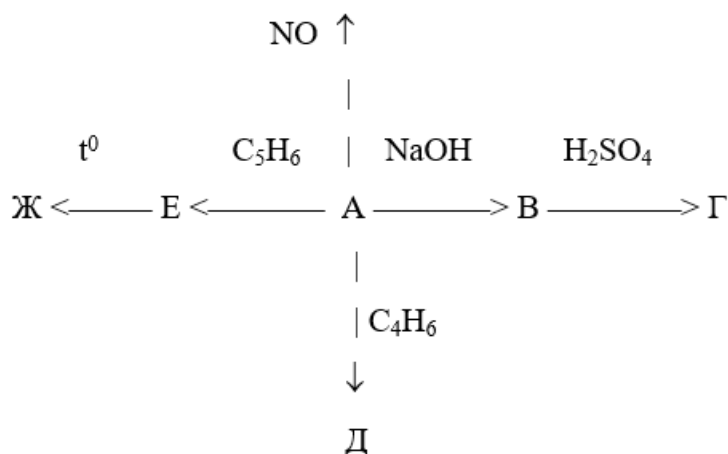


9 КЛАСС

Задание 1. «Жидкость = газ + твердое вещество»

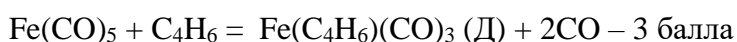
Жидкое при стандартных условиях вещество А, легко разлагающееся при нагревании на твердое вещество Б и газ В, обладает рядом интересных свойств, некоторые из которых приведены ниже в виде схемы:

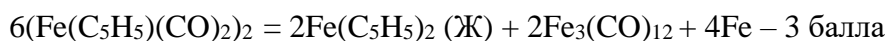


1. Расшифруйте схему, если известно, что при разложении 3,5 г вещества А получается 2,0 л газа (н.у.)
2. Предложите метод синтеза вещества А. Где оно может быть использовано? Какова природа связи в этом соединении? Можете ли Вы привести пример, где такой тип связи играет резко отрицательную роль?
3. Вещество Г содержит гидридный водород. Объясните, почему оно является довольно сильной кислотой.
4. Вещество Ж является представителем одного из необычных классов химических соединений. Какого? Как оно было синтезировано впервые? Какие еще представители этого класса веществ Вам известны?

Решение и разбалловка

Легкое разложение вещества А на твердое вещество и газ, а также весьма своеобразные свойства указывают на то, что данное вещество, скорее всего, карбонил какого-то металла. Жидкими при нормальных условиях являются только два из них – $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Расчет показывает, что исходное вещество – $\text{Fe}(\text{CO})_5$. – 3 балла





При определении состава веществ следует пользоваться “правилом 18 электронов” и учесть, что на образование связи CO предоставляет 2 электрона, NO – 3 электрона, C₄H₆ – 4 электрона, C₅H₅ – 5 электронов.

2. Карбонил железа может быть получен прямым синтезом : $\text{Fe} + 5\text{CO} = \text{Fe}(\text{CO})_5$ (при повышенных температуре и давлении). Связь в этом соединении очень прочна вследствие своеобразного механизма ее образования: происходит как акцептирование неподеленной электронной пары углерода на вакантные орбитали железа. так и акцептирование электронной плотности с заполненных 3d-орбиталей центрального атома на низколежащую разрыхляющую молекулярную орбиталь CO (дативное взаимодействие). Именно образованием такого прочного комплекса объясняется сильное отравляющее действие на людей угарного газа. – 2 балла

3. Довольно сильные кислотные свойства соединения $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ объясняются высокой стабильностью аниона $\text{HFe}(\text{CO})_4^-$ (18-электронное окружение центрального атома). – 3 балла

4. Вещество Ж – дициклопентадиенил железа (ферроцен) – представитель так называемых “сэндвичевых” соединений. Оно было получено по реакции: $\text{FeCl}_2 + 2\text{C}_5\text{H}_5\text{Na} = \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 + 2\text{NaCl}$. Другие представители этого класса – $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_7\text{H}_7)$ и т.п. – 2 балла

Задание 2

При взаимодействии фиолетовых паров с избытком желто-зеленого газа в закрытом сосуде при комнатной температуре на стенках сосуда образуются ярко-желтые кристаллы бинарного соединения **А**, содержащего элементы только одной группы Периодической системы. Массовая доля одного из элементов в соединении **А** составляет 54.4%. При нагревании соединения **А** до 70°C масса навески уменьшается на 30.4% и образуется темно-красный расплав соединения **Б**, обладающий заметной электропроводностью. При добавлении в расплав соединения **Б** безводного хлорида калия или безводного трихлорида алюминия электропроводность расплава существенно возрастает. Соединения **А** и **Б** очень реакционноспособны, они разлагаются водой, активно реагируют с металлами, неметаллами, кислотами, основаниями и органическими соединениями.

Вопросы:

1. Определите химические формулы соединений **А** и **Б**, укажите способы их получения.
2. Напишите реакции соединений **А** и **Б** с фосфором, железом, горячей водой, раствором щелочи и с твердым хлоридом калия.
3. Поясните, какие процессы приводят к появлению электропроводности расплава соединения **Б** и к её существенному увеличению при добавлении к расплаву безводного хлорида калия и безводного хлорида алюминия. Приведите уравнения соответствующих реакций.

Решение с разбалловкой

1. Фиолетовые пары – иод I_2 (1 балл), желто-зеленый газ – хлор Cl_2 (1 балл). В избытке хлора образуется высший хлорид иода – трихлорид (Проверка: массовая доля иода составляет $127 \cdot 100 / (3 \cdot 35.5 + 127) = 54.4 \%$ (1 балл)). Соединение А – это ICl_3 (или I_2Cl_6) (2 балла). Потеря 30.4% массы $0.304 \cdot 233.5 = 71$ отвечает потере Cl_2 (1 балл). Соединение Б – это монохлорид иода ICl (2 балла).
В связи с неустойчивостью ICl_3 при нагревании его следует получать по реакции иода с жидким хлором при $-78^\circ C$ с последующим низкотемпературным испарением Cl_2 (1 балл). Монохлорид иода ICl можно получить взаимодействием стехиометрических количеств иода и хлора при комнатной температуре (1 балл).
2. Уравнения реакций:
 $5 ICl_3 + 3 P = 3 PCl_5 + 2.5 I_2$ (1 балл)
 $5 ICl + P = PCl_5 + 2.5 I_2$ (1 балл)
 $ICl_3 + Fe = FeCl_3 + 0.5 I_2$ (1 балл)
 $3 ICl + Fe = FeCl_3 + 1.5 I_2$ (1 балл)
 $5 ICl_3 + 9 H_2O (гор) = 15 HCl + 3 HIO_3 + I_2$. (1 балл)
 $5 ICl + 3 H_2O (гор) = 5 HCl + HIO_3 + 2 I_2$. (1 балл)
 $3 ICl_3 + 12 NaOH (p-p) = 2 NaIO_3 + NaI + 9 NaCl + 6 H_2O$ (1 балл)
 $3 ICl + 6 NaOH (p-p) = NaIO_3 + 2 NaI + 3 NaCl + 3 H_2O$ (1 балл)
 $ICl_3 + KCl(тв) = K[ICl_4]$. (1 балл)
 $ICl + KCl(тв) = K[ICl_2]$. (1 балл).
3. Электропроводность расплава ICl обусловлена его автоионизацией в расплаве (1 балл). Уравнение процесса автоионизации: $3 ICl = I_2Cl^+ + ICl_2^-$ (1 балл).
При добавлении хлорида калия и хлорида алюминия увеличивается количество носителей заряда (смещение равновесия процесса автоионизации) (1 балл).
 $ICl + KCl(тв) = K^+ + [ICl_2]^-$. (1 балл).
 $2 ICl + AlCl_3(тв) = [I_2Cl]^+ + [AlCl_4]^-$. (1 балл).

Задание 3. «Стиральный порошок»

В состав стирального порошка «Ариэль» входят следующие важнейшие компоненты: кальцинированная сода, силикат натрия, триполифосфат натрия, додецилсульфат натрия, перборат натрия, протеаза, липаза, амилаза, гераниол, оптические азурены, карбоксиметилцеллюлоза, амид лауриновой кислоты. Укажите назначение каждого из этих веществ. Каков механизм их действия? Приведите уравнения соответствующих реакций.

Решение

Кальцинированная сода и силикат натрия при гидролизе создают щелочную среду, что способствует расщеплению (гидролизу) многих органических веществ (1 балл за объяснение, по 2 балла за уравнения гидролиза солей + 2 балла за уравнение гидролиза жира)

Триполифосфат натрия за счет образования хелатных комплексов связывает соли жесткости, а также удаляет пятна ржавчины и т.п. (1 балл за объяснение, 2 балла за уравнение реакции)

Додецилсульфат натрия – типичное поверхностно-активное вещество, удаляет с поверхности органические загрязнения (1 балл).

Перборат натрия – окислитель, источник «активного кислорода», окисляет загрязнения, отбеливает ткань. Активируется на свету! (1 балл за объяснение, уравнение реакции – 2 балла)

Протеаза, липаза, амилаза – энзимы, биологические катализаторы разложения органических веществ (белков, жиров и углеводы, соответственно). – 3 балла

Оптические азурены – оптические отбеливатели, флюоресцирующие вещества, создающие иллюзию белизны. – 2 балла

Гераниол – ароматическая отдушка. – 2 балла

Карбоксиметилцеллюлоза образует пленку на поверхности ткани, препятствующую дальнейшему осаждению грязи. – 2 балла

Амиды жирных кислот – стабилизаторы пены – 2 балла

Задание 4. «Газовые смеси»

Химик Виталий чрезвычайно воодушевился статьёй о том, как в Новочеркасске в 1952 году советские инженеры запустили производство по получению органических соединений методом Фишера-Тропша, сырьём для которого служил уголь Донецкого бассейна. Решив повторить подвиг отцов-основателей, он собрал в своей лаборатории две мощных установки для работы с синтез-газом.

Загрузив в аппараты объемом по 10 литров синтез-газ, он добавил в первый сосуд в виде катализатора никель на оксиде магния, а во второй – триоксид дихрома; таким образом, первая установка была предназначена для синтеза метана (и воды как побочного продукта), а вторая – для синтеза метанола. В оба аппарата было загружено по 1500 моль угарного газа, во второй аппарат был также добавлен аргон. При выходе аппаратов на проектную мощность в них было достигнуто давление 1,5 МПа и температура 600 К. Количество метанола, синтезированного во втором аппарате, оказалось равно суммарному количеству метана и воды, полученных на первой установке. Также известно, что количество водорода, введённого во вторую установку, равно сумме начального количества водорода в первом аппарате и аргона во втором.

Затем экспериментатор соединил оба аппарата с 20-литровым сосудом (объёмами соединительных трубок можно пренебречь). По прошествии некоторого времени система пришла в состояние равновесия, в котором при температуре 720 К общее давление составило 0,96 МПа. При этом количество вещества метанола не изменилось по сравнению с тем, что было до соединения емкостей.

Измерив концентрацию метана и проведя расчёты, Виталий выяснил, что объёмная доля метана при установившемся равновесии равна 5,746%

Помогите Виталию найти парциальные давления водорода:

- 1) В каждом из аппаратов до их соединения с двадцатилитровым сосудом.
- 2) В системе, получившейся в результате соединения трёх сосудов, после установления в ней равновесия.

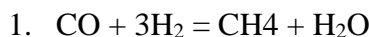
Объёмом введённого катализатора и расширением стенок сосудов при нагревании пренебречь. Все реакции считать равновесными!

Решение

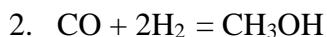
Мысленно нашу задачу можно разделить на 2 этапа: до и после соединения сосудов. Рассмотрим их по очереди:

1) Пусть начальное количество водорода, загруженного в первую установку, равно x моль, а аргона во вторую – z моль. Тогда $n(\text{H}_2 \text{ во втором нач}) = x+z$. И пусть количество метана, получившегося в первом аппарате, равно k , а метанола во втором – m

Напишем реакции в аппаратах, сопровождая их табличкой было/прореаговало/остаток:



| | | | |
|----------|--------|-----|-----|
| 1500 | x | 0 | 0 |
| k | $3k$ | k | k |
| $1500-k$ | $x-3k$ | k | k |



| | | |
|----------|----------|-----|
| 1500 | $x+z$ | 0 |
| m | $2m$ | m |
| $1500-m$ | $x+z-2m$ | m |

Теперь можем посчитать суммарное число моль всех веществ в каждом из аппаратов при указанных условиях, используя уравнение Менделеева-Клапейрона: $pV = nRT$

$$1,5 \cdot 10^6 \cdot 10 = n \cdot 8,314 \cdot 600, \text{ а значит } n = 3006,9762 \text{ моль}$$

В первом аппарате теперь содержатся CO , H_2 , CH_4 и H_2O , а во втором – CO , Ar , H_2 , CH_3OH .

Получаем два уравнения на конечные условия (исходя из суммарного количества вещества – суммы всех последних значений в строке “остаток”, не забывая $+z$ от аргона для второго аппарата):

$$1500 + x - 2k = 3006,9762 \quad (1)$$

$$1500 + x + 2z - 4k = 3006,9762 \quad (2)$$

Очевидно, что эти уравнения линейно зависимы, а значит вырождаются в одно. Вычтем первое уравнение из второго:

$$2z - 2k = 0$$

$$k = z, \text{ его и оставим для системы} \quad (3)$$

$n_2(\text{CH}_4) = n_2(\text{H}_2\text{O}) = k$, а количество метанола, синтезированного во втором аппарате, равно суммарному количеству метана и воды, полученных на первой установке, значит

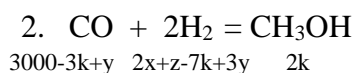
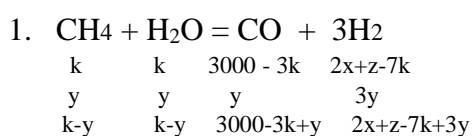
$$m = k + k = 2k \quad (4)$$

2) Сосуды соединили. Посчитаем суммарное количество вещества при заданных условиях по Менделееву-Клапейрону:

$$1,5 \cdot 10^6 \cdot 10 = n \cdot 8,314 \cdot 600, \text{ а значит } n = 6414,8825 \text{ моль}$$

Заметим, что $6414,8825 > 2 \cdot 3006,9762$. Судя по коэффициентам реакций, это означает, что увеличилось количество водорода. Т.к. количество метанола осталось неизменным, то удобно будет записать первое равновесие (с метаном) в обратном направлении.

Распишем табличку было/прореагировало/остаток. Не забудем учесть то, количество метанола не изменилось, а значит нас из второго (с метанолом) равновесия будет интересовать только последняя строчка, отображающая равновесие. Также равновесие, очевидно, будет предполагать, что в обоих “остатках” будет наличествовать равное количество метана и воды, т.к. они теперь находятся в одном сосуде, а их начальное количество в общем сосуде будет определяться суммой количеств веществ в двух сосудах по отдельности до их соединения:



$$\varphi(\text{CH}_4) = 0,05746 \Rightarrow n(\text{CH}_4) = k-y = 368,5991 \text{ - первое уравнение системы (5)}$$

Второе уравнение возьмём из общего числа молей всех веществ, равному сумме значений строки “остаток” (помним, что угарный газ и водород дважды считать не нужно):

$$3000 - 6k + 2y + 2x + 2z = 6414,8825 \quad (6)$$

Неизвестных всё ещё три, а уравнений два. Где взять третье? Возьмём одно из тех, которые вводились на суммарное количество вещества на первом этапе задачи (с учётом того, что $z = k$, эти два уравнения суть одно).

Тогда получаем ИТОГОВУЮ СИСТЕМУ:

$$k - y = 368,5991$$

$$3000 - 4k + 2y + 2x = 6414,8825$$

$$1500 + x - 2k = 3006,9762$$

Решая данную систему, получаем: (7)

$$x = 2645,1045$$

$$y = 200,4651$$

$$k = 569,0642 (= z)$$

И тогда:

$$n(\text{H}_2 \text{ в первом “до”}) = x - 3k = 937,9119$$

$$n(\text{H}_2 \text{ во втором “до”}) = x + z - 4k = 937,9119$$

$$n(\text{H}_2 \text{ в системе "после"}) = 2x + z - 7k + 3y = 2477,2191$$

Парциальные давления находим по Менделееву-Клапейрону ($p = nRT/V$, не забудем, что "до" и "после" температура и объёмы разные):

$$p(\text{H}_2 \text{ в первом "до"}) = 0,4678 \text{ (МПа)}, p(\text{H}_2 \text{ во втором "до"}) = 0,4678 \text{ (МПа)} \quad (8)$$

$$p(\text{H}_2 \text{ в системе "после"}) = 0,3707 \text{ (МПа)} \quad (9)$$

Разбалловка (на 25):

1. Расчёт общего количества вещества на обоих этапах - по 1 баллу (всего 2)
2. Получение уравнений (1), (2) и (6) - по 2 балла за каждое (всего 6)
3. Получение любым способом условий (3) и (4) - по 1 баллу (всего 2)
4. Уравнение (5) - 1,5 балла
5. Составление и решение в любом виде системы (7) - 7,5 баллов
6. Нахождение парциальных давлений - по 2 балла за каждое (всего 6)