

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

Задача 10-1

Добавление 20 г образца бесцветного вещества **A**, дымящего на воздухе, к 100мл 0.5М водного раствора гидроксида натрия сопровождается обильным газовыделением (выделяется газ **B**) и сильным охлаждением реакционной смеси. По окончании видимых изменений смесь остается прозрачной, а раствор при этом содержит лишь 4.2г соли **C**. Если полученный раствор прокипятить, а потом упарить в интервале температур 40-90⁰С, то в качестве сухого остатка может быть выделено 3.1 г соединения **D**. Соль **C** можно выделить из раствора без разложения аккуратным упариванием ниже 60⁰С.

Если 4.2 г соли **C** или 3.1 г соединения **D** нагреть в вакууме до 160-200⁰С, то в обоих случаях образуется 2.65 г соли **E** – белого кристаллического гигроскопичного соединения, умеренно растворимого в воде.

Соль **E** давно и широко используют в промышленности. Основное количество **E** получают так называемым аммиачно-хлоридным способом: естественный или природный рассол NaCl очищают от примесей Ca и Mg раствором **E** и Ca(OH)₂, насыщают NH₃, а затем обрабатывают его газом **B** в барботажных колоннах. В результате такого процесса образуется соль **C**, прокаливанием которой получают **E**.

1. Определите все вещества, зашифрованные в задаче, и приведите схемы химических превращений, описанных в задаче, включая основное уравнение реакции аммиачно-хлоридного способа (другие реакции, относящиеся к данному методу синтеза **E**, включая очистку рассола от ионов щелочноземельных металлов, писать не следует).
2. Все зашифрованные в задаче вещества имеют тривиальные названия, приведите их.
3. Аммиачно-хлоридный метод синтеза **E** имеет и другое название (по имени его первооткрывателя), приведите это название.

Решение (автор Решетова М.Д.)

Решение, вероятно, следует начать с рассмотрения аммиачно-хлоридного способа синтеза **E**: «естественный или природный рассол NaCl очищают от примесей Ca и Mg раствором **E** и Ca(OH)₂, насыщают NH₃, а затем обрабатывают его газом **B** в барботажных колоннах». В этом методе, именуемым еще методом Сольве, в основном реакционном цикле образуется гидрокарбонат натрия (сода питьевая) в соответствии с уравнением реакции:



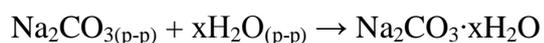
Итак, мы установили, что **В** – это CO_2 (углекислый газ), а **С** – NaHCO_3 (сода питьевая). Прокаливание NaHCO_3 приводит к образованию Na_2CO_3 , таким образом, **Е** – это Na_2CO_3 (сода кальцинированная).

Известно, что при кипячении водного раствора гидрокарбоната натрия последний постепенно разлагается (разложение начинается выше 60°C) с образованием раствора карбоната натрия. Na_2CO_3 может кристаллизоваться из воды в составе различных кристаллогидратов: ниже 32°C кристаллизуется декагидрат, в интервале $32\text{--}35^\circ\text{C}$ – гексагидрат, выше 35°C – моногидрат, а выше 113°C – безводная соль. Степень гидратации в нашем случае легко установить на основании имеющихся в задаче численных данных, а именно:

Разложение NaHCO_3 идет по схеме:



Образование кристаллогидрата можно описать уравнением:



Таким образом, потеря массы твердого остатка в расчете на y моль исходного гидрокарбоната может быть представлена как: $1/2y \cdot (44 - (x - 1) \cdot 18)$. Подставляя в это уравнение известное значение y и различные значения x , можно легко установить степень гидратации (равную 1). Итак **Д** – это $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Осталось определить только вещество **А**, бесцветный образец которого дымит на воздухе. Из текста задачи и сказанного выше видно, что весь присутствующий в исходном растворе гидроксид натрия прореагировал (в полученном растворе присутствует только NaHCO_3 , а из имеющихся в первоначальном растворе 2г (0.5М) NaOH было получено 4.2г (0.5М) NaHCO_3). Учтем, что бурно выделяющийся из реакционной смеси газ – это CO_2 (газ **В**), причем процесс выделения газа сопровождается сильным охлаждением. И, наконец, учтем, что самый простой способ получить гидрокарбонат натрия из гидроксида – это обработка последнего избытком углекислого газа. Суммируя сказанное, можно заключить, что **А** – это твердый CO_2 (сухой лед). Таким образом, на первой стадии в водный раствор помещают большой избыток ($20\text{г} = 0.455\text{М}$) CO_2 , твердый CO_2 нагревается и сублимируется, частично растворяясь в воде и реагируя с гидроксидом натрия (на самом деле реакция идет несколько сложнее, но это не сказывается на результате), не успевший прореагировать избыточный CO_2 выделяется из смеси (бурное газовыделение). Замерзание (образование льда) раствора при указанных в задаче условиях практически невозможно.

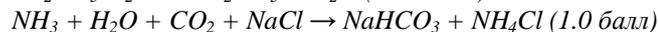
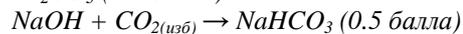
1) *A* – $CO_{2(m)}$ (1.0 балл),

B – $CO_{2(g)}$ (0.5 балла),

C – $NaHCO_3$ (0.5 балла),

D – $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ (0.5 балла),

E – Na_2CO_3 (0.5 балла)



2) *A* – сухой лед (1.0 балл),

B – углекислый газ (0.5 балла),

C – сода питьевая (1.0 балл),

E – сода кальцинированная (1.0 балл),

D – моногидрат соды кальцинированной (кристаллической содой называется декагидрат, можно учесть при оценке и это название для *D*) (0.5 балла).

3) Метод Сольве (0.5 балла).

Всего – 10 баллов.

Задача 10-2

Известны различные способы придать незрелым арбузам товарный вид.

Одни пичкают арбузы селитрой, другие шприцуют марганцовкой, третьи помещают в фургон с незрелыми арбузами некие капсулы или баллоны с газом этиленом, способствующим быстрому покраснению арбузных внутренностей. Последний метод безопаснее всего, поскольку этилен – природный фитогормон и выделяется, например, гнилыми фруктами, вследствие чего положенные рядом с гнилушками незрелые плоды быстрее созревают.

1. Напишите формулы упомянутых веществ.

2. Напишите в сокращенно-ионном виде уравнение реакции между «повышателями товарного вида», если арбуз, обработанный перманганатом калия, долгое время лежит рядом с гнилыми плодами. Каков будет, по вашему мнению, цвет арбузной мякоти?

3. Исходным веществом для получения марганцовки обычно служит природный минерал пиролюзит, из которого предварительно готовят твердый манганат (VI) калия K_2MnO_4 , потом его переводят в раствор и подвергают окислению. Раньше для этой цели использовали хлор или озон.

Современная технология состоит в анодном окислении манганата (VI) калия.

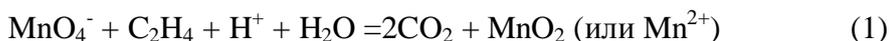
Напишите уравнения всех упомянутых реакций получения марганцовки из пиролюзита.

4. Для марганца известен другой минерал гаусманит, который состоит из тех же двух элементов, что и пиролюзит, но содержание марганца в нем по массе в 1.14 раза больше, чем в пиролюзите. Установите состав гаусманита.

Решение (автор Лебедева О.К.)

1. KNO_3 , $KMnO_4$, C_2H_4

2. Среда в арбузе слабокислая, кожура арбуза повреждена во время шприцевания, тогда продуктами реакции окисления этилена перманганатом будут



Цвет мякоти будет бурый или *бледно-розовым*

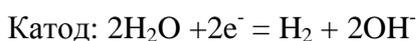
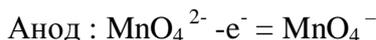
3. Схема получения перманганата калия следующая: окисление пиролюзита (MnO_2) в щелочной среде известными окислителями (например, бертолетовой солью, кислородом и т.п.) до манганата (VI) с последующим окислением его хлором, озоном или током. Манганаты (VI) получают сплавлением MnO_2 с окислителем в щелочной среде (щелочи или карбонаты):



Далее



Современная технология состоит в анодном окислении манганата калия



Суммарное уравнение



4. Для тех, кто знает состав пиролюзита (MnO_2) установить состав гаусманита легко.

В MnO_2 масса $m(\text{Mn}) = 55$ г, т.е. $\omega(\text{Mn}) = 55/87 = 0,63$, тогда в гаусманите $\omega(\text{Mn}) = 0,63 \cdot 1,14 = 0,72$

В гаусманите соотношение $\text{Mn}:\text{O} = (72/55):(28/16) = 1,31:1,75 = 3:4$. Формула минерала Mn_3O_4

Прийти к такому же результату и заодно установить формулу пиролюзита, можно используя закон кратных отношений. Про минералы известно, что они состоят из двух элементов. Среди минералов чаще всего встречаются оксиды и сульфиды. Для промышленного производства предпочтительнее оксиды. (Вспомните производство железа, например)

Пусть состав пиролюзита Mn_xO_y , а состав гаусманита Mn_aO_b . Тогда

$$\frac{1,14x \cdot 55}{55x + 16y} = \frac{55a}{55a + 16b}$$

Откуда

$$62,7ax + 18,25bx - 55ax = 16ay$$

$$x(7,7a + 18,25b) = 16ay$$

$$\frac{x}{y} = \frac{16a}{7,7a + 18,25b}$$

По закону кратных отношений, если элементы образуют несколько соединений, то число атомов в них относятся как простые целые числа. Отсюда следует, что надо подобрать такие комбинации чисел x, y, a и b , чтобы они все были целыми.

1. Пусть $x=y=1$ тогда

$$7,7a + 18,25b = 16a \text{ или } 8,3a = 18,25b \quad \frac{a}{b} = \frac{18,25}{8,3} = \frac{2,2}{1} - \text{не подходит}$$

2. $x=1, y=2$, тогда

$$7,7a + 18,25b = 32a \quad - \frac{a}{b} = \frac{18,25}{24,3} = \frac{1}{1,33} = \frac{3}{4}$$

Т.е. пиролюзит имеет формулу MnO_2 , а гаусманит Mn_3O_4

3. Пусть $x=2, y=1$, тогда $0,6a = 36,5b$, $a:b=60:1$ не подходит. На самом деле у марганца нет оксида (I). Надо рассматривать не любые, а возможные комбинации x и y .

Система оценивания

1. Формулы веществ	3·0,5 = 1,5 балла
2. Уравнение 1	1 балл
Цвет мякоти	0,5 балла
3. Уравнения 2-5	4·1 = 4 балла
4. Установление состава гаусманита (любым способом)	3 балла

Всего – 10 баллов.

Задача 10-3

В шести пронумерованных бюксах находятся кристаллические соли бария: сульфат, карбонат, сульфит, ортофосфат, хлорид и перманганат¹. Кроме того, в Вашем распоряжении имеются вода и разбавленные растворы соляной и серной кислот.

Вопросы:

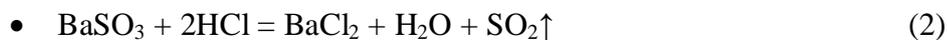
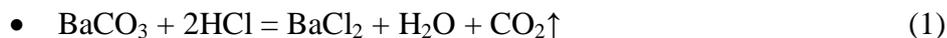
1. Установите, что находится в каждом из бюксов, используя только упомянутые в условии вещества? Ответы обоснуйте (напишите ход Ваших рассуждений при идентификации каждого вещества и уравнения соответствующих реакций). Итог представьте в виде таблицы или схемы.
2. Для чего Вам выданы две кислоты? Объясните необходимость использования каждой из кислот в каждом конкретном случае.

¹ Растворимость перманганата бария при 15°C равна 72,4 г на 100 г воды (ХЭ – 1990г., т.2, стр.1277)

Решение (автор Архангельская О.В.)

1. По цвету кристаллов обнаруживаем черно-фиолетовый **Ba(MnO₄)₂**
2. По растворимости в воде из оставшихся идентифицируем единственно растворимый **BaCl₂**
3. По растворимости в соляной кислоте (р-и 1-3) обнаруживаем единственно нерастворимый в воде и кислоте **BaSO₄** и растворяющийся в кислоте (с образования кислых солей) *без выделения газа* **Ba₃(PO₄)₂** (р-и 3а и 3б).
4. Чтобы различить карбонат и сульфит бария следует пропустить газы, выделяющиеся при действии на соли раствора соляной кислоты, через пробирки с подкисленным серной кислотой, разбавленным раствором перманганата бария. Там, где будет происходить обесцвечивание раствора (р-я 4), в пробирке с прилитой соляной кислотой находился **BaSO₃**. Там, где обесцвечивание раствора не будет наблюдаться, в пробирке с прилитой соляной кислотой находился **BaCO₃**.
5. Для исследования растворимости в кислоте используется соляная кислота. Серная кислота не годится, т.к. сульфат бария нерастворим ни в воде, ни в кислотах.
6. При подкислении раствора перманганата используется раствор серной кислоты, т.к. соляная кислота, содержащая восстановитель (СГ) также может обесцвечивать раствор (реакция 5)

Уравнения реакций:



или

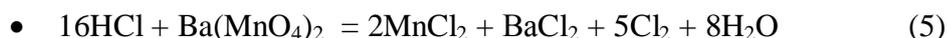
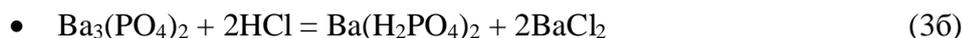


Таблица взаимодействия веществ

Вещества	BaSO ₄	BaCO ₃	BaSO ₃	Ba ₃ (PO ₄) ₂	BaCl ₂	Ba(MnO ₄) ₂
Цвет	белый	белый	белый	белый	белый	Черно-фиолет.
H ₂ O	–	–	–	–	Растворение	Растворение
H ₂ SO ₄	–	–	–	–	Образование осадка	Образование осадка

HCl	–	Растворение с образованием газа ↑	Растворение с образованием газа ↑	Растворение без образования газа	Растворение без образования газа	Растворение без образования газа
Подкисленный H ₂ SO ₄ раствор Ba(MnO ₄) ₂	–	–	Обесцвечивание раствора Ba(MnO ₄) ₂	–	–	–

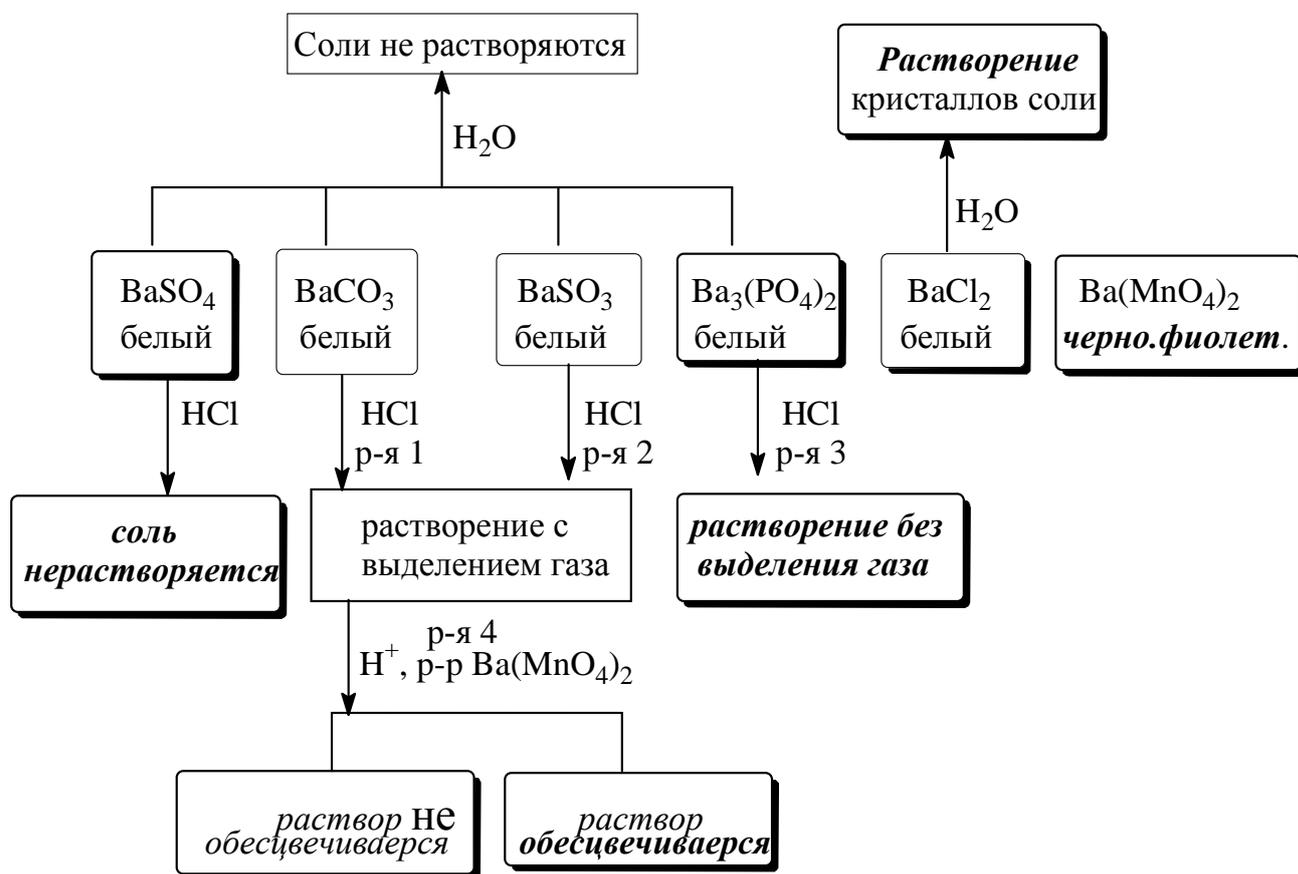
Обозначения в таблице:

↑ - выделяется газ

↓ - выделяется осадок

– - нет признаков реакции

Схема решения



Система оценивания:

Идентификация Ba(MnO₄)₂ – 0,25

Объяснение – 0,25

Идентификация BaCl₂ – 0,25

Объяснение – 0,25

Идентификация BaSO₄ – 0,25

Объяснение – 0,25

Уравнение реакции 1 – 0,25

Уравнение реакции 2 – 0,25

Уравнение реакции 3а – 0,5

Уравнение реакции 3б – 0,5

Уравнение реакции 4 – 0,5

Уравнение реакции 5 – 0,5

Идентификация $Va_3(PO_4)_2$ – 0,5

Объяснение – 0,5

Идентификация $VaSO_3$ – 0,5

Объяснение – 1

Идентификация $VaCO_3$ – 0,5

Объяснение – 1

Объяснение использования HCl – 1,0

Объяснение использования H_2SO_4 – 1

ВСЕГО – 10 баллов

Задача 10-4

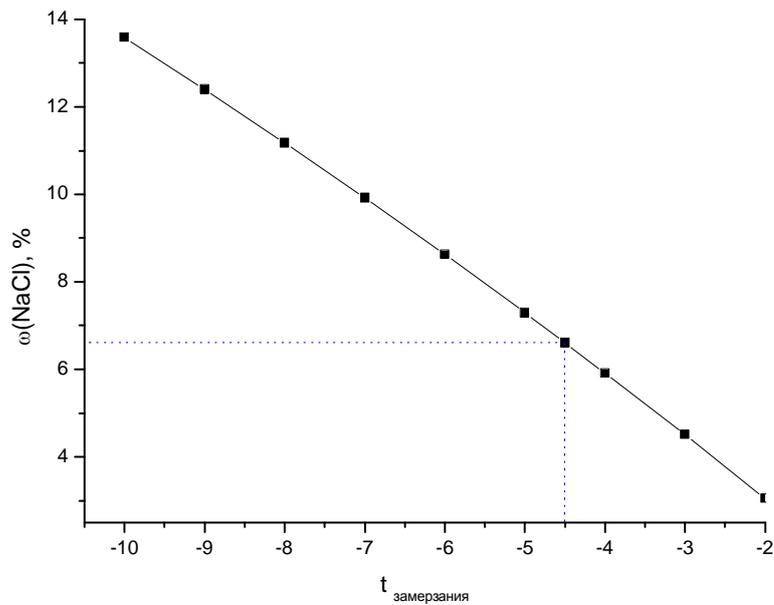
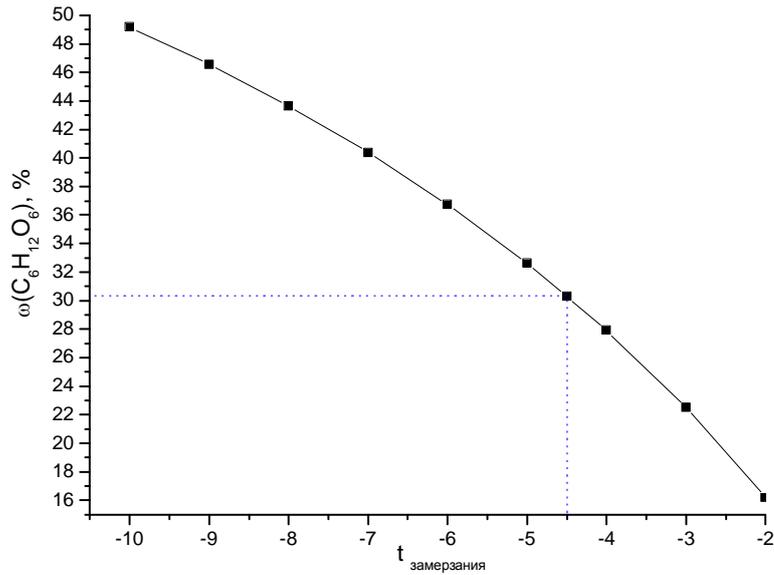
Ниже приведены температуры замерзания растворов глюкозы и хлорида натрия в допущении, что эти растворы идеальные.

$t_{\text{замерзания}}, ^\circ C$	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9	-10
$\omega(NaCl), \%$	3,0	4,5	5,9	7,3	8,6	9,9	11,2	12,4	13,6
$\omega(C_6H_{12}O_6), \%$	16,2	22,5	27,9	32,6	36,7	40,4	43,6	46,6	49,2

1. Постройте графики зависимости температур замерзания растворов от массовой доли растворенного вещества. Являются ли эти зависимости линейными?
2. Как видно из приведенных данных, при увеличении массы растворенного вещества, температура замерзания уменьшается. На этом основано действие многих антигололédных реагентов. Оцените массы хлорида натрия и глюкозы, необходимые для плавления 1 кг льда при температуре $-4,5^\circ C$.
3. При температуре $-4,5^\circ C$ замерзает 8,3%-ый раствор KCl . Сколько моль хлорида калия требуется, чтобы температура плавления 1 кг льда составила $-4,5^\circ C$?
4. Почему глюкозы требуется больше, чем хлорида натрия для плавления одинаковой массы льда при одной и той же температуре?

Решение (автор Тюльков И.А.)

1-2.



При хорошо подобранном масштабе видно, что эти зависимости не являются линейными. Согласно графикам при $t^{\circ} = -4.5^{\circ}\text{C}$ замерзают растворы с $\omega(\text{NaCl}) \approx 6.6\%$ и $\omega(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) \approx 30.1\%$. Если пренебречь плотностью льда, то для приготовления растворов с соответствующими массовыми процентами требуется:

$$\frac{m(\text{NaCl})}{1000 + m(\text{NaCl})} = 0.066,$$
$$m(\text{NaCl}) = \frac{0.066 \cdot 1000}{0.934} \approx 71(\text{г})$$

$$\frac{m(C_6H_{12}O_6)}{1000 + m(C_6H_{12}O_6)} = 0.3,$$
$$m(C_6H_{12}O_6) = \frac{0.301 \cdot 1000}{0.699} \approx 431(z)$$

Таким образом, для плавления 1 кг льда при температуре $-4,5^\circ\text{C}$ требуется 71 г NaCl и 431 г $C_6H_{12}O_6$.

3. Рассчитаем массу KCl, получающегося при плавлении 1 кг льда при заданной температуре:

$$\frac{m(KCl)}{1000 + m(KCl)} = 0.083,$$
$$m(KCl) = \frac{0.083 \cdot 1000}{0.917} \approx 90.5(z)$$
$$n(KCl) = \frac{90.5}{74.5} = 1.2(\text{моль})$$

4. По сути, вопрос 3 дает подсказку для ответа на этот вопрос. Если рассчитать количество вещества NaCl и $C_6H_{12}O_6$, получается 1,2 моль и 2,4 моль соответственно. Заслуживает внимания, что для плавления 1 кг льда при температуре $-4,5^\circ\text{C}$ требуется по 1,2 моль NaCl и KCl и в 2 раза больше моль $C_6H_{12}O_6$.

Глюкоза не является электролитом, а при диссоциации 1 моль хлоридов получается по 2 моль соответствующих ионов. Можно сделать вывод, что для плавления 1 кг льда при одной и той же температуре требуется одинаковое число моль частиц вещества (молекул или ионов).

Система оценивания

<i>Построение графиков</i>	2×1	<i>2 балла</i>
<i>Обсуждение вида графиков</i>	$2 \times 0,5$	<i>1 балл</i>
<i>Определение массы хлорида натрия и глюкозы</i>	$2 \times 1,5$	<i>3 балла</i>
<i>Определение количества хлорида калия</i>		<i>2 балла</i>
<i>Обоснование различного количества хлоридов и глюкозы</i>		<i>2 балла</i>

итого 10 баллов

Задача 10-5.

Органическое соединение **A** массой 1,42 г при 250°C и 1 атм занимает объем 644,8 мл. Водный раствор того же количества **A** реагирует с цинком с образованием 168,3 мл водорода (при нормальных условиях). По данным элементного анализа соединение **A** содержит 25,41% C, 3,198% H, 33,85% O по массе.

1. Определите молярную массу **A**
2. Установите состав соединения **A**
3. Изобразите простейшую формулу. **A**

4. Изобразите истинную формулу. А
5. К какому классу органических соединений относится А? Изобразите его структурную формулу.
6. Подтвердите расчетами принадлежность А к определенному классу.

Решение (автор Решетова М.Д.)

1. Определим молярную массу вещества А, исходя из уравнения Менделеева-

Клайперона: $PV = \frac{m}{M}RT \rightarrow M = \frac{mRT}{PV}$,

если использовать $R = 8,31$, $M = \frac{1,42 \cdot 8,314 \cdot 523}{101,325 \cdot 0,6448} = 94,5 \text{ г/моль}$

или, если $R = 1 \cdot 22,4 / 273 = 0,082 \text{ атм} \cdot \text{л/К}$, $M = \frac{1,42 \cdot 0,082 \cdot 523}{1 \cdot 0,66448} = 94,5 \text{ г/моль}$

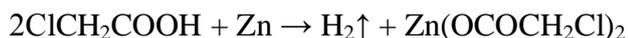
2. Вещество А содержит углерод, водород, кислород и еще какой-то элемент или какие-то элементы (суммарный % углерода, водорода и кислорода < 100).

3. Определим соотношение углерода, водорода и кислорода в веществе А.
 $C : H : O = 25,41/12 : 3,198/1 : 33,847/16 = 2:3:2$, т.е. простейшая формула вещества А $C_2H_3O_2X_n$. На долю С, Н и О приходится 62,455%, тогда на долю X_n приходится 37,545% или $37,545 \cdot 94,5 / 100 = 35,5 \text{ г}$. Эта величина соответствует молярной массе атома хлора, т.е. в первом приближении простейшая формула вещества может быть $C_2H_3O_2Cl$.

4. Молярная масса $C_2H_3O_2Cl$ равна 94,5 г/моль, что совпадает с молярной массой вещества А. Таким образом, истинная формула А совпадает с простейшей формулой.

5. При реакции с цинком вещество А выделяет водород, что характерно для реакции кислот. Для соединения $C_2H_3O_2Cl$ такой кислотой может быть хлоруксусная кислота: **Cl-CH₂-COOH**

6. Подтвердим наш вывод расчетами.



Согласно этому уравнению 1,42 г (0,015 моль) хлоруксусной кислоты образуют при нормальных условиях $0,015 \cdot 22,4 / 2 = 0,1683 \text{ л} = 168,3 \text{ мл}$ водорода, что соответствует условию задачи. Следовательно, формула вещества А установлена правильно.

Система оценок

Определение молярной массы А
Состав А
Расчет простейшей формулы А
Истинная формула А

2 балл
1 балл
3 балла
1 балл

*Всероссийская олимпиада школьников по химии
Задачи Регионального (третьего) этапа*

<i>Установление структурной формулы А,</i>	<i>1 балла</i>
<i>Расчеты, подтверждающие структурную формулу А</i>	<i>2 балл</i>
	<i>Итого 10 баллов</i>