

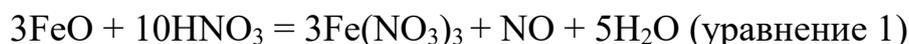
11 класс

Максимально 50 баллов.

Засчитываются решения 4 задач с максимальными баллами

11 -1

Напишем уравнения реакций:



Нитрат железа нестойкий и легко разлагается, вероятнее всего именно он дает оксид, а нитрат неизвестного металла не разлагается.

Выделившийся бесцветный газ – смесь оксида азота (II) и углекислого газа, суммарное количество газа

$$0,336/22,4 = 0.015 \text{ моль.}$$

Пусть x – масса оксида железа (II), y – молекулярная масса неизвестного металла. Тогда

$$n(\text{NO}) = 3n(\text{FeO}); n(\text{CO}_2) = n(\text{M}_2\text{CO}_3)$$

Выразим общее количество вещества газов через соответствующие массы и получим 1 уравнение системы.

Для составления второго уравнения системы выразим соотношение масс веществ в смеси после нагревания:

$$\begin{cases} \frac{x}{M_r(\text{FeO}) \cdot 3} + \frac{4.23 - x}{2y + M_r(\text{CO}_3^{2-})} = 0.015 \\ \frac{M_r(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{2M_r(\text{FeO})} x + (4.23 - x) \frac{2(y + M_r(\text{NO}_3^-))}{2y + M_r(\text{CO}_3^{2-})} = 4.95 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{x}{72 \cdot 3} + \frac{4.23 - x}{2y + 60} = 0.015 \\ \frac{160}{144} x + (4.23 - x) \frac{2y + 124}{2y + 60} = 4.95 \end{cases}$$

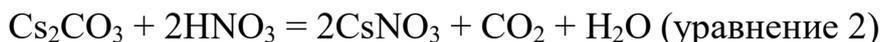
Решая эту систему уравнений, находим

$$x=1.296 \text{ г, } y = 133 \text{ г/моль,}$$

откуда находим, что неизвестный металл – цезий.

Решение других аналогичных систем для степеней окисления +2 и +3, а также разложения до нитрита не приводит к разумным ответам.

Таким образом, масса карбоната цезия равна $4.23 - 1.296 = 2.934$ г, а массовая доля $\omega = \frac{2.934}{4.23} = 0.6936$, уравнение реакции карбоната цезия с азотной кислотой:



Критерии оценивания

1. За определение металла (подтверждено расчетом) - 6 баллов
2. За расчет массовой доли карбоната металла - 3,5 балла
3. За уравнения реакций по 1 баллу - 3 балла

Итого: 12,5 баллов

11-2

Обозначим $M(\text{Me}) - x$, тогда $M(\text{MeSO}_4) = x + 96$;

$M(\text{MeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}) = x + 96 + 18n$.

Массу безводной соли в насыщенном растворе при 80°C рассчитаем по пропорции

в 153,6 г раствора - 53,6 г соли

в 25,8 г - $m^{80}(\text{MeSO}_4)$. Отсюда $m^{80}(\text{MeSO}_4) = 9,00$ г.

Масса насыщенного раствора после охлаждения

$m(\text{р-ра}) = 25,8 - 9,2 = 16,6$ г.

Масса безводной соли в этом растворе рассчитывается по пропорции:

В 123 г раствора - 23 г соли

В 16,6 г - $m^{25}(\text{MeSO}_4)$. Отсюда $m^{25}(\text{MeSO}_4) = 3,10$ г.

Масса выпавшей в осадок безводной соли равна $9,00 - 3,10 = 5,90$ г.

Поскольку в осадке $n(\text{MeSO}_4) = n(\text{MeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O})$,

составим уравнение:

$$\frac{5,90}{x + 96} = \frac{9,2}{x + 96 + 18n}, \text{ преобразуя получим}$$

$$32n = x + 96.$$

Подбором значений n получим

n	1,2	3	4	5
$M(\text{Me})$	< 0	0	32	64

Таким образом, металл - медь, формула кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Критерии оценивания

1. За нахождение массы безводной соли в растворе при 80° - 2 балла
2. За нахождение массы безводной соли в растворе при 25° - 3 балла

3. За нахождение массы кристаллогидрата - 2 балла
4. За нахождение формулы кристаллогидрата - 5,5 баллов

Итого : 12,5 баллов

11-3

Найдем массу и количество вещества гидроксида кальция

$$m = \rho V \omega = 0,00185 \cdot 1000 \text{ см}^3 \cdot 1 \text{ г/см}^3 = 1,85 \text{ г}$$

$$n(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{m}{M} = \frac{1,85 \text{ г}}{74 \text{ г/моль}} = 0,025 \text{ моль}$$

В осадок выпадает 1,25 г карбоната кальция,

$$n(\text{CaCO}_3) = \frac{m}{M} = \frac{1,25 \text{ г}}{100 \text{ г/моль}} = 0,0125 \text{ моль}$$

Для заправки зажигалок применяются предельные углеводороды. При сжигании углеводорода образуются углекислый газ и вода. При пропускании CO_2 через раствор гидроксида кальция выпадает осадок карбоната кальция:



На образование 0,0125 моль CaCO_3 тратится 0,0125 моль CO_2 . Гидроксид кальция оказывается в избытке.

При сжигании 0,0125 моль углеводорода $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ образуется 0,0125 n моль CO_2 . Следовательно, n = 1. Это метан CH_4 .

Однако метан не применяется для заправки зажигалок! Критическая температура для метана составляет $-82,6 \text{ }^\circ\text{C}$. Это означает, что при температуре выше $-82,6 \text{ }^\circ\text{C}$ метан не превращается в жидкость ни при каком давлении. В технике используют сжатый под высоким давлением (200-250 атм.) метан, либо применяют подачу метана по магистральным трубопроводам при давлении, близком к атмосферному. Для заправки зажигалок метан не подходит, поскольку заправка газом с высоким давлением не безопасна и сложна в реализации, а при низком давлении метан очень быстро заканчивается.

Рассмотрим другой вариант. Такую же массу осадка можно получить, пропуская больший объем углекислого газа. В этом случае сначала весь гидроксид кальция переходит в карбонат, а затем часть карбоната переходит в растворимый гидрокарбонат:



Решим задачу для этого случая.

Для полной нейтрализации 0,025 моль $\text{Ca}(\text{OH})_2$ требуется столько же молей CO_2 , и при этом образуется 0,025 моль CaCO_3 . По условию, осадка остается 0,0125 моля. В гидрокарбонат перешло 0,0125 моль карбоната, на что расходуется еще 0,0125 моль CO_2 .

Общий расход углекислого газа составит
 $0,025 + 0,0125 = 0,0375$ моль;

$$0,0125n = 0,0375, n = 3.$$

Следовательно, молекула алкана содержит три атома углерода. Это пропан C_3H_8 . Пропан широко применяется для заправки зажигалок. Критическая температура для пропана составляет $+97\text{ }^\circ\text{C}$ и он широко применяется для заправки зажигалок в сжиженном виде.

Критерии оценивания

- | | |
|---|-------------|
| 1. За расчет количества вещества гидроксида кальция | -1 балл |
| 2. За уравнение реакции 1 | - 1 балл |
| 3. За нахождение метана расчетным путем | - 2 балла |
| 4. За обоснование, что метан не удовлетворяет условиям задачи | - 5 баллов |
| 5. За уравнение реакции 2 | - 1 балл |
| 6. За нахождение формулы пропана расчетным путем | - 2,5 балла |

Итого : 12,5 баллов

11-4

1) Указанная в условии плотность газа наталкивает на предположение о том, что выделившийся газ – водород. Из воды водород способны выделять металлы. Предположим, что вещество X какой-то металл. Зная количество выделившегося водорода и массу навески металла, можно определить его атомную массу, а значит – определить металл.

Для нахождения количества вещества водорода воспользуемся уравнением Менделеева-Клапейрона: $pV = \nu RT$.

Для решения переведем объем из литров в кубические метры ($0,2647\text{ л} = 2,647 \cdot 10^{-4}\text{ м}^3$), а температуру в градусы кельвина ($25^\circ\text{C} = 298,15\text{K}$)

Выразим количество вещества:

$$\nu = pV / RT = (101000 \cdot 2,647 \cdot 10^{-4}) / (8,314 \cdot 298,15) = 0,01078\text{ моль}$$

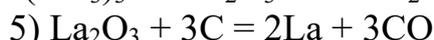
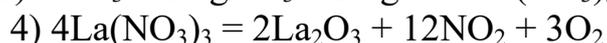
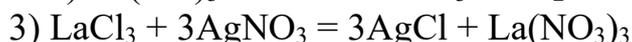
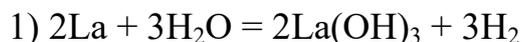
Составим возможные уравнения реакций взаимодействия металла с водой. Для удобства составим таблицу («перебирать» металлы будем до степени окисления металла +3, т.к. с ростом степени окисления увеличивается кислотный характер)

Уравнение реакции	$\nu(H_2)$, моль	$\nu(X)$, моль	$M(X)$, г/моль
$2X + 2H_2O = 2XOH + H_2$	0,01078	0,01316	46,4 – такого металла нет
$X + 2H_2O = X(OH)_2 + H_2$	0,01078	0,01078	92,76 – похоже на Nb, однако ниобий не взаимодействует с водой при комнатной температуре и не подходит
$2X + 6H_2O = 2X(OH)_3 + 3H_2$	0,01078	0,00719	139,0 – это соответствует La по степени окисления и способности

			растворяться в воде.
--	--	--	----------------------

Таким образом, получаем, что был растворен металлический лантан. Действительно, простое вещество La во многом напоминает по своим химическим свойствам щелочно-земельные металлы.

2) Уравнения реакций:



Критерии оценивания

- 1) За нахождение формулы вещества X - 7,5 баллов:
- За расчет количества вещества водорода - 1,5 балла,
- за предположение о растворении металла и составление схем реакций для «перебора» - 6 баллов
- 2) За уравнения реакций 1-5 по 1 баллу - 5 баллов

Итого: 12,5 баллов

11-5

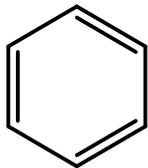
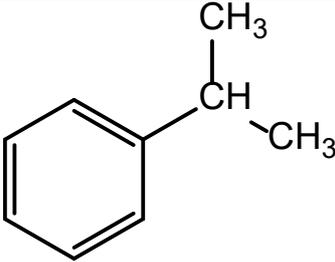
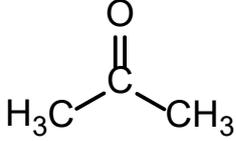
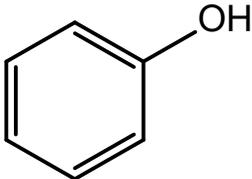
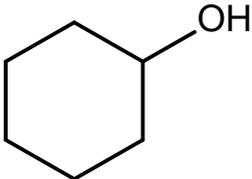
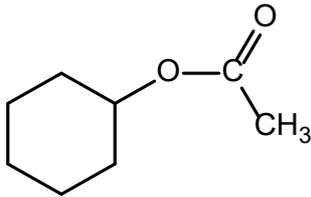
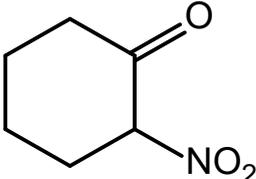
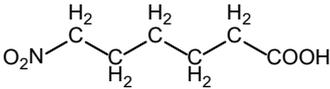
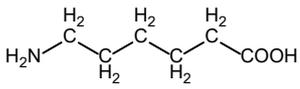
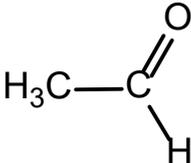
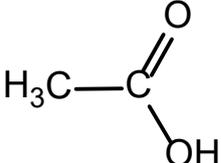
1) При гидролизе карбида кальция образуется ацетилен (1), который превращается в бензол (2) при пропускании над активированным углем при нагревании. Бензол способен алкилироваться не только алкилгалогенидами, но и алкенами в присутствии кислот Бренстеда, например, фосфорной кислоты. При этом образуется промежуточный наиболее стабильный карбокатион из молекулы алкена. Продуктом алкилирования бензола пропеном является кумол (3, *изо*-пропилбензол). Окисление *изо*-пропилбензола приводит к образованию гидропероксида кумола, гидролиз которого в кислой среде позволяет получать в промышленности фенол (5) и ацетон (4). В условии говорится о проявлении веществом 5 кислотных свойств, что позволяет отличить ацетон и фенол. В дальнейших превращениях задействован фенол.

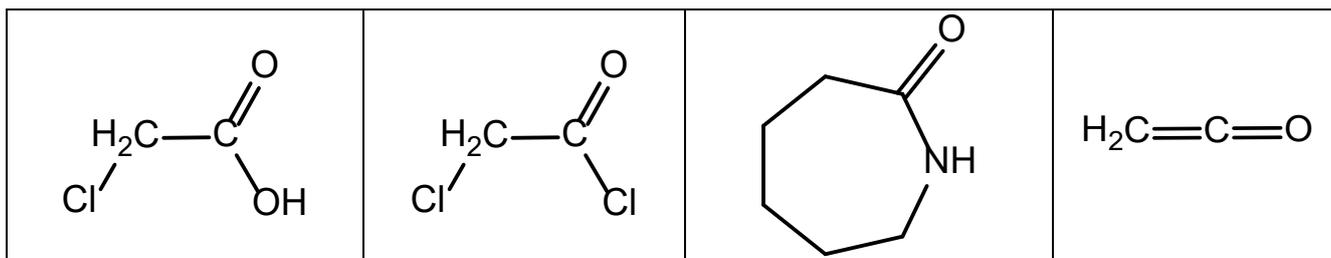
Ацетилен при гидратации образует ацетальдегид (11), который окисляется до уксусной кислоты (12). Пиролиз уксусной кислоты, или ее ангидрида, один из промышленных методов получения кетена (Y). Другим методом является дегалогенирование хлорангидрида хлоруксусной кислоты (14), который получен из хлоруксусной кислоты (13) действием хлористого тионила.

Кетен чрезвычайно активная молекула. При гидрировании фенола образуется циклогексанол (6), который присоединяется к молекуле кетена с образованием сложного эфира. Обработка азотной кислотой позволяет ввести нитро-группу в положение 2 циклогексанола, т.к. сложноэфирная группа проявляет свойства сильного акцептора. В то же время наблюдается гидролиз сложного эфира в кислой среде и окисление циклогексанола. Конечным продуктом является 2-нитроциклогексанон (8). В такой молекуле два акцепторных заместителя находятся рядом, что позволяет легко гидролизовать

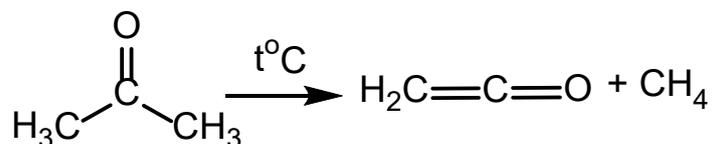
связь между ними. Подсказкой к гидролизу является сравнение брутто-формул веществ 8 и 9, которые отличаются ровно на молекулу воды. Дополнительно в условии сказано, что вещество 9 выделяет газ при взаимодействии с пищевой содой, следовательно, проявляет свойства кислоты. Продуктом гидролиза является 6-нитрогексановая кислота (9). Действие железом в серной кислоте приводит к образованию атомарного водорода, который проявляет восстановительные свойства. Описание в условии вещества 10 позволяет сделать вывод о наличии основной и кислотной функциональных групп в соединении. Таким образом, выделяющийся атомарный водород восстанавливает только нитро-группу, не затрагивая карбоксильную. Вещество 10 – 6-аминогексановая кислота. Нагревание аминокислот может приводить к образованию циклических амидов – ε-капролактам (X).

Таким образом, вещества на схеме:

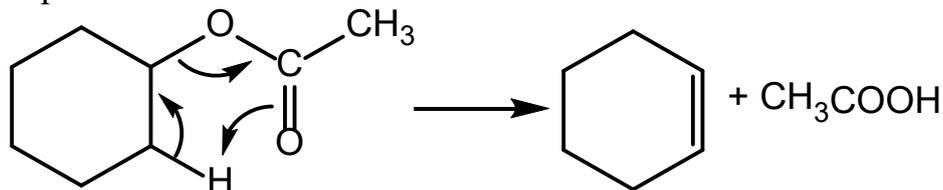
1	2	3	4
$\text{HC}\equiv\text{CH}$			
5	6	7	8
			
9	10	11	12
			
13	14	X	Y



2) Пиролиз ацетона один из первых способов получения кетена. Для проведения этой реакции использовали специальные устройства – «кетеновые лампы», которые представляют собой сосуд с широкой нижней частью и высоким горлом. В нижнюю часть заливают ацетон, пары которого соприкасаются с раскаленной вольфрамовой проволокой в горле сосуда. При нагревании ацетон превращается в кетен и метан:



3) Интересным свойством сложных эфиров является возможность образование алкенов при нагревании. Реакция осуществляется как син-элиминирование, т.е. карбоксилат и протон отщепляются с одной и той же стороны. При этом образуется карбоновая кислота и алкен:



Критерии оценивания:

- | | |
|--|--------------|
| 1) За структуры веществ 1-14 и Упо 0,5 балла | - 7,5 баллов |
| За структуру вещества X | -2балла |
| 2) Уравнение пиролиза ацетона | - 1балл |
| 3) За образование циклогексена при пиролизе сложного эфира | - 2балла |
| Итого:12,5 баллов | |