

Химия 10 класс

1. Напишите степени окисления всех элементов в желтой кровяной соли, $K_4[Fe(CN)_6]$.

ОТВЕТ: К: +1; Fe: +2; C: +2; N: -3 (каждый элемент – 1 балл)

(4 балла)

2. При смешивании равных объемов двух газов получается образец с плотностью по воздуху 0,517. Известно, что газы соответствуют естественному изотопному составу природных элементов. Приведите не менее трех пар возможных газов.

ОТВЕТ: H_2 и CO; H_2 и N_2 ; H_2 и C_2H_4 ; He и C_2H_2 (каждая пара – 2 балла; учитываются 3 правильные пары)

(6 баллов)

3. Сожгли 20 мл некоторого газообразного углеводорода в 140 мл O_2 . Пары воды сконденсировали, измерили объем оставшихся газов, он составил 100 мл. Смесь пропустили через раствор NaOH, после этого объем газов оказался равен 40 мл. Все объемы измерены при нормальных условиях. С помощью расчетов установите химическую формулу углеводорода.

ОТВЕТ: $C_xH_y + (x + y/4)O_2 = xCO_2 + y/2H_2O$ (3 балла). После пропускания через щелочь: $CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$ (3 балла). Избыточного кислорода 40 мл (2 балла). Израсходовано 100 мл кислорода (2 балла). CO_2 получилось 60 мл (2 балла). $n(C_xH_y):n(CO_2) = 20:60 = 1:3$, значит $x = 3$ (3 балла). $n(C_xH_y):n(O_2) = 20:100 = 1:5$; $1:(x+y/4) = 1:5$, следовательно $y = 8$ (3 балла). Соединение C_3H_8 пропан (2 балла).

(20 баллов)

4. Висмут, Bi, — особенно интересный элемент. Он находится в VA подгруппе под двумя ядовитыми элементами: мышьяком и сурьмой, а в 6-м периоде сразу после токсичных ртути, таллия и свинца, и перед опасными радиоактивными элементами периодической таблицы. Тем не менее сам металлический висмут безопасен и использовался, например, как альтернатива свинцу в рыболовных грузилах или охотничьей дроби.

При реакции хлорида висмута(III) $BiCl_3$ с метилмагниидом CH_3MgI образуется триметилвисмутан $Bi(CH_3)_3$ в виде бесцветного масла, которое самопроизвольно воспламеняется на воздухе. Примечательно, что эта реакционноспособная жидкость в настоящее время исследуется на предмет использования в ионизационных детекторах для позитронно-эмиссионной томографии для получения изображений мозга высокого разрешения.

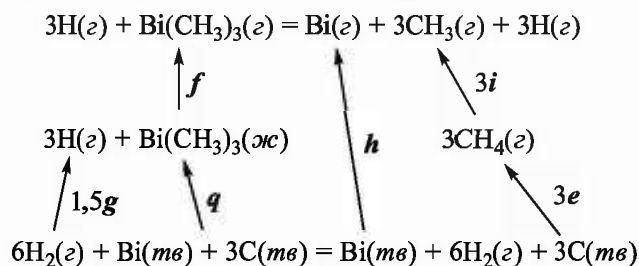
В таблице ниже приведены теплоты некоторых реакций, на основании которых вам необходимо определить требуемые термодинамические величины.

№	Реакция	Тепловой эффект, кДж
a	$2Bi(CH_3)_3(ж) + 12 O_2(г) = Bi_2O_3(тв) + 6 CO_2(г) + 9 H_2O(ж)$	5824
b	$2 H_2(г) + O_2(г) = 2 H_2O(ж)$	572
c	$C(тв) + O_2(г) = CO_2(г)$	394

d	$4 \text{ Bi (} m\text{в)} + 3 \text{ O}_2(\text{г}) = 2 \text{ Bi}_2\text{O}_3(m\text{в})$	1148
e	$\text{C}(m\text{в}) + 2 \text{ H}_2(\text{г}) = \text{CH}_4(\text{г})$	75
f	$\text{Bi}(\text{CH}_3)_3(\text{ж}) = \text{Bi}(\text{CH}_3)_3(\text{г})$	-35
g	$\text{H}_2(\text{г}) = 2 \text{ H}(\text{г})$	-218
h	$\text{Bi (} m\text{в)} = \text{Bi}(\text{г})$	-208
i	$\text{CH}_4(\text{г}) = \text{CH}_3(\text{г}) + \text{H}(\text{г})$	-429

1. Приведите уравнение полного сгорания $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$.
2. Приведите уравнение для расчета (через **a–i**) и вычислите теплоту реакции образования $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3(\text{ж})$.
3. Приведите уравнение для расчета (через **a–i**) и вычислите среднюю прочность связи $\text{Bi}-\text{CH}_3$ в $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3(\text{г})$.
4. Почему не существует соединения $\text{Bi}(\text{CH}_3)_5$? (20 баллов)

ОТВЕТ: Уравнение сгорания: $2 \text{ Bi}(\text{CH}_3)_3(\text{ж}) + 12 \text{ O}_2(\text{г}) = \text{Bi}_2\text{O}_3(m\text{в}) + 6 \text{ CO}_2(\text{г}) + 9 \text{ H}_2\text{O}(\text{ж})$ (1 балл). Реакция образования $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3(\text{ж})$: $\text{Bi}(m\text{в}) + 3\text{C}(m\text{в}) + 4\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{г}) = \text{Bi}(\text{CH}_3)_3(\text{ж})$ (3 балла). В таблице приведены теплоты сгорания всех участников этой реакции, поэтому можно воспользоваться уравнением $Q_{\text{реакц.}} = \sum Q_{\text{сгор. исх.}} - \sum Q_{\text{сгор. прод.}}$ (1 балл). При этом надо учесть, что некоторые уравнения и тепловые эффекты нужно домножить для приведения в соответствие коэффициентов. Тогда получим следующее выражение: $Q_f(\text{Bi}(\text{CH}_3)_3(\text{ж})) = \frac{1}{4}d + 3c + 2\frac{1}{4}b - \frac{1}{2}a$ (3 балла). $Q_f(\text{Bi}(\text{CH}_3)_3(\text{ж})) = \frac{1}{4} \cdot 1148 + 3 \cdot 394 + 2\frac{1}{4} \cdot 572 - \frac{1}{2} \cdot 5824 = -156$ (кДж/моль) (3 балла). Средняя прочность связи – это одна треть от энергии полной диссоциации всех связей $\text{Bi}-\text{CH}_3$, то есть теплоты следующей реакции: $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3(\text{г}) = \text{Bi}(\text{г}) + 3\text{CH}_3(\text{г})$. Далее надо скомбинировать имеющиеся уравнения, чтобы получить искомое. Обозначим $Q_f(\text{Bi}(\text{CH}_3)_3(\text{ж}))$ за q , а искомую теплоту за x . Для наглядности и простоты добавим три атома водорода с обеих сторон реакции (это не изменит теплового эффекта) и составим блок-схему:



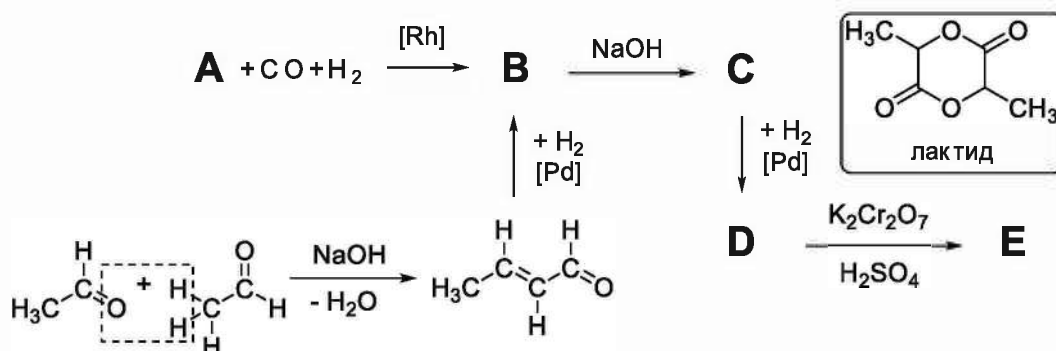
$3x = -f - 1,5g - q + h + 3e + 3i$, тогда $x = -\frac{1}{3}f - \frac{1}{2}g - \frac{1}{3}q + \frac{1}{3}h + e + i$ (3 балла).

$E(\text{Bi}-\text{CH}_3) = -\frac{1}{3}(-35) - \frac{1}{2}(-218) - \frac{1}{3}(-156) + \frac{1}{3}(-208) + 75 + (-429) = -251$ (кДж/моль) (3 балла).

Соединения $\text{Bi}(\text{CH}_3)_5$ не существует, так как Bi^{+5} проявляет сильные окислительные свойства и будет окислять присоединяющийся к нему углерод (3 балла).

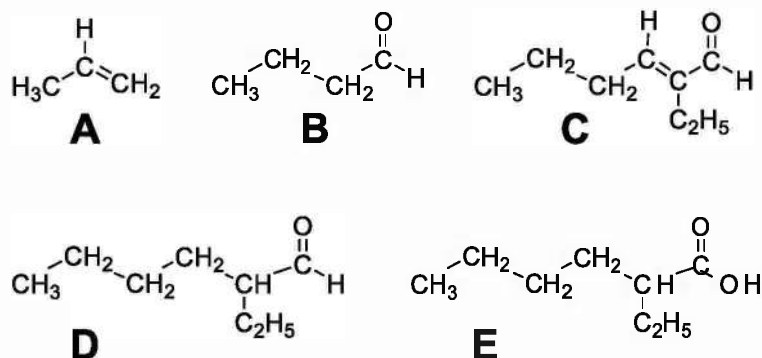
(20 баллов)

5. Загрязнение пластиком в современном мире становится всё более значимой проблемой. В этом свете всё больше внимания привлекает синтез биоразлагаемых аналогов существующих полимеров, например полимолочной кислоты. Один из вариантов её синтеза – нагревание лактида в присутствии катализатора, соединения **X**. Получают **X** взаимодействием оксида некоторого металла ($\omega_O = 11,88\%$) с веществом **E**. Его производство в промышленности осуществляется по схеме, приведенной ниже. Соединение **B** можно получить двумя альтернативными способами: из углеводорода **A** или из уксусного альдегида. Второй метод включает самоконденсацию ацетальдегида под действием основания за счет C-H кислотности α -положения относительно карбонильной группы.

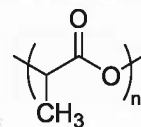


1. Приведите структурные формулы соединений **A–E**.
2. Напишите формулу соединения **X**, ответ подтвердите расчетами.
3. Напишите формулу полимера, образующегося из лактида. За счет каких свойств **X** проявляет каталитическую активность?
4. Приведите уравнение реакции окисления **D** в **E**.

ОТВЕТ: Структурные формулы соединений **A–E** (по 3 балла, всего 15 баллов):

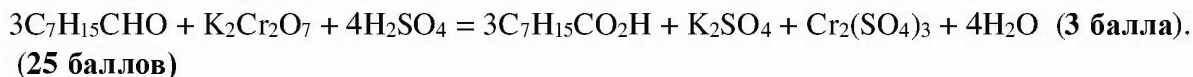


Определим состав оксида, для этого примем валентность кислорода за 2 (общая формула M_2O_n) и выразим его массовую долю $\omega_O = n \cdot 16 / (2 \cdot M + n \cdot 16) = 0,1188$. Выразим массу металла через его валентность $M = 59,34 \cdot n$ (г/моль). Перебирая валентность, получим, что $M = Sn$, олово (3 балла, без перебора – 1 балл). Тогда формула соединения **X** –



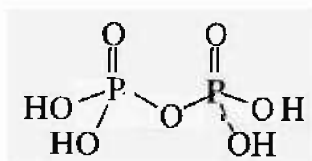
$Sn(C_7H_{15}COO)_2$ (1 балл). Формула полимолочной кислоты (1 балл). Октоат

олова, **X**, проявляет каталитическую активность за счет того, что является кислотой Льюиса (**2 балла**). Реакция окисления **D**:

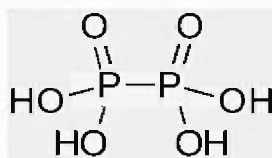
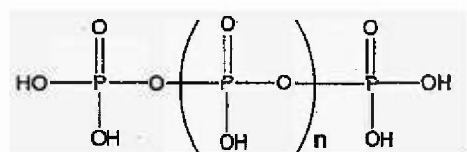


6. В молекуле гексаоксидифосфорной (фосфорноватой) кислоты атомы фосфора непосредственно связаны друг с другом, в отличие от полифосфорных кислот. С помощью структурных формул покажите отличия строения фосфорноватой и полифосфорных кислот. Константы ионизации фосфорноватой кислоты составляют: $K_1 = 6,3 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 1,6 \cdot 10^{-3}$; $K_3 = 5,4 \cdot 10^{-8}$; $K_4 = 9,3 \cdot 10^{-11}$. Для водного раствора фосфорноватой кислоты ($C = 0,1$ моль/дм³; pH(раствора) = 4,00) рассчитайте равновесные концентрации всех частиц, содержащих кислотный остаток фосфорноватой кислоты. Возможным разложением кислоты пренебrecь.

ОТВЕТ: Полифосфорные:

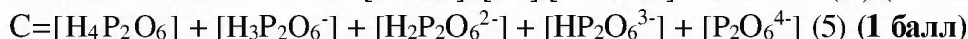
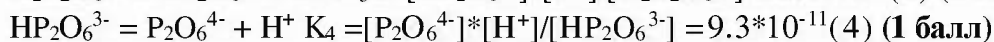
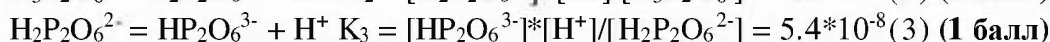
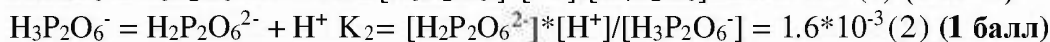
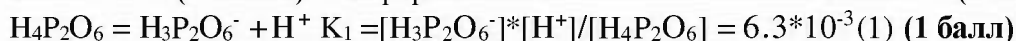


или

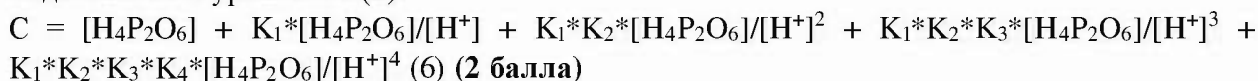


связь P-O-P (**3 балла**). Фосфорноватая

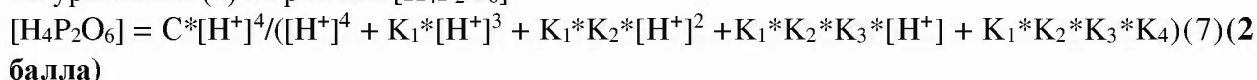
связь P-P (**3 балла**).



Из уравнений (1) – (4) выражаем равновесные концентрации всех частиц через $[H_4P_2O_6]$ и подставляем в уравнение (5):



Из уравнения (6) выражаем $[H_4P_2O_6]$



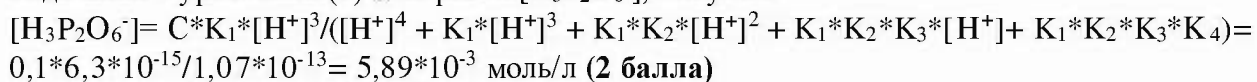
pH = 4, следовательно $[H^+] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[H^+]^4 = 1 \cdot 10^{-16}$; $K_1[H^+]^3 = 6,3 \cdot 10^{-15}$;

$K_1K_2[H^+]^2 = 1,01 \cdot 10^{-13}$; $K_1K_2K_3[H^+] = 5,44 \cdot 10^{-17}$; $K_1K_2K_3K_4 = 5,06 \cdot 10^{-23}$

$[H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + K_1K_2[H^+]^2 + K_1K_2K_3[H^+] + K_1K_2K_3K_4 = 1,07 \cdot 10^{-13}$

$[H_4P_2O_6] = 0,1 \cdot 1 \cdot 10^{-16} / 1,07 \cdot 10^{-13} = 9,35 \cdot 10^{-5}$ моль/л (**2 балла**)

Выразив из уравнений (1) – (4) равновесные концентрации всех частиц через $[H_3P_2O_6^-]$, подставив в уравнение (5) и выразив $[H_3P_2O_6^-]$, получим



Аналогично $[H_2P_2O_6^{2-}] = C \cdot K_1K_2[H^+]^2 / ([H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + K_1K_2[H^+]^2 + K_1K_2K_3[H^+] + K_1K_2K_3K_4) = 0,1 \cdot 1,01 \cdot 10^{-13} / 1,07 \cdot 10^{-13} = 9,44 \cdot 10^{-2}$ моль/л (**2 балла**)

$[HP_2O_6^{3-}] = C \cdot K_1K_2K_3[H^+] / ([H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + K_1K_2[H^+]^2 + K_1K_2K_3[H^+] + K_1K_2K_3K_4) = 0,1 \cdot 5,44 \cdot 10^{-17} / 1,07 \cdot 10^{-13} = 5,08 \cdot 10^{-5}$ моль/л (**2 балла**)

$[P_2O_6^{4-}] = C \cdot K_1K_2K_3K_4 / ([H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + K_1K_2[H^+]^2 + K_1K_2K_3[H^+] + K_1K_2K_3K_4) = 0,1 \cdot 5,06 \cdot 10^{-23} / 1,07 \cdot 10^{-13} = 4,73 \cdot 10^{-11}$ моль/л (**2 балла**)

(25 баллов)