

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

Задача 10 – 1. «Светоносный». Рекомендации к решению и оценке:

1) Описание элемента **X** позволяет установить, что в задаче речь идет фосфоре: основными подсказками является указание на химическую активность фосфора и применение в качестве удобрений. Аммиак (и, соответственно, азот) также однозначно определяется по указанию на резкий запах и относительной плотности. Отсюда возможно найти все дальнейшие загаданные вещества.

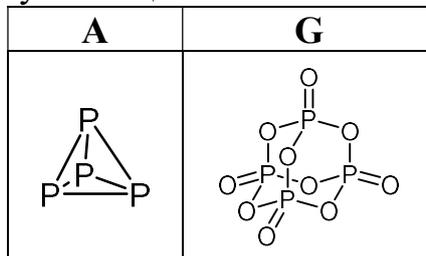
Вычислим формулу вещества **B**:

$$\begin{aligned} & \text{Ca} : \text{P} : \text{O} : \text{H} \\ & w(\text{Ca})/M(\text{Ca}) : w(\text{P})/M(\text{P}) : w(\text{O})/M(\text{O}) : w(\text{H})/M(\text{H}) \\ & 39,89/40 : 18,50/31 : 41,41/16 : 0,2/1 \\ & 1 : 0,59 : 2,58 : 0,2 \quad | : 0,2 \\ & 5 : 3 : 13 : 1 \\ & \text{Ca}_5\text{P}_3\text{O}_{13}\text{H} \\ & \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}) \end{aligned}$$

Таким образом, вещества:

X	Z	A	B	C	D	E	F	G
P	N	P ₄	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	NH ₄ H ₂ PO ₄	(NH ₄) ₂ HPO ₄	H ₃ PO ₄	NH ₃	P ₄ O ₁₀

2) Структурные формулы веществ:



3) Уравнения реакций:



Вещество **X, Z, A, C, D, E, F, G** по 1 баллу, всего

– 8 баллов

Вещество **B**

– 3 балла

Вывод формулы вещества **B**

– 2 балла

За определение структуры веществ по 2 балла, всего

– 4 балла

За составление уравнений реакций по 2 балла, всего

– 8 баллов

Максимальное число баллов за задачу

– 25 баллов

Задача 10 – 2. «Формула Менделеева».

Рекомендации к решению и оценке:

1) Вычислим удельные теплоты сгорания C, H₂ и S с использованием формулы Менделеева:

$$Q(C) = 339,3 \cdot w(C) + 1256 \cdot w(H) - 109 \cdot (w(O) - w(S)) - 25,2 \cdot (9w(H) + w(H_2O)) \\ = 339,3 \cdot 100 = 33930 \text{ кДж/кг}$$

$$Q(H) = 339,3 \cdot w(C) + 1256 \cdot w(H) - 109 \cdot (w(O) - w(S)) - 25,2 \cdot (9w(H) + w(H_2O)) = \\ = 1256 \cdot 100 - 25,2 \cdot 9 \cdot 100 = 102920 \text{ кДж/кг}$$

$$Q(S) = 339,3 \cdot w(C) + 1256 \cdot w(H) - 109 \cdot (w(O) - w(S)) - 25,2 \cdot (9w(H) + w(H_2O)) = \\ = -109 \cdot (0 - 100) = 10900 \text{ кДж/кг}$$

2) Вычислим удельные теплоты сгорания нефти и угля с использованием формулы Менделеева:

$$Q(\text{нефть}) = 339,3 \cdot w(C) + 1256 \cdot w(H) - 109 \cdot (w(O) - w(S)) - 25,2 \\ \cdot (9w(H) + w(H_2O)) \\ = 339,3 \cdot 83 + 1256 \cdot 10,4 - 109 \cdot (0,7 - 2,8) - 25,2 \cdot (9 \cdot 10,4 + 3) = \\ = 39018,88 \text{ кДж/кг}$$

$$Q(\text{уголь}) = 339,3 \cdot w(C) + 1256 \cdot w(H) - 109 \cdot (w(O) - w(S)) - 25,2 \\ \cdot (9w(H) + w(H_2O)) \\ = 339,3 \cdot 55,2 + 1256 \cdot 3,8 - 109 \cdot (5,8 - 3,2) - 25,2 \cdot (9 \cdot 3,8 + 8) = \\ = 22155,32 \text{ кДж/кг}$$

Чтобы сделать вывод о том, какое топливо экономически более выгодно использовать, найдем количество теплоты, которое можно получить из 1 потраченной у.е.:

Для нефти:

$$\frac{18,6}{1} = \frac{39018,88}{x \text{ кДж/моль}} \\ x = 2097,8 \text{ кДж/моль на 1 у.е.}$$

Для угля:

$$\frac{4,5}{1} = \frac{22155,32}{x \text{ кДж/моль}} \\ x = 4923,4 \text{ кДж/моль на 1 у.е.}$$

Таким образом, уголь является более выгодным топливом с точки зрения Экономических затрат на единицу выделенной энергии, чем нефть.

3) Анализ формулы Менделеева позволяет установить, что углеводород, который будет обладать наибольшей удельной теплотой сгорания, должен содержать максимальное число атомов водорода, т.к. именно перед массовой долей водорода в формуле наибольший коэффициент. Таким углеводородом является метан (CH₄) с массовой долей водорода 25%. Вычислим его удельную теплоту сгорания. Массовая доля углерода в метане 75%, водорода 25%.

$$Q(CH_4) = 339,3 \cdot w(C) + 1256 \cdot w(H) - 109 \cdot (w(O) - w(S)) - 25,2 \cdot (9w(H) + \\ w(H_2O)) = 339,3 \cdot 75 + 1256 \cdot 25 - 25,2 \cdot (9 \cdot 25) = 51177,5 \text{ кДж/кг}$$

4) Наибольший коэффициент в формуле Менделеева – у массовой доли водорода, поэтому наивысшей теплотой сгорания будет обладать топливо, содержащее 100 % водорода, т. е. H₂.

Рассчитаны удельные теплоты сгорания углерода, серы и водорода по 2 балла, всего – 6 баллов

Рассчитаны удельные теплоты сгорания нефти и угля по 3 балла, всего – 6 баллов

Сделана оценка количества теплоты на 1 у.е. – 2 балла

Вывод об энергоэффективности угля с учетом оценки количества теплоты на 1 у.е. – 2 балла

Вывод об энергоэффективности угля без учета оценки количества теплоты на 1 у.е. – 0 баллов

Предложена формула метана – 3 балла

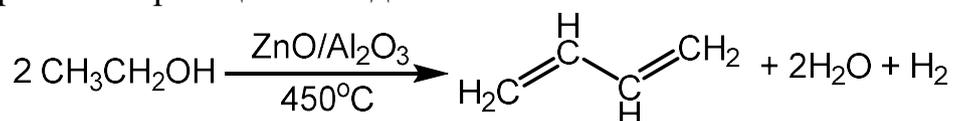
Рассчитана удельная теплота сгорания метана – 3 балла

Предложен водород – 3 балла

Максимальное число баллов за задачу – 25 баллов

Задача 10 – 3. «Каучуки». Рекомендации к решению и оценке:

1) Уравнение реакции Лебедева:



2) Начнем с установления формулы вещества «2». Судя по продуктам сгорания, в составе вещества есть углерод, водород и, возможно, кислород – на его наличие нужно сделать проверку по ходу решения.

$$n(\text{CO}_2) = m(\text{CO}_2) / M(\text{CO}_2) = 17,586 / 44 = 0,4 \text{ моль} = n(\text{C})$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O}) / M(\text{H}_2\text{O}) = 5,399 / 18 = 0,3 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}) = 2 * n(\text{H}_2\text{O}) = 0,3 * 2 = 0,6 \text{ моль}$$

$$m(\text{C, H}) = n(\text{C}) * M(\text{C}) + n(\text{H}) * M(\text{H}) = 0,4 * 12 + 0,6 * 1 = 5,4 \text{ г} \neq m(\text{сожженной навески})$$

Таким образом, в составе вещества есть кислород. Найдем его массу и количество вещества:

$$m(\text{O}) = m(\text{сожженной навески}) - m(\text{C, H}) = 8,6 - 5,4 = 3,2 \text{ г}$$

$$n(\text{O}) = m(\text{O}) / M(\text{O}) = 3,2 / 16 = 0,2 \text{ моль}$$

Установим формулу вещества: С : Н : О

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O})$$

$$0,4 : 0,6 : 0,2$$

$$4 : 6 : 2$$

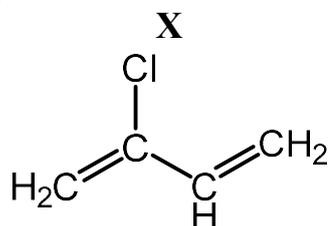


Осуществим цепочку превращений:

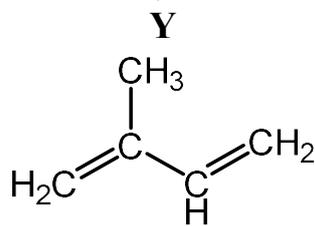
№	Вещество	Комментарий
1	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	Номенклатурное название ацетилен – этин.
2	$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Судя по выведенной формуле, в реакции участвует 2 молекулы формальдегида и остается неопределённый фрагмент, т.к. затем вещество «2» подвергают гидрированию. Эта реакция аналогична взаимодействию вещества «1» с ацетоном – реакция Фаворского, в ходе которой образуются пропаргиловые спирты.

3		Вещество «3» - продукт реакции гидрирования.
Z		Вещество «4» - продукт реакции дегидратации, который образуется и в результате реакции Лебедева. Все это указывает на образование бутадиена – 1,3.
4	$H_2C=CH_2$	Взаимодействие ацетилена с 1 моль водорода приводит к образованию этилена.
5	CH_3CH_2OH	Гидратация (присоединение воды) – основной способ промышленного производства этанола.
6		Гидрирование с участием 1 моль водорода приводит к превращению тройной связи в составе молекулы в двойную.
Y		Дегидратацией вещества «б» (на это указывает подпись «-H ₂ O» в цепочке превращений) удастся получить 2-метил-бутадиен-1,3.
7	$HC\equiv C-CH=CH_2$	Вещество «7» - продукт димеризации ацетилена (винилацетилен).
X		Присоединение HCl к винилацетилену происходит по тройной связи, т.к., во-первых, тройная связь более реакционно способна в реакциях электрофильного присоединения по сравнению с двойной связью, а во-вторых, при присоединении к тройной связи образуется молекула, содержащая сопряженную систему связей, что дает больший выигрыш по энергии за счет большего распределения электронной плотности в молекуле диена.

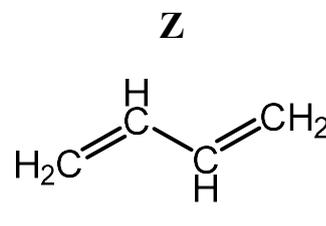
1) Тривиальные названия веществ X, Y и Z:



Хлоропрен



Изопрен



Дивинил

2) В.В. Марковников известен в первую очередь как автор «правила Марковникова» - правила для предсказания региоселективности реакции присоединения протонных кислот и воды к непредельным углеводородам. Правило формулируется так: «При присоединении протонных кислот и воды к несимметричным алкенам и алкинам атом водорода присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода»

Уравнение реакции (в том числе без структурных формул)	– 3 балла
Найдено количество вещества CO_2	– 2 балла
Найдено количество вещества H_2O	– 2 балла
Сделана проверка на наличие кислорода и найдена его масса	– 2 балла
Конечная формула вещества $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	– 2 балла
Конечная формула вещества $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$	– 0 баллов
Структуры веществ 1-7, X, Y и Z: 1*10	– 10 баллов
Тривиальные названия веществ X, Y и Z: 1*3	– 3 балла
Упоминание правила Марковникова	– 1 балл
Максимальное число баллов за задачу	– 25 баллов

Задача 10 – 4. «Нитрование». Рекомендации к решению и оценке:

1. Автор реакции нитрования предельных углеводородов (алканов) Михаил Иванович Коновалов.

2. Реакцию Коновалова традиционно проводят в закрытых сосудах (запаянные ампулы или автоклавы), т.к. температуры кипения углеводородов оказываются близки к температурам проведения реакции. Использование обратного холодильника или дефлегматора не позволит добиться нужной температуры, при которой углеводород и азотная кислота находятся в газовой фазе одновременно.

Посуда: запаянная ампула, автоклав, закрытый реактор.

Реактивы: азотная кислота 20% водный раствор, 2-метилбутан.

Последовательность действий:

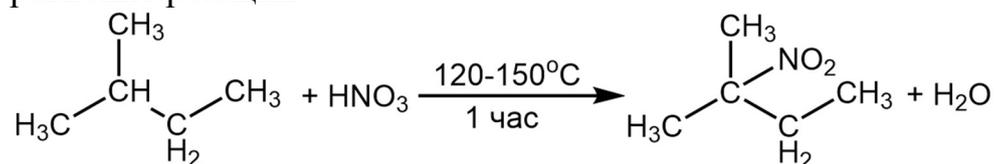
1) В сосуд поместить рассчитанный объем 2-метилбутана и 20%-ный водный раствор азотной кислоты так, чтобы количество молей азотной кислоты в растворе было в 1,2-1,5 раза больше, чем нужно по уравнению реакции.

2) Закрывать сосуд (запаять ампулу или герметично закрыть автоклав) и выдерживать при температуре 120-150°C до тех пор, пока не перестанет меняться давление в сосуде (или пока не начнет темнеть реакционная масса).

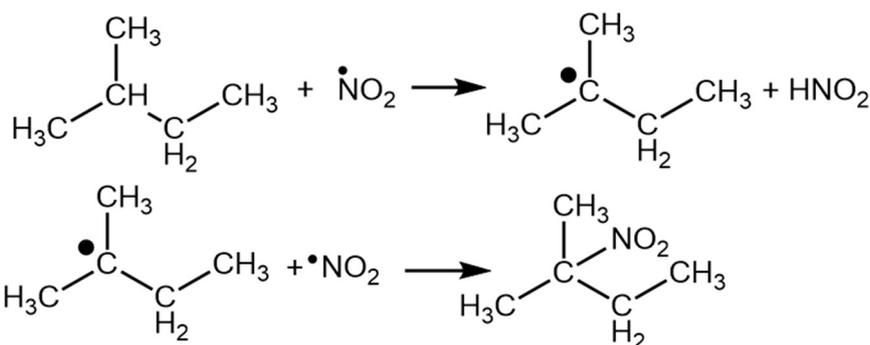
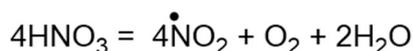
3) После охлаждения сосуда, реакционную массу вылить в воду, нейтрализовать насыщенным раствором пищевой соды и отделить в делительной воронке органический слой.

4) Органический слой посушить над безводным карбонатом натрия и перегнать при атмосферном давлении, собрать фракции, кипящие при одной температуре.

3. Уравнение реакции:



Механизм реакции: нитрование по Коновалову представляет собой радикальное замещение. На первой стадии азотная кислота разлагается с образованием оксида азота(IV) – молекула-радикал. На второй стадии образуется наиболее устойчивый третичный радикал, молекула NO_2 превращается в азотистую кислоту. На последней стадии происходит рекомбинация радикалов с образованием целевого соединения.



4. Для идентификации вещества можно использовать следующие методы:

1) Элементный анализ – позволит установить Брутто формулу

2) Измерение температур плавления и кипения – позволит определить строение продукта, т.к. возможные изомеры, образующиеся при нитровании 2-метилбутана, имеют разные температуры плавления и кипения.

3) Измерение показателя преломления вещества – позволит определить чистоту и строение вещества, т.к. показатель преломления – индивидуальная характеристика вещества.

4) Для более полного подтверждения строения и состава продукта реакции требуется использование физико-химических методов анализа: инфракрасная спектроскопия поглощения позволит подтвердить наличие нитрогруппы, спектроскопия ядерного магнитного резонанса позволит точно определить строение углеродного скелета.

<i>Фамилия ученого</i>	– 2 балла
<i>Предложена любая разумная герметичная посуда</i>	– 2 балла
<i>Реактивы, по 2 балла за каждый</i>	– 4 балла
<i>Любая разумная последовательность действий</i>	– 8 баллов
<i>Уравнение реакции</i>	– 3 балла
<i>Механизм реакции</i>	– 3 балла
<i>Любые разумные методы подтверждения строения и состава</i>	– 3 балла
Максимальное число баллов за задачу	– 25 баллов

Максимальное число баллов за задачи 10 класса – 100 баллов.