среду щелочной.

Поскольку единственное нерастворимое вещество, присутствующее в грязном препарате карбонат лития, в 1,00 г препарата содержится 0,064 г Li_2CO_3 .

$$v(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 0,064/73,8 = 0,000865 \text{ (моль)},$$

Из уравнения (1)

$$v(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{NH}) = 2v(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 2 \cdot 0,000865 = 0,00173 \text{ (моль)},$$

Так как в препарате присутствует неизвестное количество воды, обозначим за x число моль основного препарата, то есть $v(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{NLi}) = x$.

Примем за y число моль HCl , пошедшее суммарно на реакции (2)-(4).

Из условия следует, что для реакции с 1,00 г препарата было введено 0,01(л) 1(моль/л) = 0,01(моль) HCl .

Учитывая, что по данным титрования концентрация сильных кислот (т.е. HCl и $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{NH}_2\text{Cl}$) составила 0,00184 моль/литр, определим суммарное количество их 0,0184(л) 0,1(моль/л) = 0,00184 (моль).

$$v(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{NH}_2\text{Cl}) = v(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{NH}) + v(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{NLi}), \text{ а } v(\text{HCl}) = 0,01 - y.$$

Составим систему уравнений по уравнениям (2)-(6)

$$\begin{cases} 2 \cdot 0,000865 + 0,0017 + 2x = y \\ x + 0,00173 + 0,01 - y = 0,00184 \end{cases}$$

Решая, получаем $x = 0,00643$ моль.

$$v(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 0,000865 \text{ моль} \quad m(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 0,064 \text{ г} \quad \omega = 6,4\%$$

$$v(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{NH}) = 0,00173 \text{ моль} \quad m(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{NH}) = 0,179 \text{ г} \quad \omega = 17,9\%$$

$$v(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{NLi}) = 0,00643 \text{ моль} \quad m(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{NLi}) = 0,700 \text{ г} \quad \omega = 70\%$$

Остальные 100%-6,4%-17,9%-70%=5,7% составляет вода.

Примечание: В решении атомная масса лития принята за 6,9 г/моль.

Если принять $A(\text{Li}) = 7$ г/моль, то $\omega(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{NLi}) = 70,1\%$, $\omega(\text{H}_2\text{O}) = 5,6\%$.

4. Нужно было оттитровать кислотой до нейтральной реакции раствор препарата, от которого отделен осадок Li_2CO_3 . Это позволило бы сразу определить содержание основного компонента.

Задача 5. (автор Н.Ш. Пиркулиев)

- Ионы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, NO_3^- .
- $\text{RCOH} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{RCOONH}_4 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{Ag}\downarrow + \text{NH}_3$
- $\text{HCOH} + 4[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 4\text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{Ag}\downarrow + 2\text{NH}_3$
 $\text{HCOH} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOONH}_4 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{Ag}\downarrow + \text{NH}_3$
- $\text{HCOOH} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{Ag}\downarrow$
 $2\text{HCOOH} + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 = \text{HCOONH}_4 + \text{HCOOAg} + \text{NH}_4\text{NO}_3$
 $2\text{HCOOH} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCOONH}_4 + \text{Ag}_2\text{O}\downarrow + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$
- $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^-$
 $[\text{Ag}^+][\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-8}$

С другой стороны, если растворимость оксида серебра велика ($>10^{-6}$ моль/л), то $[\text{Ag}^+] = [\text{OH}^-]$. В противном случае концентрация $[\text{OH}^-] = 10^{-7}$ (из H_2O).

Будем считать исходя из предположения, что растворимость Ag_2O достаточно велика. Тогда $[\text{Ag}^+]^2 = 2 \cdot 10^{-8}$, из чего следует, что $[\text{Ag}^+] = 1,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Предположение оправдалось.

$1,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л $[\text{Ag}^+]$ соответствует $0,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л Ag_2O , что в свою очередь соответствует $0,7 \cdot 10^{-4}$ (моль/л) $232(\text{г/моль}) = 0,016 \text{ г/л}$

Задача 6. (автор А.А. Сибиркин)

1. По уравнению реакции



Поскольку по условию масса сложного эфира меньше массы натриевой соли, то $\text{M(R')} < 23$, а значит, R' может содержать только один атом углерода и иметь формулу CH_3 . Таким образом, в ходе гидролиза образовался метанол.

Опираясь на уравнение реакции, получим:

$$\frac{1,0000}{M(R) + 44 + 15} = \frac{1,1356}{M(R) + 44 + 23}$$

Откуда $M(R) = 0$. Следовательно, COOCH_3 — простейшая формула сложного эфира, для которой возможен единственный вариант молекулярной формулы $\text{CH}_3\text{O}-\text{CO}-\text{CO}-\text{OCH}_3$ (диметиловый эфир шавелевой кислоты).

2. Согласно механизму реакции медленной стадией является присоединение OH^- к углеродному атому сложноэфирной группировки. Значит,

$$v_0 = k[\text{диметилоксалат}][\text{OH}^-]$$

$$v_1 = k \cdot 3[\text{диметилоксалат}] \cdot 4[\text{OH}^-] = 12 v_0.$$

При увеличении концентраций реагирующих веществ скорость реакции возрастет в 12 раз.

3. В ПМР-спектре содержится единственный сигнал, поскольку диметилоксалат содержит шесть идентичных атомов водорода, которые проявляют себя в электромагнитном поле одинаковым образом.

Одиннадцатый класс

Задача 1. (автор С.С. Чуранов)

Разложение веществ при нагревании может сопровождаться выделением кислорода (оксиды, соли высших кислородсодержащих кислот), углекислого газа (карбонаты), азота, его оксидов и некоторых других газов. Окраска соединений часто указывает на то, что они образованы переходными металлами. Соединение В не может быть карбонатом или нитратом, поскольку оксиды переходных металлов, образующиеся при разложении карбонатов и нитратов, не растворяются в воде. Разложение А и В не зависит от их совместного присутствия. Соединение С разлагается без выделения газа (изменение характера растворимости исходного вещества и продуктов его нагревания), а в присутствии соединения В или продуктов его разложения распадается по другому пути с выделением того же газа, то есть либо В, либо продукты его распада катализируют распад С по другому направлению. Если предположить, что при

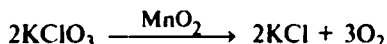
разложении всех веществ выделяется кислород, то окрашенным веществом В может быть перманганат калия:



В этом случае 0,158 г KMnO_4 (0,001 моль) действительно выделяет 0,0005 моль O_2 (11,2 мл). При разложении перманганата образуется манганат, раствор которого окрашен в темно-зеленый цвет и постепенно диспропорционирует с образованием осадка и исходного перманганата, дающего раствору красно-фиолетовую окраску:



Второй продукт разложения KMnO_4 — диоксид марганца MnO_2 — является катализатором разложения хлората калия с выделением кислорода:

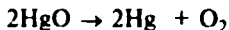


0,002 моль KClO_3 при разложении выделяют до 0,003 моль O_2 (т.е. до 67,2 мл), что в сумме с O_2 из 0,158 моль KMnO_4 даст до 78,4 мл O_2 .

В отсутствие катализатора хлорат калия разлагается (диспропорционирует), образуя малорастворимый перхлорат калия:



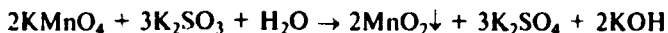
Соединение А отщепляет 0,0005 моль O_2 (0,001 моль атомов О) на 0,217 г вещества, то есть на 1 атом кислорода приходится 217 а.е.м. молекулярной массы А или 201 а.е.м. второго компонента соединения, что соответствует атомной массе ртути Hg. Разложение оксида ртути не зависит от присутствия продуктов распада перманганата калия:



А — оксид ртути, В — перманганат калия, С — бертолетова соль, разложение которой без катализатора дает малорастворимый перхлорат, а разложение в присутствии диоксида марганца (продукта распада перманганата) дает кислород.

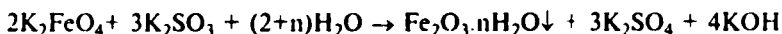
Задача 2. (авторы И.Г. Рябинкин, С.В. Дружинин)

1. Прежде всего напрашивается решение: кристаллы А — KMnO_4 . Однако это решение неверно, так как оно не проходит по расчету.



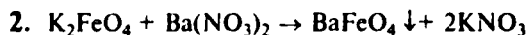
По уравнению с 0,474 г сульфита калия может прореагировать 0,316 г перманганата калия, что не соответствует условию задачи. Дополнительные данные: MnO_2 не растворяется в разбавленной (2М раствор) азотной кислоте.

Тогда А — соль, содержащая калий (по окрашиванию пламени), окислитель (реакция с сульфитом), образующая нерастворимую соль бария. Цвет продукта реакции с сульфитом калия бурый (D). Можно предположить, что D — $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Тогда А — K_2FeO_4 — феррат калия. Расчет показывает, что это соединение удовлетворяет условию задачи:

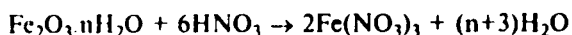
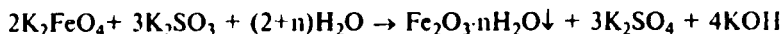


$$M_A = \frac{0,396}{2 \cdot 0,474 / 158 \cdot 3} = 198 \text{ (г/моль)}.$$

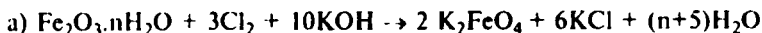
Итак: А — K_2FeO_4 ; В — BaFeO_4 (точнее $\text{BaFeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$); С — O_2 ; D — $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.



(BaFeO_4 изоморфен BaSO_4)



3. Получение K_2FeO_4



б) Анодное окисление железа:



в) Щелочное плавление (реакция дает очень маленький выход):

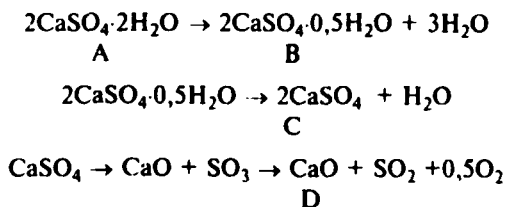


Задача 3. (авторы А.И. Курамшин, А. Синицкий)

1. На первой стадии при нагревании А (переход А→В) средняя потеря массы составляет $1,003 - 0,845 = 0,158$ (г), что соответствует

$$\frac{0,158 \cdot 100}{1,003} = 15,7\%. \text{ Соединение В устойчиво в интервале температур}$$

120-160°C и при дальнейшем нагревании теряет $0,845-0,792=0,053$ (г), что составляет в среднем еще $0,053 \cdot 100 / 1,003 = 5,3\%$ от массы исходного вещества. Если при переходе $A \rightarrow B$ и $B \rightarrow C$ выделяется одно и то же соединение X и соотношение количества выделенного вещества составляет $0,158:0,053=2,98:1$ ($\approx 3:1$), то можно предположить, что происходит ступенчатое разложение A . В указанном интервале температур не может происходить разложение природных карбонатов, нитратов или сульфатов (природные сульфиды, алюмосиликаты, фосфаты и большинство других минералов не отщепляют летучих продуктов). Если с учетом температуры разложения, близкой к температуре кипения воды, предположить, что X — H_2O , то A и B представляют собой кристаллогидраты различного состава, и из общей потери массы при переходе A в C ($15,7+5,3=21\%$ H_2O и 79% безводного соединения C) на 1 моль H_2O ($M=18$) приходится около 67,7 а.е.м. (в этом случае найти подходящее значение для формулы C не удастся). Если в состав исходного кристаллогидрата входят две молекулы воды (A — двухводный кристаллогидрат), то величина молекулярной массы A около 135,4 близка к величинам молекулярных масс $CaSO_4$ и $KHSO_4$, $M=136$). В природе достаточно распространены гидраты $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, одним из которых и является минерал селенит. Химическое поведение A качественно и количественно согласуется с поведением хорошо известного дигидрата — гипса:

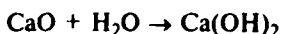


2. A — гипс, B — алебастр (“полуводный гипс”), C — жженный гипс, ангидрит, D — негашеная известь.
3. В результате разложения $0,792/136 = 0,0058$ моль $CaSO_4$ может быть получено $0,0058$ моль CaO ($M=56$) массой $m(D)=0,326$ г.

4. Алебастр применяется в медицине и строительстве ("гипсовые" повязки, лепные изделия), поскольку он в смеси с водой превращается в твердый (затвердевание полужидкой смеси) двухводный гидрат



Оксид кальция при взаимодействии с водой образует гидроксид (гашеная известь. "пушонка"), широко используется в строительстве (приготовление "строительного раствора", побелка) и в сельскохозяйственных работах



(очень медленный процесс, упрощенно объясняющий упрочнение кладки со временем)

5. Академик В.И. Вернадский (1863-1945 гг.) наиболее известен своими работами в области минералогии, кристаллографии, геохимии, био-геохимии, радиоэкологии, гидрогеологии, а также как автор концепции ноосферы.

Задача 4. (автор И.А. Леенсон)

При комнатной температуре (25°C или 298K) 1 моль газа занимает 24,5 л. За сутки вы пропускаете через легкие

7,5 л/мин · 60 мин · 24 = 10800 л или 10800/24,5 = 440,8 моль воздуха.

В этом воздухе содержится 441,7 · 0,21 = 92,6 моль или 2268 л кислорода (здесь и далее объемы газов приведены при 298K).

Сжигание глицерина в вашем организме протекает по уравнению



Тепловой эффект реакции легко рассчитать:

$$\Delta\text{H}_{\text{сжиг}} = \Delta\text{H}_{\text{глиц}} - 4\Delta\text{H}_{\text{H}_2\text{O}} - 3\Delta\text{H}_{\text{CO}_2} = 1667 \text{ кДж}$$

на 1 моль глицерина или 476,2 кДж на 1 моль кислорода.

За сутки вы потребляете 11300/476,2 = 23,7 моль или 580,2 л кислорода.

При этом вы выдыхаете 23,7 · 3/3,5 = 20,3 моль или 497,3 л CO₂.

В выдыхаемом воздухе остается $2268 - 580,2 = 1687,8$ л кислорода.

Общий объем выдыхаемого воздуха $10800 - 580,2 + 497,3 = 10717,1$ л.

Объемная доля в нем кислорода составляет $1687,8 \cdot 100 / 10717,1 = 15,7\%$.

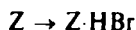
Объемная доля CO_2 составляет $497,3 \cdot 100 / 10717,1 = 4,6\%$.

Задача 5. (автор С.А. Круподер)

Если 1 моль смеси прореагировал с 1 моль HBr , то в молекулах А и В (обозначим Z) имеется либо по одной связи $\text{C}=\text{C}$, либо по одному малому циклу. Вещество D, очевидно, диол.

Тогда в смеси или 2 алкена, или алкен + циклоалкан. Имеем:

$$4,2\text{ г} \quad 8,25\text{ г}$$

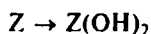


$$M \text{ г} \quad (M+81) \text{ г}$$

$$M = 84\text{ г/моль}$$

$$\text{C}_6\text{H}_{12} - 0,05 \text{ моль}$$

$$4,2\text{ г} \quad 5,5\text{ г}$$



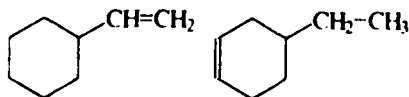
$$M \text{ г} \quad (M+34) \text{ г}$$

$$M = 110\text{ г/моль}$$

$$\text{C}_8\text{H}_{14} - 0,04 \text{ моль}$$

Возникает противоречие: несовпадение формул и количеств веществ свидетельствует о том, что оба исходные вещества по разному реагируют с HBr и KMnO_4 .

Рассмотрим случай для C_8H_{14} . Если мы имеем дело с двумя алкенами, то углеводороды А и В должны содержать помимо $\text{C}=\text{C}$ связи еще и один цикл. Один из примеров:



Однако оба эти изомера при реакции с HBr образуют 7,29 г вещества С



$$110 \text{ г}$$

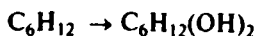
$$191 \text{ г}$$

$$4,2 \text{ г}$$

$$x \text{ г}$$

$$x = 7,29 \text{ г}$$

Рассмотрим случай для C_6H_{12} . В случае двух алкенов в реакции с KMnO_4 имеем:



$$84$$

$$118$$

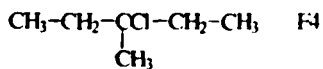
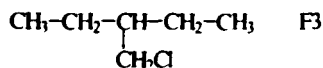
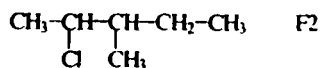
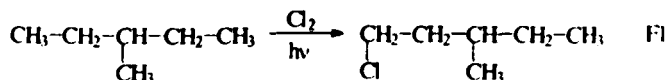
$$4,2$$

$$y$$

$$y = 5,9 \text{ г}$$

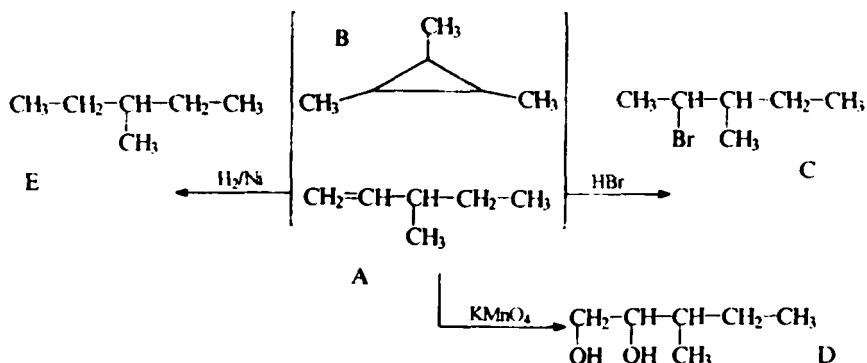
Полученная величина не соответствует количеству вещества **D**. Из этого следует, что углеводороды **A** и **B** представляют смесь алкена (**A**) и циклоалкана (**B**), причем диол образует только алкен. Количества алкена **A** в смеси $5,5 \times 84 / 118 = 3,92$ г (93,2%), циклоалкана **B** — 6,8%.

Вещество **E** — один из изомеров гексана. Перебор возможных изомеров показывает, что только 3-метилпентан при монохлорировании образует 4 изомера.



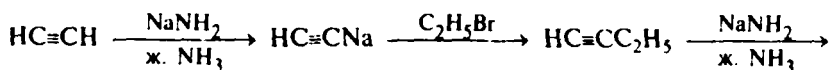
Циклоалкан, при гидрировании образующий 3-метилпентан, а при действии HBr — 2-бром-3-метилпентан, должен иметь структуру 1,2,3-триметилциклопропана.

Таким образом, **A** — 3-метилпентен-1; **B** — 1,2,3-триметилциклопропан; **C** — 2-бром-3-метилпентан; **D** — 3-метилпентан-1,2-диол; **E** — 3-метилпентан.



Задача 6 (М.Д. Решетова)

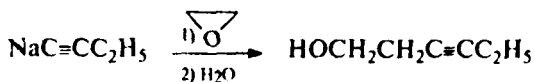
1. Газообразный углеводород, образующий солеобразные соединения с амидом натрия, может быть либо ацетиленом, либо низшим алкином. То, что после алкилирования этилбромидом он снова способен давать соль при действии амида натрия, доказывает, что это ацетилен. Тогда Е также содержит тройную связь. При восстановлении алкинов в зависимости от условий может происходить либо полное гидрирование на мелкоизмельченных металлах (например, на Pd-C или на никеле Ренея), либо частичное с образованием алкенов. Последнее протекает на "отравленных" катализаторах (например, катализатор Линдлара Pd-CaCO₃-PbO или Pd-BaSO₄ в присутствии хинолина) или в присутствии гомогенных катализаторов (например, катализатор Уилкинсона RhCl(PPh₃)₃, при этом образуются *цис*-алкены. Восстановление алкинов щелочными металлами в аминах (Na-NH₃, Li-RNH₂) приводит в *транс*-алкенам.



A

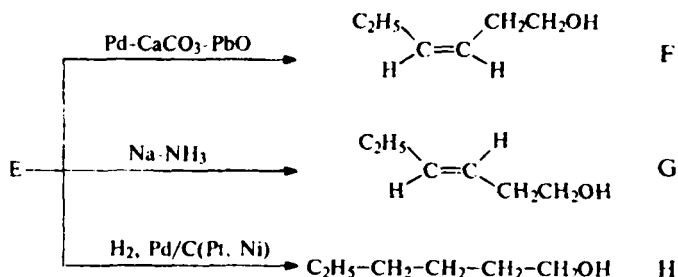
B

C



D

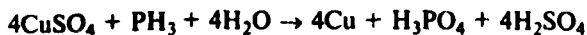
E



A — ацетилен (этин); B — ацетиленид натрия (этинилнатрий); C — бутин-1; D — бутин-1-илнатрий; E — гексин-3-ол-1; F — *цис*-гексен-3-ол-1; G — *транс*-гексен-3-ол-1; H — гексанол-1.

2. -3. Методы получения ацетилена — пиролиз метана и взаимодействие карбида кальция с водой. Карбид кальция в свою очередь получают восстановлением CaCO₃ углем в электропечи. Источником CaCO₃

служат природные минералы — мел, известняк и другие осадочные породы, которые часто содержат примеси фосфаты и сульфаты. Их восстановление углем даст фосфиды и сульфиды, которые при гидролизе превращаются в фосфины и сероводород. Для удаления этих примесей ацетилен обычно пропускают через водный раствор сульфата меди:



4. Ацетилен — эндотермическое соединение (теплота образования -227 кДж/моль), он способен легко взрываться, особенно при повышенном давлении, в жидком и твердом состоянии. Поэтому ацетилен хранят растворенным в ацетоне под давлением в баллонах, заполненных пористой массой.

5. Для “спирта листьев” ($M=100$), 70 кг составляют $70 \cdot 1000/100=700$ (моль). При 80%-ных выходах на каждой стадии бутина-1 потребуется $\frac{700}{(0,8)^3}=1367$ (моль), а 100%-ного амида натрия на стадию C→D потребу-

ется $\frac{1367 \cdot (100\% + 10\%)}{100\%}=1504 \approx 1500$ (моль). Для получения 1360 моль

бутина-1 потребуется $1360/(0,8)^2=2125$ (моль) ацетилена и $\frac{2125 \cdot 100}{100}=2337,5 \approx 2340$ (моль) чистого NaNH_2 .

Суммарное количество необходимого 100%-ного NaNH_2 $2340+1500=3840$ (моль) или $3840 \cdot 39=149760 \approx 150000$, т.е. 150 кг.

Технического (75%-ного) NaNH_2 потребуется $150 \cdot 100/75=200$ (кг).

