

Задача 1

Смесь двух твердых простых веществ массой 4,56 г разделили на три равные части. Одну часть обработали избытком соляной кислоты. При этом было получено 0,896 л газа (н.у.) и осталось 0,56 г твердого вещества. Вторую часть смеси обработали избытком 10% раствора гидроксида натрия. При этом также выделилось 0,896 л газа (н.у.), но масса нерастворимого остатка составила 0,96 г. Третью часть смеси нагрели до 700°C без доступа воздуха и выдержали при этой температуре некоторое время. В результате было получено индивидуальное вещество, которое полностью растворилось в соляной кислоте с выделением 0,448 л (н.у.) газа. Полученный газ собрали в закрытый сосуд, содержащий 1,0 л (н.у.) кислорода. Газ полностью прореагировал с кислородом. По окончании реакции (и после охлаждения) оказалось, что давление в сосуде значительно снизилось (по сравнению с давлением до введения неизвестного газа).

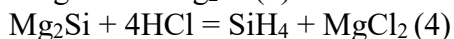
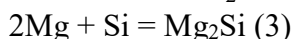
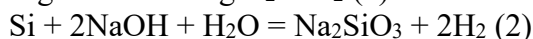
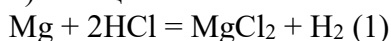
- 1) Определите простые вещества, из которых состояла твердая смесь.
 - 2) Напишите уравнения всех упомянутых реакций.
 - 3) Рассчитайте состав смеси в % по массе.
 - 4) Определите во сколько раз снизилось давление в сосуде (давление оба раза измеряли при одинаковой температуре, твердые и жидкие вещества не учитывайте).
- Приведите необходимые рассуждения и расчеты.

Решение

1) Масса смеси для каждого опыта: $4,56 : 3 = 1,52$ г. В первом опыте в реакцию вступило 0,96 г вещества, получено 0,04 моль водорода. Грамм-эквивалент вещества составляет 12, при $n = 2$ это магний. Титан ($n = 4$) не подходит по химическим свойствам.

Во втором опыте в реакцию вступило 0,56 г вещества, получено 0,04 моль водорода. Грамм-эквивалент вещества составляет 7, это кремний ($n = 4$).

2) Реакции:



3) Состав смеси в %: $0,96 : 1,52 \times 100 = 63,16\%$ Mg и $0,56 : 1,52 \times 100 = 36,84\%$ Si

4) Давление в сосуде при прочих равных условиях пропорционально количеству моль газа, который там находится, и соответственно объему этого газа. До введения SiH₄ в сосуде находится 1 литр газа (н.у.).

По уравнению реакции на полное сжигание 0,448 л SiH₄ расходуется 0,896 л кислорода. Продукты реакции после охлаждения — твердое вещество (SiO₂) и жидкость (вода).

В газовой фазе остается только избыток кислорода, равный $1,0 - 0,896 = 0,104$ л. Таким образом давление в сосуде составляет $0,104 : 1 = 0,104$ от первоначального, давление снизилось в $1 : 0,104 = 9,6$, т.е. в 9,6 раз.

Критерии оценивания

Определение компонентов смеси	4 балла	2 балла за каждый из компонентов при наличии обоснования
Реакции	5 баллов	реакции (1)–(5) по 1 баллу
Состав смеси	2 балла	второй компонент можно считать по разности
Изменение давления	3 балла	
Всего	14 баллов	

Задача 2

Пустой сосуд, изготовленный из железа, объемом 64,0 л взвесили, затем ввели в него некоторое количество оксида углерода(II). Сосуд герметично закрыли, и при 25°C в нем установилось давление 193,66 кПа. После этого сосуд нагрели до 180°C и выдержали при этой температуре пока в системе не установилось равновесие. Давление в сосуде при 180°C составило 241,27 кПа. Затем сосуд охладили, из него полностью удалили содержимое, и пустой сосуд взвесили. Оказалось, что его масса уменьшилась по сравнению с первоначальной.

1) Почему уменьшилась масса железного сосуда?

2) Определите, на сколько граммов она уменьшилась.

Приведите необходимые рассуждения и расчеты. Универсальную газовую постоянную считайте равной 8,314 Дж/(моль К). Отклонение поведения газов от идеальности не учитывайте.

Решение

1) Масса сосуда уменьшилась, так как при повышенных температуре и давлении железо, из которого состоит сосуд, вступило в реакцию с СО, которым он заполнен, с образованием карбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$

2) Рассчитаем количество молей газа в сосуде до реакции

$$PV = nRT, \text{ откуда } n = PV/RT = (193,66 \times 64) : (8,314 \times 298) = 5,0$$

Затем найдем количество молей газа в сосуде по окончании реакции

$$n = (241,27 \times 64) : (8,314 \times 453) = 4,1$$

При 180°C карбонил железа, вместе с оставшимся монооксидом углерода, находится в газовой фазе.

Пусть в реакцию вступило x моль СО. Тогда осталось $5 - x$ моль СО и получилось $x/5$ моль $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Общее количество вещества в газовой фазе

$$(5 - x) + x/5 = 4,1, \text{ откуда } x = 1,125.$$

Масса железа, вступившего в реакцию:

$$n = 1,125 : 5 = 0,225 \text{ моль железа. } m = 0,225 \times 56 = 12,6 \text{ г.}$$

Критерии оценивания

1) Причина изменения массы сосуда	3 балла	Железо вступило в реакцию с СО — 1 балл, образование карбонила железа — 1 балл, формула карбонила — 1 балл
2) Количество моль СО до реакции	2 балла	
Количество моль газа после реакции	2 балла	
Качественный состав газовой фазы	2 балла	Оставшийся СО и карбонил железа. Только СО — 0 баллов
Количественный состав газовой фазы, расчет	4 балла	Расчет для газовой фазы, состоящей только из СО — 2 балла
Масса железа	1 балл	
Всего	14 баллов	

Задача 3.

Сплав трех металлов **X**, **Y** и **Z** (массой 10,0 г) полностью сожгли в избытке кислорода. Продукты реакции смешали с избытком твердого гидроксида калия и прокалили при высокой температуре, после чего продукты охладили и растворили в достаточном количестве воды, получив прозрачный раствор. К полученному раствору постепенно добавляли разбавленную соляную кислоту. При этом из раствора выпал студенистый осадок вещества **A**. По окончании выпадения осадка его отделили и прокалили при 600°C. При этом было получено бинарное соединение **B** массой 1,96 г, содержащее 78,77% металла **X** в степени окисления +4. В раствор, полученный после отделения осадка **A**, пропустили сероводород, в результате чего был получен осадок **B**. По окончании выпадения осадка его также отделили и провели обжиг в избытке кислорода, при этом образовалось 2,91 г вещества **Г** — бинарного соединения, содержащего металл **Y** и 17,29% кислорода. Раствор, оставшийся после отделения осадков **A** и **B**, подвергли электролизу, который продолжали до полного восстановления оставшегося металла **Z** на катоде. В ходе восстановления на аноде выделилось 2,92 л хлора.

- 1) Определите металлы **X**, **Y**, **Z** и вещества **A–Г**.
- 2) Напишите уравнения всех упомянутых химических реакций.
- 3) Рассчитайте процентное содержание каждого металла в сплаве. Приведите необходимые рассуждения и расчеты.
- 4) Предложите варианты применения этого сплава.

Решение

Металл **X**.

Соединение **B**, судя по процессу его получения представляет собой оксид металла **X**, оксид содержит $100 - 78,77 = 21,23\%$ кислорода и формула оксида XO_2 .

Таким образом, $32 : (32 + x) = 0,2123$. Отсюда $x = 118,2$, что соответствует олову.

Металл **Y**

В этом случае также получен оксид (**Г**), он содержит 17,29% кислорода, но степень окисления металла нам неизвестна, поэтому примем его условно за одновалентный (оксид Y_2O) и найдем эквивалент

$16 : (16 + 2y) = 0,1729$; $y = 38,27$. При степени окисления +1 или +2 такого металла нет, а при степени окисления +3 атомная масса $38,27 \times 3 = 114,8$ соответствует индию.

Металл **Z**

Металл **Z** выделился в свободном виде на катоде. Чтобы определить его, нужно знать его массу в навеске сплава. Ее можно найти по разности.

Масса металла **X** в сплаве: $1,96 \times 0,7877 = 1,54$ г. Масса металла **Y** в сплаве: масса оксида 2,91, содержание металла в оксиде: $100 - 17,29 = 82,71\%$. масса **Y** = $2,91 \times 0,8271 = 2,40$ г

Так как масса образца сплава 10,0 г, то масса металла **Z** в сплаве составляет 6,06 г.

При электролизе хлорида металла на аноде получено 0,13 моль молекулярного хлора, что соответствует 0,26 г-атом хлора. $6,06 : 0,26 = 23,3$ г, это г-эквивалент металла. Подходящий металл есть при $n = 3$

$23,3 \times 3 = 69,9$, это галлий.

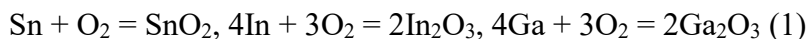
Таким образом, все вещества определены

X = Sn, **Y** = In, **Z** = Ga

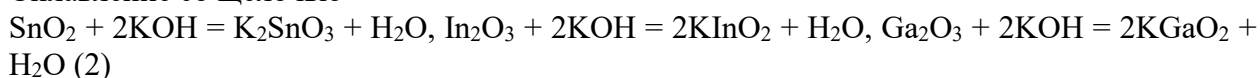
A = $SnO_2 \cdot nH_2O$, **B** = SnO_2 , **B** = In_2S_3 , **Г** = In_2O_3

2) Реакции

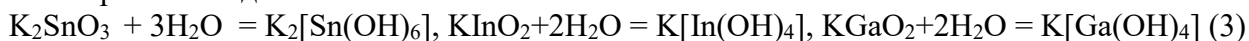
Обжиг:



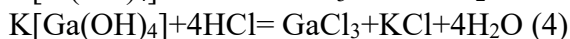
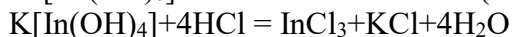
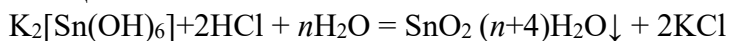
Сплавление со щелочью



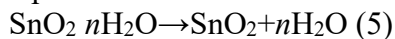
Растворение в воде



Реакции с HCl



Прокаливание



Действие сероводорода + обжиг



Электролиз



3) состав сплава в %: Sn 15,4% ; In 24,0%, Ga 60,6%.

4) Применение: характерное свойство сплава — это низкая температура плавления, при комнатной температуре этот сплав представляет собой жидкость. Он применяется для замены ртути в разных областях, часто в бытовых термометрах. Под названием «жидкий металл» сплав применяется для отвода тепла от центрального процессора компьютеров к кулеру, взамен термопасты.

Критерии оценивания

Определение X, Y и Z	9 баллов	по 3 балла за металл, при наличии расчета.
Вещества А, Б, В и Г	4 балла	по 1 баллу за вещество
Реакции		
реакции (1), (2), (3), (4)	4 балла	по 1 баллу за реакции (1), (2), (3) и (4)
реакции (5) + (7)	1 балл	
реакции (6), осаждение и обжиг сульфида In	1 балл	
Процентный состав сплава	1 балл	определение масс компонентов сплава учтено в п. 1
Применение сплава	2 балла	
Всего	22 балла	

Задача 4.

Метод определения азота по Кьельдалю был разработан в 1883 году в химической лаборатории датской пивоваренной компании Карлсберг, где Йохан Кьельдаль занимался исследованием процессов брожения. Спустя несколько лет методика определения азота по Кьельдалю была опубликована в научных журналах Германии и Франции, и получила широкое распространение. Она активно применяется по сей день.

Самой продолжительной и трудоемкой стадией анализа является перевод исходного вещества в раствор, что осуществляют при нагревании пробы с серной кислотой в присутствии катализатора (сульфата меди, сульфата ртути) до полного разложения органического вещества. Смесь, полученную при разложении, обрабатывают избытком концентрированной щелочи, и газообразный продукт отгоняют в другую колбу, которая содержит известное количество сильной кислоты. По окончании реакции проводят титрование кислоты гидроксидом натрия.

1) В какой форме находится азот после разложения пробы?

2) Напишите уравнения реакций, которые прошли в колбе, в которую собрали газ.

3) Пригоден ли данный метод для определения суммарного содержания азота в органической молекуле, вне зависимости от того, в какой форме он находится? В каких случаях азот нельзя определить этим методом?

В эксперименте использовали пробу органического вещества массой 4,0 г. После разложения пробы и обработки раствора щелочью газ собрали в колбе, содержащей 50,00

мл раствора серной кислоты с концентрацией 0,11 моль/л. На последующее титрование (по описанной выше методике) потребовалось 8,12 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,12 моль/л.

4) Рассчитайте содержание азота в пробе в % по массе.

5) Метод Кьельдаля, в частности применяют для определения содержания белка в продуктах. Для пересчета массовой доли азота в массовую долю белка часто используют среднее содержание азота в белке — 16%. Считая, что проба вещества в п. 4 представляла собой пищевой продукт, рассчитайте содержание в нем белка в % по массе.

Решение

1) Так как после разложения пробы азот, который в ней содержался, отгоняется в виде газа при добавлении щелочи, то легко догадаться, что это аммиак. До отгонки в растворе находятся соли аммония.

2) Поглощение аммиака кислотой



3) Так как раствор для разложения пробы не содержит восстановителя, то окисленный азот в составе нитратов или нитритов не может превратиться в аммиак и не определяется этим методом. Кроме того, не определяется азот в составе гетероциклических молекул, так как они не разрушаются в процессе разложения пробы.

4) Приведенная методика показывает, что определение аммиака осуществляется методом обратного титрования: NH_3 взаимодействует с серной кислотой, взятой в избытке, после чего оставшаяся серная кислота титруется раствором щелочи.

Определим количество серной кислоты в колбе до поглощения аммиака:

$$0,11 : 1000 \times 50 = 0,0055 \text{ моль} = 5,5 \text{ ммоль.}$$

На титрование избытка кислоты израсходовано $0,12 : 1000 \times 8,12 = 0,0009744 \text{ моль} = 0,97 \text{ ммоль щелочи}$. То есть избыток серной кислоты составил 0,487 ммоль.

На реакцию с аммиаком потребовалось $5,5 - 0,487 = 5,013 \text{ ммоль кислоты}$, то есть аммиака было 10,026 ммоль.

(образование средней или кислой соли аммония при поглощении аммиака не влияет на ответ, так как при последующем титровании гидроксидом натрия в реакцию вступают все протоны — и в составе кислой соли, и в составе свободной кислоты).

Масса азота в пробе составляет: $10,026 : 1000 \times 14 = 0,14 \text{ г}$.

Содержание азота в пробе массой 4,0 г = 3,51%

5) Содержание белка

$$\text{Масса белка} = 0,14 : 0,16 = 0,875 \text{ г}$$

Содержание белка в пробе массой 4,0 г = 21,875%

Критерии оценивания

1) форма, в которой находится азот	2 балла	
2) реакции	2 балла	
3) объяснение	2 балла	
4) расчет (всего), из них	7 баллов	
кол-во моль кислоты первоначально		1 балл
избыток серной кислоты		3 балла
количество аммиака, масса и % содержание азота		3 балла
5) % содержание белка	3 балла	
Всего	16 баллов	

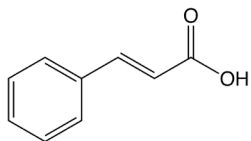
Задача 5

Вещество **A** образуется в результате реакции бензальдегида с малоновой кислотой при нагревании в пиридине, одновременно в реакции образуется диоксид углерода. При гидрировании 2,96 г вещества **A** водородом в присутствии платинового катализатора получается вещество **B**, при этом поглощается 448 мл (н.у.) водорода. При нагревании **B** в присутствии полифосфорной кислоты можно получить продукт **B** с брутто-формулой C_9H_8O . Помимо **B**, образуются два изомерных побочных продукта **Г1** и **Г2** (содержащие 76,6% С и 6,38% Н), причем чем больше концентрация вещества **B** в реакционном растворе, тем больше выход побочных продуктов. В сильно разбавленном растворе можно избежать их образования. Вещества **Г1** и **Г2** обладают кислотными свойствами: на титрование 1,41 г любого из них требуется 50 мл раствора KOH с концентрацией 0,1 моль/л.

- 1) Определите вещества **A**, **B**, **B**, **Г1** и **Г2**. Изобразите их структурные формулы. Приведите необходимые расчеты и пояснения.
- 2) Объясните, почему выход **Г1** и **Г2** повышается с повышением концентрации исходного вещества.
- 3) Напишите уравнения упомянутых реакций.
- 4) Предложите другой способ синтеза вещества **A** (из доступных органических веществ, в одну или несколько стадий).

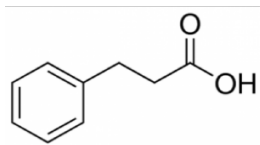
Решение

Вещество **A** получается в реакции бензальдегида с малоновой кислотой, которая одновременно декарбоксилируется. С учетом данных последующего гидрирования можно предположить, что это коричная (3-фенилпропеновая) кислота.



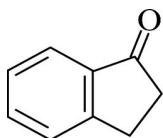
Масса **A**, которая подвергается гидрированию, соответствует $2,96 : 148 = 0,02$ моль. Таким образом, при гидрировании должно присоединиться 0,448 л водорода (н.у.), что соответствует условию.

Следовательно, **B** — гидрокоричная (3-фенилпропановая) кислота.



Брутто-формула **B** — $C_9H_{10}O_2$, а брутто формула **B** по условию задачи C_9H_8O . Видно, что при образовании продукта **B** происходит отщепление воды. Можно предположить, что происходит внутримолекулярная циклизация.

Тогда **B** имеет следующее строение:



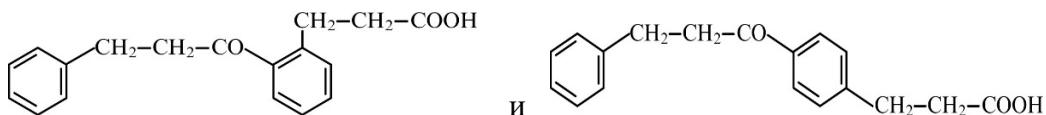
Вещества **Г1** и **Г2**:

Для начала можно определить молекулярную формулу этих продуктов. Обозначим ее как $C_nH_mO_p$.

$n : m : p = (76,6 : 12) : (6,38 : 1) : (17,02 : 16) = 6,38 : 6,38 : 1,06 = 6 : 6 : 1$. Считая вещества одноосновными кислотами, по данным нейтрализации (на нейтрализацию 1,41 г потребовалось 0,005 моль щелочи) получаем, что их молекулярная масса равна 282.

То есть получаем брутто-формулу $C_{18}H_{18}O_3$. Видно, что эти продукты получились при отщеплении одной молекулы воды от двух молекул **Б**.

Таким образом, **Г1** и **Г2**:



2) Так как **Г1** и **Г2** — продукты межмолекулярной реакции, они более эффективно образуются в концентрированном растворе, где велика вероятность столкновения двух молекул исходного реагента. В разбавленном растворе молекулы находятся далеко друг от друга, вероятность их столкновения снижается, реакция идет в основном по внутримолекулярному пути, и основным продуктом оказывается **В**.

3) При наличии всех исходных веществ и продуктов предлагаем уравнения реакций написать самостоятельно.

4) Один из альтернативных способов синтеза вещества **А**, то есть коричной кислоты — это реакция бензальдегида с уксусным ангидридом (реакция Перкина).

Критерии оценивания

А, Б, В	6 баллов	по 2 балла за вещество (при наличии обоснования)
Г1 и Г2	4 балла	по 2 балла за вещество (при наличии обоснования)
Ответ на вопрос 2	2 балла	
Реакции (конденсация бензальдегида с малоновой кислотой, гидрирование, циклизация)	3 балла	по 1 баллу за реакцию
Способ синтеза А	3 балла	
Всего	18 баллов	

Задача 6

В современном авиастроении и электронике металлы все чаще заменяют уникальными органическими веществами. Одно из таких веществ **Х** обладает исключительной стойкостью — не реагирует с кислотами и щелочами, не поддерживает горение, и не растворяется ни в одном известном растворителе при нагревании до 200 °С. Само вещество **Х** является отличным диэлектриком, но при добавлении небольшого количества специальных примесей (допантов), его электропроводность возрастает на несколько порядков, что позволяет использовать его в гибкой электронике. В настоящее время производство **Х** активно осваивается в России.

В промышленности вещество **Х** получают, нагревая 1,4-дихлорбензол с бинарным соединением — солью **У**. Единственным побочным продуктом этой реакции является NaCl. Для полного сгорания навески **Х** массой 1,08 г в чистом кислороде в присутствии катализатора требуется 2,72 г кислорода. В результате образуется только 2,64 г бесцветного газа и 1,16 г тяжелой бесцветной жидкости.

1) Определите вещества **Х** и **У**. Изобразите структурную формулу **Х**. Приведите необходимые расчеты.

2) Напишите уравнения упомянутых реакций.

3) Если вместо 1,4-дихлорбензола взять 1,2-дихлорбензол, то в реакции с солью **Y** получится вещество с хорошей растворимостью. Какое строение может иметь это вещество?

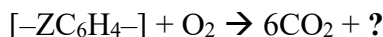
Решение

1) Судя по свойствам, вещество **X** вероятнее всего – полимер. Он получается по реакции $1,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4 + \text{Y} \rightarrow \text{X} + \text{NaCl}$.

Очевидно, что **Y** – натриевая соль, ее формулу можно записать как Na_2Z

Элементарное звено полимера **X** можно представить в виде: $[-\text{ZC}_6\text{H}_4-]$

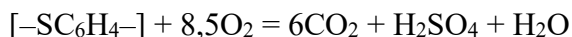
Определить **Z** можно на основе реакции горения. Бесцветный газ, который образуется при горении — это диоксид углерода.



В реакции получилось $2,64 : 44 = 0,06$ моль CO_2 , значит количество исходного вещества было 0,01 моль, тогда молярная масса элементарного звена **X** составляет $1,08 : 0,01 = 108$. За вычетом массы углерода (72) и водорода (4) остается 32, что указывает на серу.

При этом горение в чистом кислороде, катализатор и образование тяжелой жидкости указывают на окисление серы до серной кислоты

Проверим это предположение дополнительными расчетами



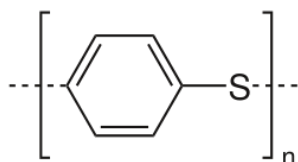
Масса кислорода, которая потребуется для сжигания 0,01 моль элементарного звена полимера: $8,5 \times 0,01 \times 32 = 2,72$ г, что соответствует условию

Масса тяжелой бесцветной жидкости

$0,01 \times 98 + 0,01 \times 18 = 1,16$ г, что также соответствует условию.

Таким образом в составе полимера действительно присутствует сера, вещество **Y** представляет собой сульфид натрия, а вещество **X** — это полифениленсульфид.

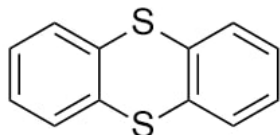
Структурная формула соединения **X**:



2) Реакцию сульфида натрия с 1,4-дихлорбензолом с образованием полифениленсульфида предлагаем написать самостоятельно.

3) Если исходное вещество заменить на 1,2-дихлорбензол, то продукт реакции не будет полимером, судя по его хорошей растворимости.

Продукт может иметь следующее строение:



Критерии оценивания

Вещество Y	3 балла	при наличии обоснования
Вещество X	5 баллов	Правильные элементы ответа оцениваются частью баллов: указание, что X это полимер

		— 2 балла, наличие серы в его составе 1 балл, и т.д.
Структурная формула X	1 балл	
Реакция горения, продукты, расчет	3 балла	
Реакция получения X	2 балла	
Ответ на вопрос 3	2 балла	
Всего	16 баллов	