

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ – 2004

РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ (9,10, 11 классы)

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

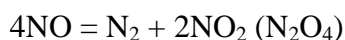
Задача 9-1 (автор А. И. Жиров)

1. Масса моля "селитренного газа" по Кирвану $1,19 \times 29 = 34,5$; а по Дэви $1,102 \times 29 = 32$.

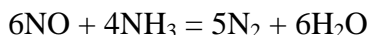
Наиболее близкое значение из оксидов азота имеет NO (30).

2. Ошибка у Кирвана составляет $(34,5 - 30)/30 = 0,15$ (15%), у Дэви $(32 - 30)/30 = 0,067$ (6,7%).

3.



4.



После конденсации паров воды объем газовой смеси уменьшается вдвое.

5. Содержание азота в NO составляет $14 : 30 = 0,467$ (46,7%), кислорода -53,3%. Погрешность по азоту $(46,7 - 42) : 46,7 = 0,101$ (10,1%); по кислороду - $(58 - 53,3) : 53,3 = 0,088$ (8,8%).

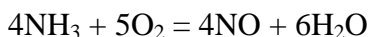
6.



7. Образование NO возможно при восстановлении соединений с более высокими положительными степенями окисления азота :



и окислении соединений с более низкими степенями окисления азота:



8. 1) NO; 2) N₂O; 3) NO₂; 4) NO₃ 4) N₂O₃

Задача 9-2 (автор Ю. Н. Медведев)

1. Поскольку объем газовой смеси 1500 мл, то $V(\text{NO}) = 0,39$ л, $V(\text{N}_2\text{O}) = 0,21$ л, объём неизвестного компонента $V(\text{Y}) = 0,40$ л. Для удобства составим табличку:

газ	M, г/моль	φ	V(газа), л	m, г
NO	30	0,39	0,585	$(0,585/22,4) \cdot 30 = 0,7835$
N ₂ O	44	0,21	0,315	$(0,315/22,4) \cdot 44 = 0,6188$
Y	y	0,40	0,6	$(0,6/22,4) \cdot y = 0,0268y$

Используя значение массовой доли NO, запишем:

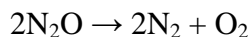
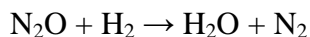
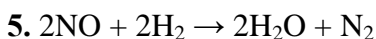
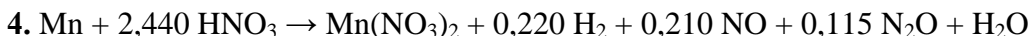
$$w(\text{NO}) = \frac{m(\text{NO})}{m_{\text{смеси}}} = \frac{0,7835}{0,7835 + 0,6188 + 0,0268Y} = 0,5381$$

откуда $y = 2$ г/моль, что отвечает молярной массе только одного газа – водорода H_2 .

Массовая доля $w(\text{H}_2) = 0,0268 \cdot 2 / (0,0268 \cdot 2 + 0,7835 + 0,6188) = 3,68\%$

2. $\rho = M_{\text{см}} / V_m = (0,39 \cdot 30 + 0,21 \cdot 44 + 0,4 \cdot 2) / 22,4 = 0,97$ г/л

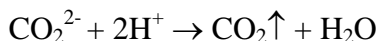
3. По закону эквивалентов, $v_{\text{экв}}(\text{Me}) = v_{\text{экв}}(\text{H}_2) + v_{\text{экв}}(\text{NO}) + v_{\text{экв}}(\text{N}_2\text{O}) = (0,6/22,4) \cdot 2 + (0,585/22,4) \cdot 3 + (0,315/22,4) \cdot 8 = 0,0536 + 0,0784 + 0,113 = 0,245$ моль. Тогда молярная масса эквивалента неизвестного металла равна $M_{\text{экв}}(\text{Me}) = m/v_{\text{экв}} = 6,714/0,245 = 27,4$ г/моль, что отвечает двухвалентному марганцу: $M(\text{Me}) = 2 \cdot 27,4 = 54,8$ г/моль = $M(\text{Mn})$.



Задача 9-3. (автор А. И. Жиров)

1. Масса минерала II, выделенного в результате кристаллизации, больше массы взятого термонатрита, следовательно, может кристаллизоваться кристаллогидрат с большим количеством воды.

Масса раствора, оставшегося после кристаллизации равна $100 + 45 - 65,35 = 79,65$ (г). Масса соляной кислоты $25 \times 1,18 = 29,5$ (г). Количество хлороводорода составляет $29,5 \times 1,18 \times 0,36 : 36,45 = 0,29$ (моль). Уменьшение массы при добавление соляной кислоты равно: $79,65 + 29,5 - 103,23 = 5,92$ (г), может быть обусловлено газовыделением, тогда растворимый минерал был карбонатом щелочного металла.



Количество выделившегося углекислого газа составляет $5,92 : 44 = 0,1345$ (моль). Соляная кислота была взята в избытке. В таком случае минерал III - хлорид щелочного металла, его количество составляет $0,1345 \times 2 = 0,269$ (моль). Тогда атомная масса щелочного металла будет равна $15,72 : 0,269 - 35,45 = 23$, что соответствует натрию. Минерал III - NaCl (галит, каменная соль).

Термонатрит - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \geq 0$), **III** - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y > x$).

Из баланса количества карбоната натрия следует:

$$45/(106 + 18x) = 65,35/(106 + 18y) - 0,1345 \text{ или}$$

$$553y = 3668 + 1433x + 43,6xu$$

При $x = 0$, $y = 6,6$ (не целочисленное значение)

$x = 1$, $y = 10$, таким образом термонатрит - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, II - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (сода).

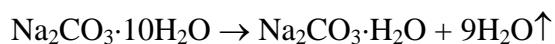
2. Сода, галит (каменная соль).

3. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: моль термонатрита был растворен в $124 : 5,44 \times 100 = 2279$ (г) воды, масса раствора $2279 + 124 = 2403$ (г). Выделившаяся теплота при растворении составляет $2403 \times 4,18 \times 1,05 = 10549$ (Дж). Тепловой эффект растворения составляет $10,5$ кДж/моль.

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: моль соды был растворен в $286 : 3,97 \times 200 = 14408$ (г) воды, масса раствора $14408 + 286 = 14694$ (г). При растворении моль соды поглощается $14694 \times 4,18 \times 1,08 = 66334$ (Дж) теплоты. Тепловой эффект растворения составляет $66,3$ (кДж/моль).

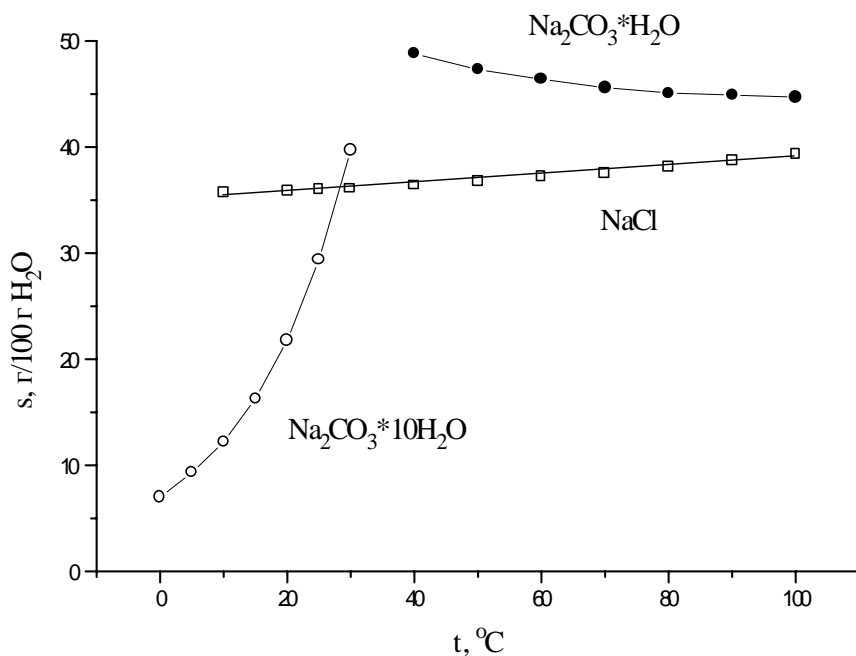
NaCl : моль галита был растворен в $58,45 : 3,24 \times 200 = 3608$ (г) воды, масса раствора составила $3608 + 58,45 = 3666$ (г). Теплоты в процессе растворения поглощается $3666 \times 4,18 \times 0,34 = 5210$ (Дж) теплоты. Тепловой эффект растворения $5,2$ (кДж/моль).

4. При нагревании происходит дегидратация декагидрата:



По закону Гесса тепловой эффект данной реакции будет равен алгебраической разности теплот растворения (с учетом знака процесса) $66,3 - (-10,5) = 76,8$ (кДж/моль). Столько теплоты поглотится при дегидратации 1 моль декагидрата с образованием моногидрата. Потеря массы составит $(9 \times 18) : 286 = 0,5664$ (56,64%).

5. Растворимость - равновесие между твердой растворяемой солью и раствором. Тогда, по принципу Ле-Шателье, для процессов растворения солей, сопровождающихся экзотермическим эффектом, растворимость будет понижаться при повышении температуры, а для эндотермического растворения - увеличиваться. Причем, абсолютная величина теплового эффекта (по модулю) свидетельствует насколько существенно зависит растворимость от температуры. Таким образом, растворимость десятиводного карбоната натрия будет значительно увеличиваться при повышении температуры; растворимость хлорида натрия будет очень незначительно увеличиваться при повышении температуры, а растворимость моногидрата карбоната натрия будет уменьшаться при повышении температуры.



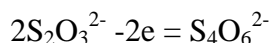
6. Натрию (в английском языке он так и называется sodium).

Задача 9-4. (автор А. И. Жиров)

1. Масса "моля" газообразных продуктов имеет массу $1,38 \times 29 = 40$ (г). В продуктах разложения мог находиться CO_2 с другим, более легким газом.

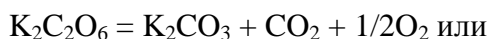
Полученное вещество является окислителем (способно окислять иодид-ион в кислой среде).

Попробуем рассчитать значение молярной массы, приходящейся на моль электронов в окислительно-восстановительной реакции:



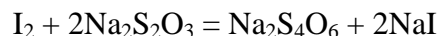
Тиосульфат-ион является одноэлектронным восстановителем, тогда молярная масса вещества, приходящаяся на 1 моль электронов окислителя будет равна $0,1000: 1,01 \cdot 10^{-3} = 99$ г (это значение даже немного меньше массы моля KHCO_3). В случае двухэлектронного окислителя масса моля составляет 198 (г).

Масса выделяющихся продуктов реакции составит $198 \times 0,303 = 60$ (г). Тогда на моль CO_2 в смеси может находиться еще 16 г - 1/2 моль кислорода. Твердый остаток $198 - 60 = 138$ (г), что соответствует карбонату калия. Реакция разложения имеет вид:





2.

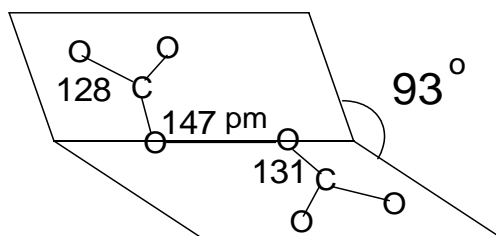


3.

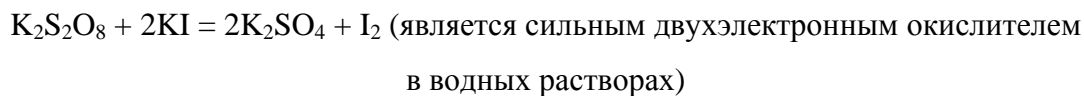
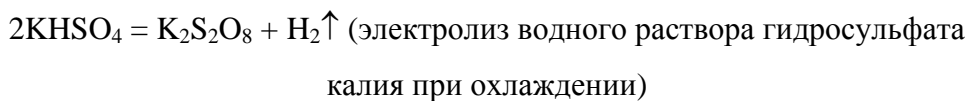


4. Растворимость гидрокарбоната калия гораздо больше, чем растворимость гидрокарбоната натрия, а, по-видимому, растворимость пероксодикарбоната калия меньше растворимости пероксодикарбоната натрия.

5. Соединение ионное: K^+ , $\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$. Строение иона $\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$:



6. Наиболее близким по способу получения и свойствам является пероксодисульфат калия:



Способ получения, свойства и строение $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ были представлены в работе:

R. E. Dinnerbier, S. Vensky, P. W. Stephens, M. Jansen, **Angew. Chem.**, Int. Ed. Engl., **41** (11) 1902-1924 (2002). "Crystal Structure of $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ - First Proof of Existence and Constitution of a Peroxodicyanate Ions."

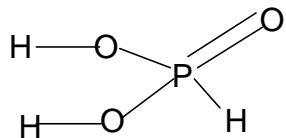
Задача 9-5. (автор А. И. Жиров)

1. Полученное вещество - кислородсодержащая кислота (как минимум двухосновная). Силу кислоты можно оценить по переходам индикаторов. По первой стадии это кислота средней силы ($\text{pK}_a < 4,2$), по второй слабая ($\text{pK}_a < 8$). Тогда общей формулой (по правилу Полинга) для такой кислоты будет $(\text{HO})_2\text{ЭO}$, где под "Э" может скрываться не только элемент, но и еще одна группа (ОН). Из результатов титрования можно рассчитать молярную массу кислоты:

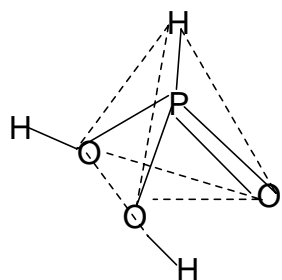
$0,5986 : 7,3 \cdot 10^{-3} = 82$ (г). Тогда на долю "Э" приходится $82 - 17 \times 2 - 16 = 32$, но "Э" не может быть серой, т. к. полученное вещество твердое. Тогда наиболее вероятный вариант - "Э" = РН.

Состав кислоты: $(\text{HO})_2\text{HPO}$ или H_3PO_3 - фосфористая кислота.

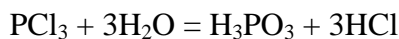
2. Графическая формула:



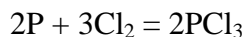
Строение (координационное окружение фосфора) - искаженный тетраэдр:



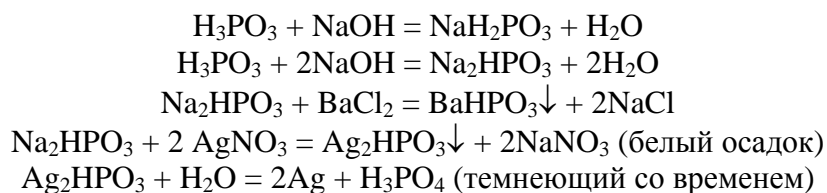
3. Реакция синтеза (гидролиз трихлорида фосфора):



4. Исходная бесцветная жидкость может быть получена из фосфора (эта модификация имеет название "белого фосфора", но окраска у нее желтоватая) и хлора:



5. Реакции фосфористой кислоты и фосфитов:



Задача 9-6 (автор А. И. Жиров)

1. а) средние соли (по составу): K_2SO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, K_2CO_3 , $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$, K_2SO_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$, K_2S .

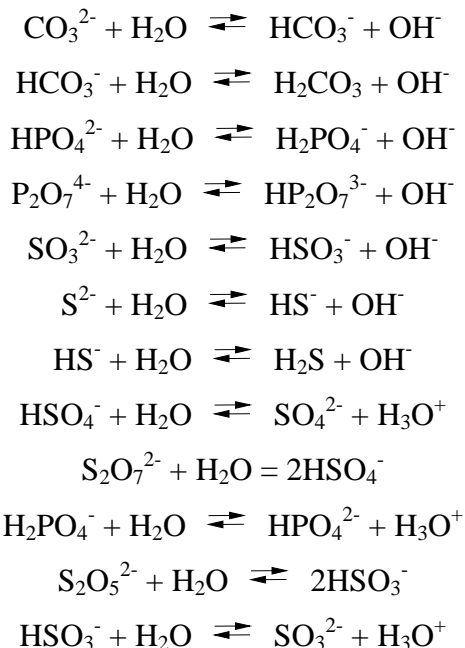
б) кислые (по составу) соли: KHSO_4 , KHCO_3 , KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , KHS .

2. а) нейтральные растворы: K_2SO_4 .

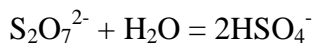
б) щелочные растворы: K_2CO_3 , KHCO_3 , K_2HPO_4 , $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, K_2SO_3 , K_2S , KHS .

в) кислые растворы: KHSO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, KH_2PO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$.

3.

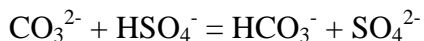


4. При растворении в воде пиросульфат калия полностью превращается в гидросульфат:



его водный раствор можно рассматривать как 2М раствор KHSO_4 .

Тогда при добавлении раствора KHSO_4 к раствору карбоната калия будет протекать реакция (при избытке карбоната):



Масса образующегося раствора равно $110 + 55 = 165$ (г). В растворе (объемом 150 мл) будут находиться: 0,1 моль HCO_3^- ($0,1 : 0,15 = 0,67$ М), 0,1 моль SO_4^{2-} (0,67 М); 0,3 моль K^+ (2 М).

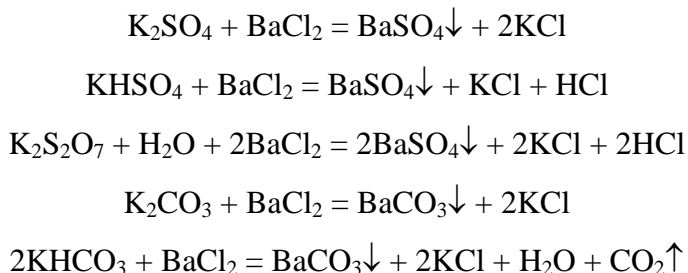
При обратном порядке смешивания (раствор карбоната калия добавляется к гидросульфату) будет происходить реакция:

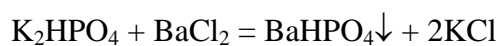


Выделится 0,05 моль CO_2 , масса полученного раствора составит $165 - 2,2 = 162,8$ (г).

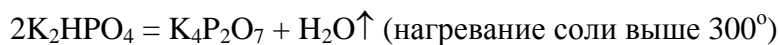
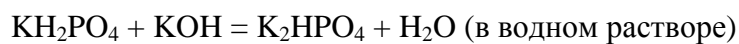
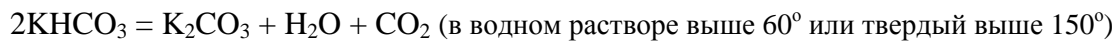
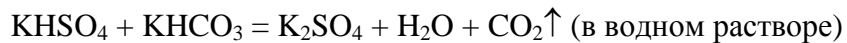
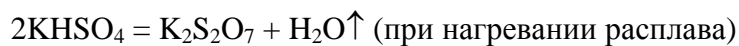
Концентрация раствора: $0,05 : 0,15 = 0,33$ М CO_3^{2-} ; 0,67 М SO_4^{2-} ; 2 М K^+ .

5.





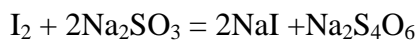
6.



ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

Задача 10-1 (автор О. К. Лебедева)

1. Реакция иода с тиосульфатом



$$v_{\text{экв}}(I) = v_{\text{экв}}(S_2O_3^{2-}) = 10^{-2} \cdot 4 \cdot 10^{-2} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ (моль)}$$

Соединение 1 - калиевая соль, изоморфная манганату или сульфату - содержит тетраэдрический анион и может быть представлена в виде $K_{8-n}AO_4$, где n – степень окисления А.

$K_{8-n}AO_4$ – окислитель, принимающий в реакции с иодидом Z электронов, тогда

$$M_{\text{экв}}(I) = m / v_{\text{экв}}(I) = 0,0198 / 0,0004 = 49,5 \text{ г/моль}$$

$$M(I) = M_{\text{экв}}(I) \cdot Z = 49,5 \cdot Z$$

$$M(I) = (8-n)39 + M(A) + 4 \cdot 16 = 376 - 39n + M(A)$$

Найдем А перебором

Z \ n	3	4	5	6
6	6,5	56	105,5	155
7	45,5	95	144,5	195

При $Z=4$ и $n=6$ $M(A)=56$, **А - Fe**

При $Z=6$ и $n=7$ $M(A)=195$, тогда А – Pt, однако, полученные степени окисления (+7 и +1) не характерны для платины и кроме того платину используют как **нерастворимый** анод.

Итак, **соединение (I) – феррат калия K_2FeO_4** .



Найдем металл Б



$$v_{\text{экв}}(H_2) = v_{\text{экв}}(B) = 0,07 / 11,2 = 0,00625$$

$$M_{\text{экв}}(B) = m / v_{\text{экв}}(B) = 0,1 / 0,00625 = 16 \text{ г/моль}$$

Найдем Б перебором.

При $n=3$ получаем титан, который находится в одном периоде с железом

Для платины металла отвечающего условию задачи нет.

Б – Ti.

2. Интерметаллид имеет состав FeTi.

$$M(FeTi) = 104$$

$$v(\text{FeTi}) = 1/104 = 0,0096 \text{ моль}$$

$$v(\text{H}_2) = 0,0215/22,4 = 0,0096 \text{ моль}$$

Отсюда следует, что **соединение 2** имеет состав **FeTiH₂**.

3. Поскольку соединение 2 легко отдает водород, то его можно использовать в водородной энергетике

Задача 10-2 (автор О.К. Лебедева).

1. Винным спиртом называют этиловый спирт.

2. Из опытов ясно, что нафталидам имеет формулу $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z$. Его солянокислая соль имеет состав $\text{C}_x\text{H}_{y+1}\text{N}_z\text{Cl}$

Исходя из данных таблицы, содержание азота в соли составляет

$$100 - 66,59 - 5,61 - 19,03 = 8,77\%,$$

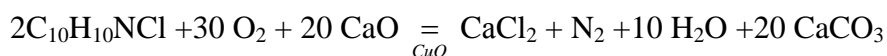
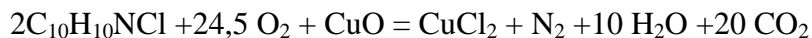
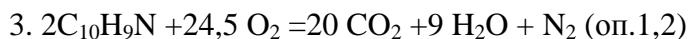
отсюда

$$\text{C} : \text{H} : \text{N} : \text{Cl} = \frac{66,59}{12} : \frac{5,61}{1} : \frac{8,77}{14} : \frac{19,03}{35,5} = 5,55 : 5,61 : 0,66 : 0,54 \sim 10:10:1:1$$

Аналогичный расчет для образца нафталидама дает результат по усредненным данным 1 и 2 опытов

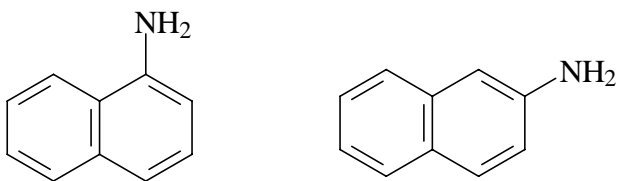
$$\text{C} : \text{H} : \text{N} = \frac{83,87}{12} : \frac{6,5}{1} : \frac{9,62}{14} = 6,99 : 6,5 : 0,69 = 10:9,4:1$$

На основании результатов *всех* опытов, с учетом погрешностей эксперимента, формула **нафталидама** $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$



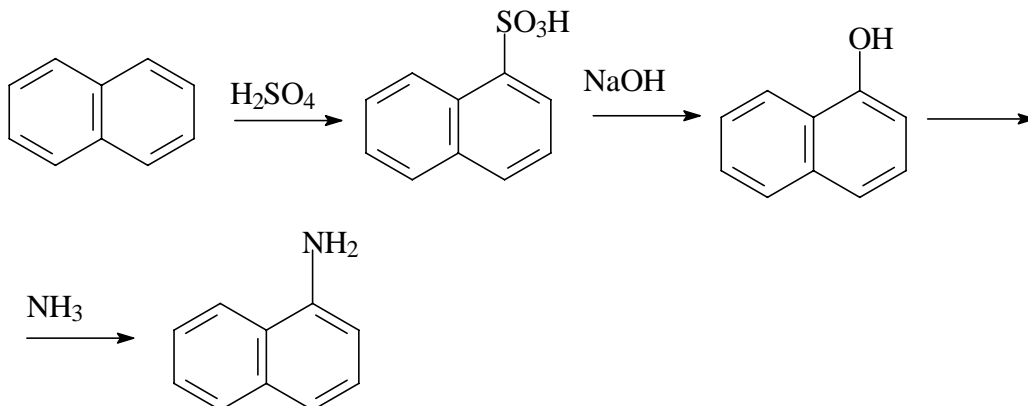
В оп.1 и 2 оксид меди и хромат свинца нужны для полного окисления нафталидама в оксид углерода.

4. Согласно описанным свойствам и брутто-формуле можно предположить, что графическая формула нафталидама



α-нафтиламин и β-нафтиламин (1-нафтиламин и 2-нафтиламин)

5.

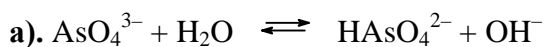


Если этот синтез проводить при нагревании (при температуре выше 160°C), то получается 2-нафтиламин, а при более низких температурах получается 1-нафтиламин

Задача 11-3 (автор Ю.Н.Медведев).

1. Молярная масса соли Na₃Y составит $M = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 1000}{C} = 207,7$ г/моль. С учетом трехосновности кислоты и наличия в ней кислорода наиболее вероятная формула соли Na₃ЭО₄. Тогда $M(\text{Na}_3\text{ЭО}_4) = 69 + A(\text{Э}) + 64 = 207,7$, откуда $A(\text{Э}) = 74,7$ г/моль, что отвечает мышьяку. Итак, H₃AsO₄ – мышьяковая кислота.

2.



$$[\text{OH}^-] = 10^{-14}/[\text{H}^+] = 10^{-14}/10^{-12,26} = 1,82 \cdot 10^{-2}$$

$$K = \frac{[\text{HAsO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{AsO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0,12 - [\text{OH}^-]} = 3,25 \cdot 10^{-3}$$

$$K_{a3} = 10^{-14}/3,25 \cdot 10^{-3} = 3,07 \cdot 10^{-12} \quad (\text{p}K_{a3} = 11,51)$$

б). Для кислых солей в довольно широком интервале концентраций величина рН раствора не зависит от концентрации соли, и определяется по формуле $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_n + \text{p}K_{n+1})$. Так как для

Na_2HAsO_4 $\text{pH} = 9,15$, то $9,15 = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_{a2} + \text{p}K_{a3})$. С учетом найденного выше значения $\text{p}K_{a3}$, находим $\text{p}K_{a2} = 6,79$ (или $K_{a2} = 1,62 \cdot 10^{-7}$).

в). Аналогично, для NaH_2AsO_4 $\text{pH} = 4,51$, отсюда $4,51 = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$. С учетом найденного ранее значения $\text{p}K_{a2}$, величина $\text{p}K_{a1} = 2,23$ (или $K_{a1} = 5,89 \cdot 10^{-3}$).

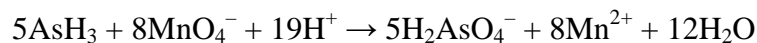
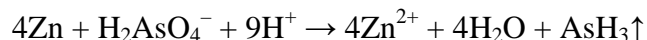
3.

Соль	Равновесия	Константа
Na_3AsO_4	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAsO}_4^{2-} + \text{OH}^-$	$K_b = 3,25 \cdot 10^{-3}$
Na_2HAsO_4	$\text{HAsO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{OH}^-$	$K_b = 6,17 \cdot 10^{-8}$
	$\text{HAsO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AsO}_4^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_a = 3,07 \cdot 10^{-12}$
NaH_2AsO_4	$\text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{OH}^-$	$K_b = 1,70 \cdot 10^{-12}$
	$\text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAsO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_a = 1,62 \cdot 10^{-7}$

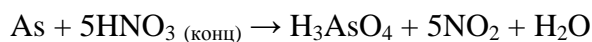
4. Из выражения для K_{a2} мышьяковой кислоты найдем соотношение концентраций соответствующих солей:

$$K = \frac{[\text{HAsO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]} = 1,62 \cdot 10^{-7}, \quad \frac{[\text{HAsO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]} = \frac{1,62 \cdot 10^{-7}}{[\text{H}^+]} = \frac{1,62 \cdot 10^{-7}}{10^{-7}} = 1,62$$

5. Арсин. Его образование и возможная очистка:



6. Например:



Задача 10-4 (автор В.А.Емельянов).

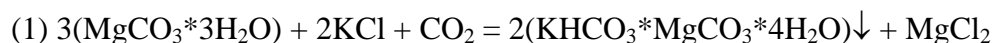
1. Из описанных способов получения очевидно, что **A** является калиевой солью угольной кислоты. Учитывая, что в способах в) и г) процедуре получения **A** предшествует нагревание

при высокой температуре, соль не содержит гидрокарбонат-иона. Рассчитаем ее состав*. Нагревание до 200 °С может привести только к удалению кристаллизационной воды. В остатке - карбонат калия, который при молекулярной массе 138,21 а.е.м. составляет 100-16,36=83,64 % от массы А. Потеря массы 16,36% отвечает $0,1636 \cdot 138,21 / 0,8364 = 27,03$ а.е.м. на молекулу А, что соответствует 1,5 молекулам H₂O. А - K₂CO₃·1,5H₂O.

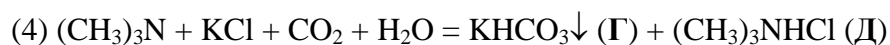
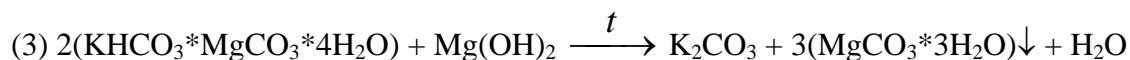
Остатком от прокаливания активной магнезии является MgO (40,31 а.е.м.), независимо от ее исходного состава. Потеря массы 70,88 % соответствует $0,7088 \cdot 40,31 / (1 - 0,7088) = 98,12$ а.е.м. Нетрудно убедиться, что это число в точности совпадает с суммой масс 1 молекулы CO₂ и 3 молекул H₂O. Б - MgCO₃·3H₂O.

Двойная соль Энгеля, судя по названию может содержать карбонаты или гидрокарбонаты калия и магния и, возможно, кристаллизационную воду. При нагревании до 200 °С останется смесь карбонатов, до 700 °С - оксид магния и значительно более устойчивый карбонат калия. В интервале от 200 до 700 °С разлагается только карбонат магния. Доля CO₂, приходящегося на карбонат магния составляет $57,36 - 40,19 = 17,17$ % от исходной массы В и $17,17 / (1 - 0,4019) = 28,71$ % от смеси карбонатов. Доля карбоната магния в этой смеси $(44,05 + 40,31) \cdot 28,71 / 44,05 = 54,98$ %, мольное отношение MgCO₃/K₂CO₃ = $(54,98 / 84,36) : (45,02 / 138,21) = 2:1$. Масса смеси состава 2MgCO₃·K₂CO₃ составляет 100-40,19=59,81 % от массы исходной соли Энгеля. На удаляющуюся до 200 °С часть (вероятно, CO₂ и H₂O) приходится $40,19 \cdot 306,93 / 59,81 = 206,25$ а.е.м. Рассчитаем число молекул в смеси газов, приходящееся на эту массу ($v = PV/RT$). Из 10,00 г В получается 7,561 л газов, из $206,25 + 306,93 = 513,18$ г – $7,561 \cdot 513,18 / 10,00 = 388,02$ л, что составляет $388,02 \cdot 1 / (0,082 \cdot 473,15) = 10,00$ моль. Решив нехитрую систему, получим, что потеря массы 206,25 а.е.м. это одна молекула CO₂ и 9 молекул H₂O при остатке 2MgCO₃·K₂CO₃. Брутто-формула соли Энгеля K₂Mg₂(CO₃)₂(HCO₃)₂·8H₂O. После сокращения всех коэффициентов на 2 получаем вполне приемлемую для двойной соли формулу: В – KHCO₃·MgCO₃·4H₂O

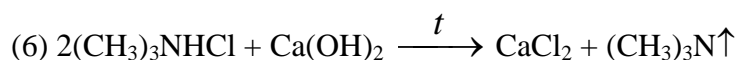
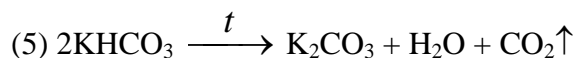
2. Уравнения реакций 1-4:



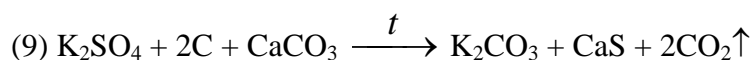
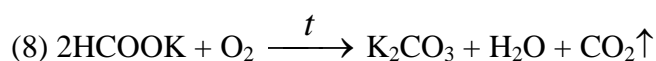
* Поскольку данные термического анализа приведены с 4 значащими цифрами, в данном решении расчет проведен также с учетом 4 значащих цифр необходимых атомных масс.



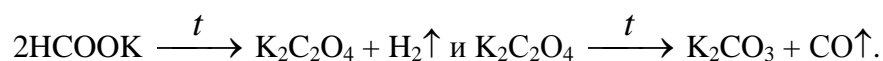
Процесс 5 лучше проводить в насыщенном водном растворе, т.к. в этом случае разложение гидрокарбоната калия идет при значительно более низкой температуре, чем в конденсированной фазе. Самый экономичный способ перевода хлорида триметиламония в исходный триметиламин - слабое нагревание с гашеной известью:



3. Реакции 7-9:

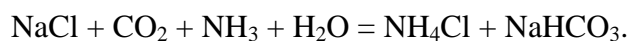


Процесс 8 проводят во вращающейся барабанной печи, чтобы обеспечить доступ кислорода в зону реакции. В обычной печи при недостатке кислорода возможен и другой путь термоллиза:



В результате получается экологически небезопасная смесь CO и H₂, а целевой продукт будет загрязняться оксалатом калия. Тем не менее, при соблюдении дополнительных мер безопасности и увеличении времени термообработки, можно обойтись и обычной печью.

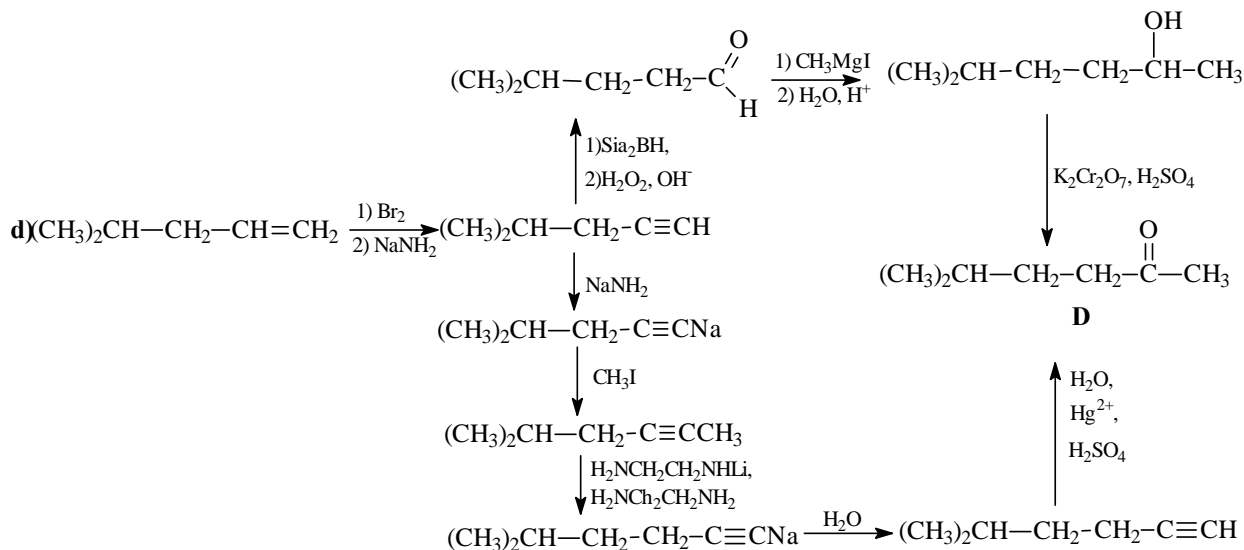
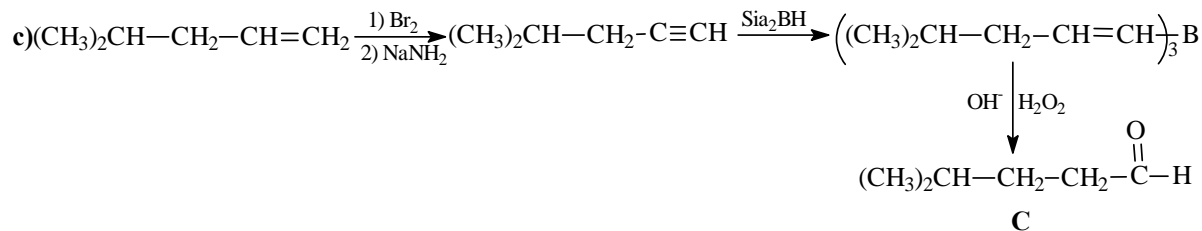
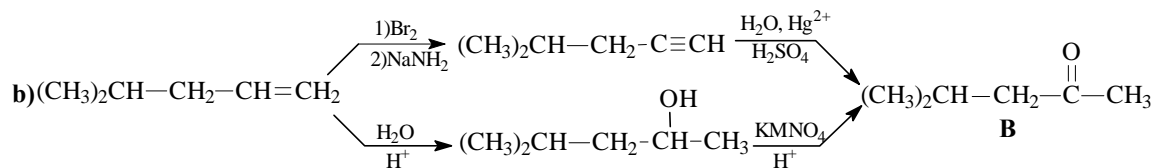
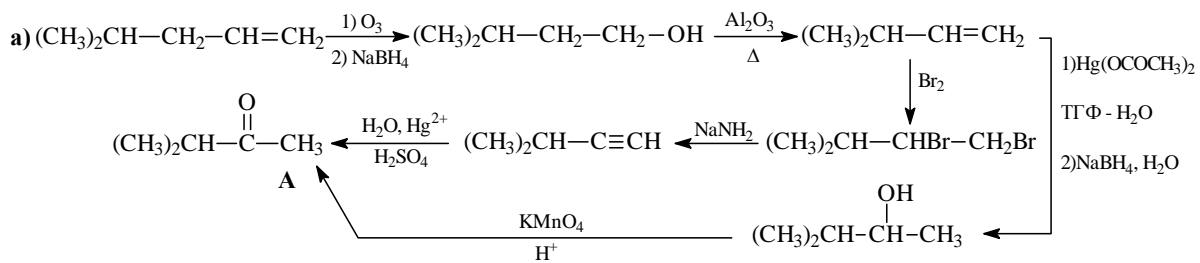
4. В процессах Сольве и Леблана получают, соответственно, гидрокарбонат и карбонат натрия. Метод Леблана отличается от способа г) только тем, что в нем используют сульфат натрия. В производстве соды по Сольве в качестве основания используют не триметиламин, а аммиак:

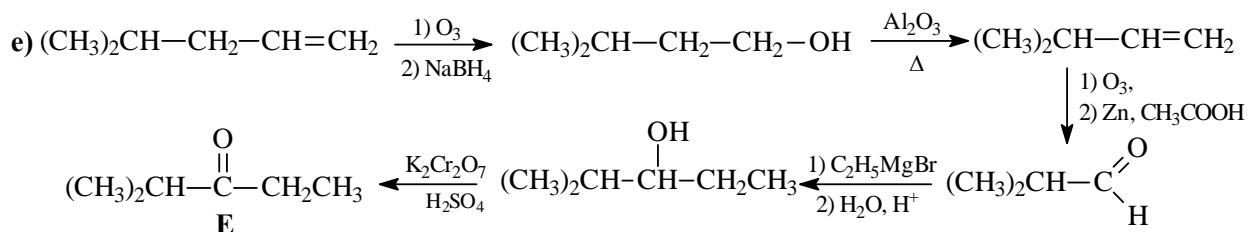


5. Нефелины относятся к классу алюмосиликатов, фактически представляющих собой каркасную структуру SiO₂, часть атомов кремния в которой замещена на атомы алюминия.

Возникающий в результате такой замены отрицательный заряд компенсируется внешними катионами, в случае нефелинов это в основном катионы калия и натрия (приближенную среднюю формулу нефелинов часто записывают как $\text{KNa}_3(\text{AlSiO}_4)_4$). В процессе комплексной переработки нефелинов получают поташ, соду, цемент и окись алюминия, из которой затем выделяют металлический алюминий.

Задача 10-5 (автор В.И. Теренин).





Задача 10-6 (автор Н.В.Копылов).

1. Из размерности константы скорости (с^{-1}) следует, что реакция имеет первый порядок.
2. Удобно представить уравнение Аррениуса в логарифмической форме

$$\ln k = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT}$$

Тогда составив систему из двух уравнений, можно рассчитать

$$E_a = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} (\ln k_1 - \ln k_2)$$

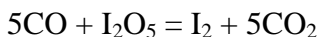
и затем найти A_0 для каждого процесса.

В результате, проводя попарные расчеты внутри интервала температур и получив среднее значение, получим:

для 600-700К $E_a \approx 213$ кДж/моль ; $A_0 = 4,5 \cdot 10^9$

для 900-975К $E_a \approx 330$ кДж/моль ; $A_0 = 3,6 \cdot 10^{16}$

3. Вещество А это CO



Исходя из качественного состава $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$ можно предположить, что **В** и **С** это C_xF_y .

Наиболее разумные варианты $\text{CF}_4, \text{C}_2\text{F}_2, \text{C}_2\text{F}_4$ и C_2F_6 . Молярные массы приведенных фтороуглеродов равны 88, 62, 100 и 138 г/моль. Отношение молярных масс, по условию задачи, как и отношение плотности по воздуху, должно составлять 1.38.

$$\frac{M(B)}{M(C)} = 1,38$$

Этому условию удовлетворяет отношение

$$\frac{M(\text{C}_2\text{F}_6)}{M(\text{C}_2\text{F}_4)} = 1,38$$

Таким образом,

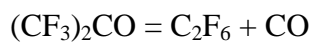
B - C₂F₆,

C - C₂F₄

Тогда D, дающий при гидролизе кислую среду, должен содержать кислород и наиболее разумный вариант

D – CF₃C(O)F

При низких температурах (500-600K) пиролиз идет по уравнению

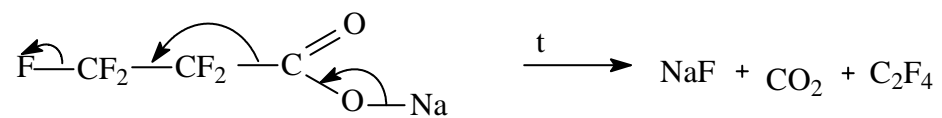


При T > 900K преобладает реакция:



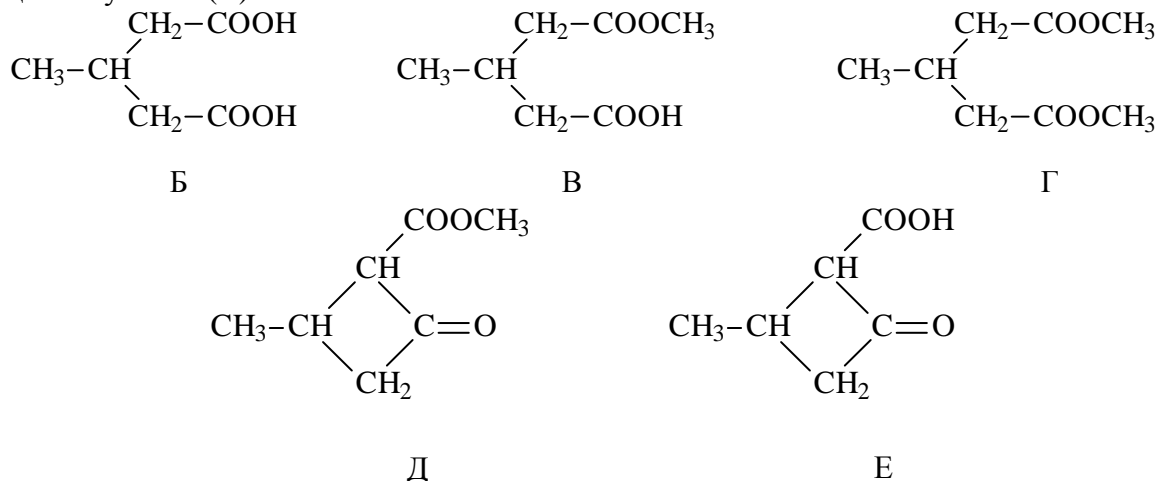
Гидролиз соединения **D**: $\text{CF}_3\text{COF} + \text{H}_2\text{O} = \text{CF}_3\text{COOH} + \text{HF}$

4. Например, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COONa}$



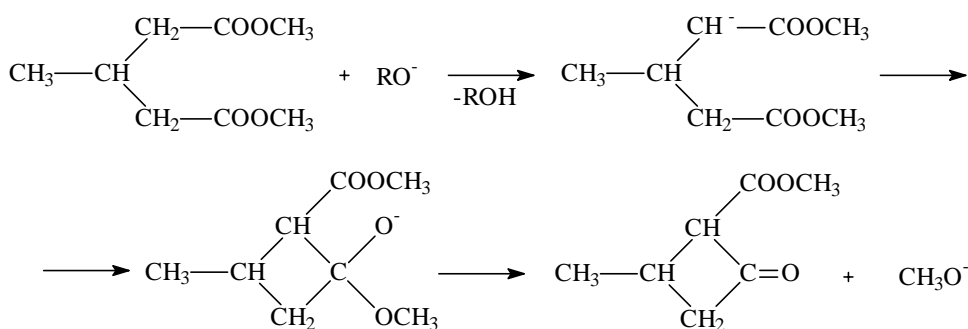
III, и IV) могут гидролизываться (путь АБ) и постадийно этерифицироваться (путь АБГ). Однако стадия ГД (сложноэфирная конденсация) может реализоваться только в случае диметилового эфира 3-метилпентандиовой кислоты), ангидрид изопропилмалоновой кислоты в эту реакцию не вступает. Поэтому соединение А - ангидрид 3-метилпентандиовой кислоты, а соединение Ж - 3-метилциклобутанон.

Таким образом, А - ангидрид 3-метилпентандиовой кислоты (IV); Б - 3-метилпентандиовая кислота; В - монометильный эфир 3-метилпентандиовой кислоты; Г - диметильный эфир 3-метилпентандиовой кислоты; Д - метильный эфир 2-оксо-4-метилциклобутанкарбоновой кислоты; Е - 2-оксо-4-метилциклобутанкарбоновая кислота; Ж - 3-метилциклобутанон (II).

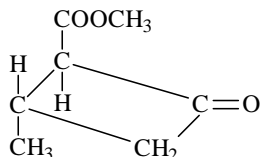


2. Соединение В имеет асимметрический атом углерода и существует в виде двух энантиомеров.

3. Это механизм сложноэфирной конденсации, которая осуществляется в присутствии в качестве катализатора алкоксид-анионов:



4. Наиболее вероятной является структура, в которой метильная и карбометоксильная группы находятся по разные стороны плоскости цикла:



Задача 11-2 (автор Чернов О.В.)

При окислении перманганатом калия в кислой среде бензольные кольца не расщепляются, а окислению подвергаются только алкильные заместители, причем сразу до COOH-групп. Из этого следует, что соединения **A**, **B** и **C** являются восстановленными по одному кольцу нафталинами и при их окислении образуется фталевая кислота. Тогда можно предложить, что **A**, **B** и **C** - 1,2,3,4-тетрагидронафталин, 1,2- и 1,4-дигидронафталины. Если учесть, что **A** образуется при -78°C , а **B** – при -33°C (кинетический и термодинамический контроль соответственно) и что **A** изомеризуется в **B**, то:

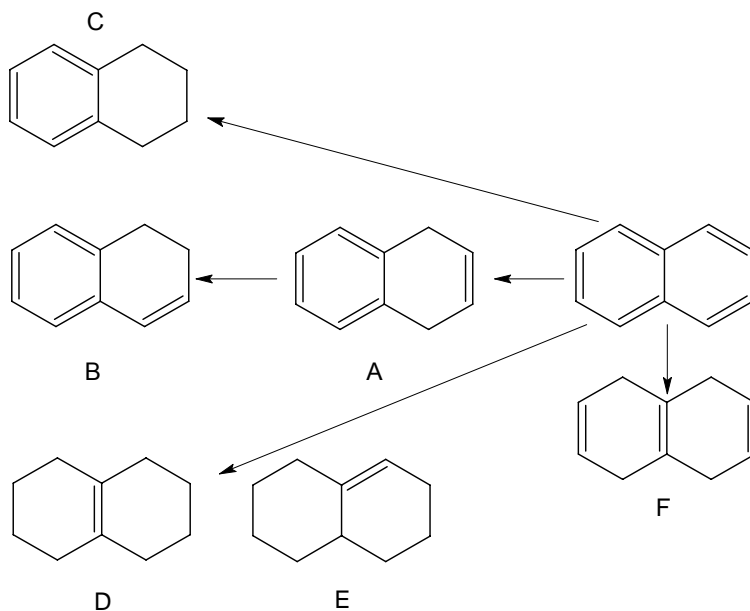
A-1,4-дигидронафталин,

B-1,2-дигидронафталин,

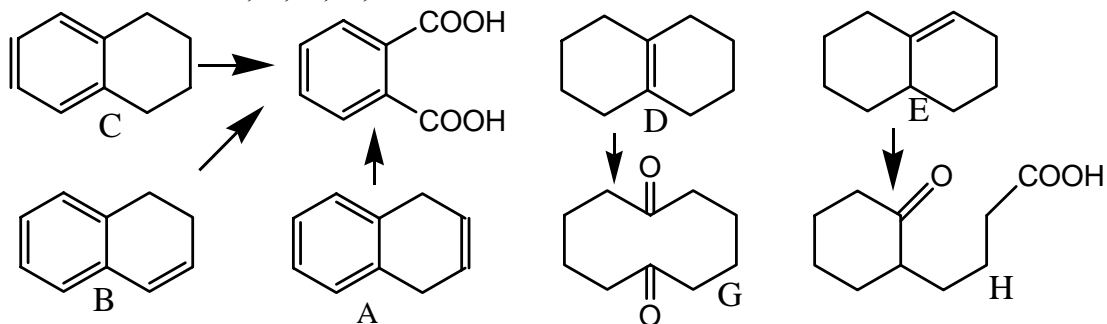
C-1,2,3,4-тетрагидронафталин (тетралин).

Соединение **F** (изомер **C**) - 1,4,5,8- тетрагидронафталин (изотетралин), поскольку только в его ПМР-спектре имеется 2 типа сигналов.

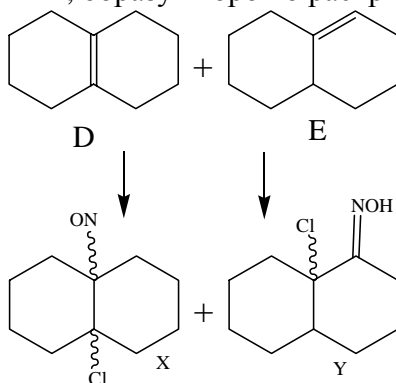
Исходя из базовой структуры нафталина можно предположить при окислении **D** образование двух циклических дикетонов: 1,2-циклогександион, либо 1,6-циклодекандион, но первый расщепляется перманганатом в кислой среде, тогда **D** – бицикло[4,4,0]децен-1(6), а **E** – бицикло[4,4,0]децен-1. Упомянутые реакции представлены на схеме:



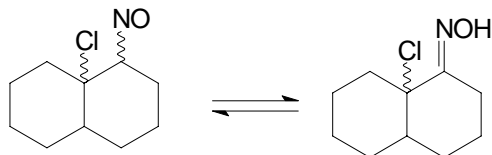
1. Реакции окисления **A**, **B**, **C**, **D**, **E**:



2. Нитрозилхлорид реагирует с **D** и **E**, образуя хорошо раскристаллизуемые продукты



Для аддукта **X** возможна только одна таутомерная форма, а аддукт **Y** может существовать в двух таутомерных формах:



В аддукте **X** оба заместителя находятся у третичного атома углерода, поэтому для него нельзя написать формулу с C=N-связью.

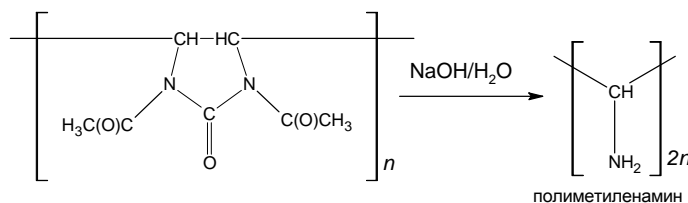
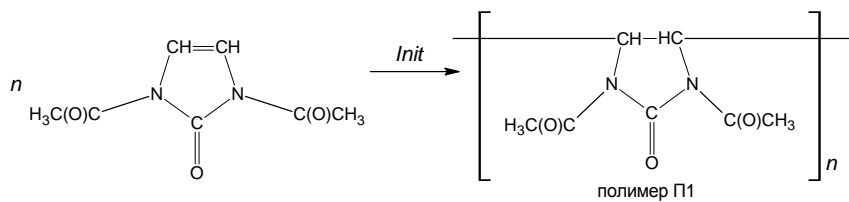
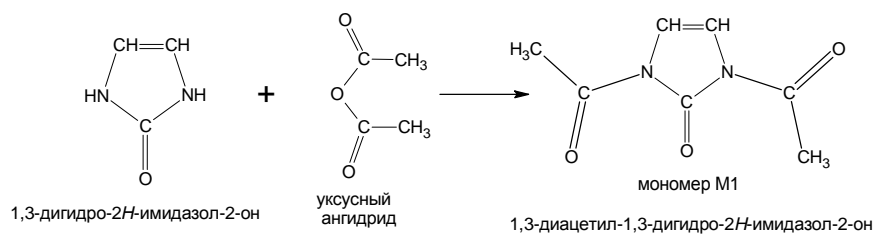
3. В соединении **B** двойная связь находится в сопряжении с ароматическим кольцом, поэтому для него, в отличие от изомера **A**, дальнейшее восстановление возможно.

Задача 11-3 (автор Емельянов В.А.)

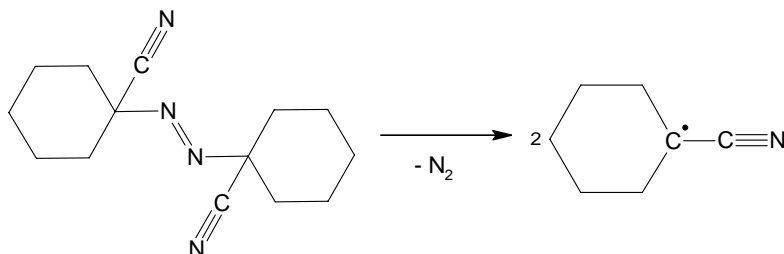
См. решение задачи 10-4.

Задача 11-4 (автор Глазенап А.А.)

1. Вычисления приводят к формуле $C_3H_4N_2O$ для 1,3-дигидро-2*H*-имидазол-2-она и к формуле $C_7H_8N_2O_3$ для полимера Π^1 . Совпадение состава мономера M^1 и полимера Π^1 говорит о том, что Π^1 получают в результате полимеризации.



2. Распад 1,1'-азобис(1-цианоциклогексана) и его структура будут выглядеть следующим образом:



3. Как видно из схемы распада, распад инициатора приводит к образованию активных радикальных центров и, следовательно, ведет к процессу цепной свободнорадикальной полимеризации.

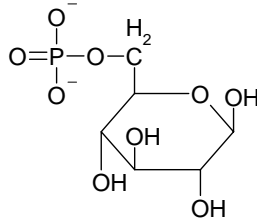
4. Молекулярная масса структурного звена полимера П¹ равна молекулярной массе мономера М¹ и, следовательно, составляет 168 Да (атомных единиц массы). Таким образом, средняя степень полимеризации полимера П¹, равна 620. Средняя степень полимеризации полиметиленамина, производного от П¹ равна 1240 (деструкция цепи не происходит, из одного структурного звена П¹ получается два структурных звена полиметиленамина). Тогда, средняя молекулярная масса полученного полиметиленамина равна 1240×29 ≈ 36000 Да.

Задача 11-5 (автор Н.В. Копылов)

См. решение задачи 10-6.

Задача 11-6 (автор В.В.Еремин)

1.



2.

Для реакции $A \rightarrow B + nH^+$ стандартное биохимическое значение энергии Гиббса связано со стандартным термодинамическим значением следующим образом:

$$\Delta G^{\circ'} = \Delta G^{\circ} + nRT \ln c(H^+) = \Delta G^{\circ} - 2,3nRT \text{pH} = \Delta G^{\circ} - 16,1nRT.$$

В первой реакции $n = 1$:

$$\Delta G^{\circ'} = 16,3 - 16,1 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot 10^{-3} = -23,6 \text{ кДж/моль.}$$

В реакции изомеризации глюкозофосфата ионы водорода не участвуют, $n = 0$:

$$\Delta G^{\circ'} = \Delta G^{\circ} = +1,7 \text{ кДж/моль.}$$

3.



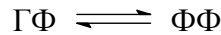
$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \times [\ln c(\text{глюкозо-6-Ф}^{2-}) + \ln c(\text{АДФ}^{3-}) + \ln c(\text{H}^+) - \ln c(\text{глюкоза}) - \ln c(\text{АТФ}^{4-})]$$

$$0 = 16300 + 8,314 \cdot 298 \cdot [\ln(5 \cdot 10^{-3}) + \ln(10^{-4}) + \ln c(\text{H}^+) - \ln(5 \cdot 10^{-4}) - \ln(10^{-4})]$$

$$\ln c(\text{H}^+) = -8,88$$

$$\text{pH} = -8,88 / (-2,3) = 3,86$$

4.



$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{1700}{8,314 \cdot 298}\right) = 0.504$$

Константу равновесия изомеризации можно выразить через равновесные доли веществ:

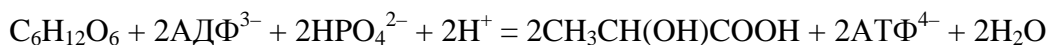
$$K = \frac{[\text{ФФ}]}{[\text{ГФ}]} = \frac{x(\text{ФФ})}{x(\text{ГФ})} = \frac{x(\text{ФФ})}{1 - x(\text{ФФ})},$$

откуда

$$x(\text{ФФ}) = \frac{K}{K + 1} = \frac{0.504}{1.504} = 0.335 = 33.5\%.$$

Из этой формулы видно, что относительное содержание изомеров в равновесной смеси не зависит от их исходного количества, а определяется только константой равновесия.

5.



Аналогично тепловому эффекту, энергию Гиббса любой реакции рассчитывают через энергии Гиббса образования $\Delta_f G$ продуктов и реагентов:

$$\begin{aligned}\Delta G(\text{гликолиза}) &= \sum \Delta_f G(\text{продуктов}) - \sum \Delta_f G(\text{реагентов}) = \\ &= 2\Delta_f G^\circ(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) - \Delta_f G^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) - 2\Delta G(\text{гидролиза АТФ})\end{aligned}$$

Теперь надо учесть концентрации ионов: концентрация H^+ равна стандартной биохимической, а концентрации остальных ионов равны 10^{-4} моль/л.



$$\begin{aligned}\Delta G(\text{гидр. АТФ}) &= \Delta G^\circ(\text{гидр. АТФ}) + RT \times [\ln c(\text{HPO}_4^{2-}) + \ln c(\text{АДФ}^{3-}) - \ln c(\text{АТФ}^{4-})] = \\ &= -30.5 + 8.314 \cdot 298 \cdot 10^{-3} \cdot [\ln(10^{-4}) + \ln(10^{-4}) - \ln(10^{-4})] = -53.3 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

$$\Delta G(\text{гликолиза}) = 2 \cdot (-518) - (-910) - 2 \cdot (-53.3) = -19.4 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ.

2. $\Delta G_1^{\circ} = -23.6$ кДж/моль, $\Delta G_2^{\circ} = +1.7$ кДж/моль.

3. $\text{pH} = 3.86$.

4. $K = 0.504$, $x(\text{ФФ}) = 33.5\%$ и не зависит от исходного состава.

5. $\Delta G(\text{гликолиза}) = -19.4$ кДж/моль.