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:
$Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2$ (1)
$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2$ (2)
$2Mg + Si = Mg_2Si$ (3)
$Mg_2Si + 4HCl = SiH_4 + MgCl_2$ (4)
$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$ (5)
3) Состав смеси в %: 0,96 : 1,52 × 100 = 63,16% Mg и 0,56 : 1,52 × 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 SiH_4 в сосуде находится 1 литр газа (н.у.).
По уравнению реакции на полное сжигание 0,448 л SiH_4 расходуется 0,896 л кислорода. Продукты реакции после охлаждения — твердое вещество (SiO_2) 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 K). 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 CO, которым он заполнен, с образованием карбонила железа $Fe(CO)_5$

2) Рассчитаем количество молей газа в сосуде до реакции

PV = nRT, откуда n = PV/RT = (193,66 × 64) : (8,314 × 298) = 5,0

Затем найдем количество молей газа в сосуде по окончании реакции

n = (241,27 × 64) : (8,314 × 453) = 4,1

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

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

$(5 - x) + x/5 = 4,1$, откуда $x = 1,125$.

Масса железа, вступившего в реакцию:

n = 1,125 : 5 = 0,225 моль железа. m = 0,225 ×56 = 12,6 г.

Критерии оценивания

1) Причина изменения массы сосуда	3 балла	Железо вступило в реакцию с CO — 1 балл, образование карбонила железа — 1 балл, формула карбонила — 1 балл
2) Количество моль CO до реакции	2 балла	
Количество моль газа после реакции	2 балла	
Качественный состав газовой фазы	2 балла	Оставшийся CO и карбонил железа. Только CO — 0 баллов
Количественный состав газовой фазы, расчет	4 балла	Расчет для газовой фазы, состоящей только из CO — 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 **Б** 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 **Б**, 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 + 2*y*) = 0,1729; *y* = 38,27. При степени окисления +1 или +2 такого металла нет, а при степени окисления +3 атомная масса 38,27 × 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 × 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 × 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 × 3 = 69,9, это галлий.

Таким образом, все вещества определены

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

A = SnO_2 nH_2O, **Б** = SnO_2, **B** = In_2S_3, **Г** = In_2O_3

2) Реакции

Обжиг:

$Sn + O_2 = SnO_2$, $4In + 3O_2 = 2In_2O_3$, $4Ga + 3O_2 = 2Ga_2O_3$ (1)

Сплавление со щелочью

$SnO_2 + 2KOH = K_2SnO_3 + H_2O$, $In_2O_3 + 2KOH = 2KInO_2 + H_2O$, $Ga_2O_3 + 2KOH = 2KGaO_2 + H_2O$ (2)

Растворение в воде
$K_2SnO_3 + 3H_2O = K_2[Sn(OH)_6]$, $KInO_2+2H_2O = K[In(OH)_4]$, $KGaO_2+2H_2O = K[Ga(OH)_4]$ (3)
Реакции с HCl
$K_2[Sn(OH)_6]+2HCl + nH_2O = SnO_2\ (n+4)H_2O\downarrow + 2KCl$
$K[In(OH)_4]+4HCl = InCl_3+KCl+4H_2O$
$K[Ga(OH)_4]+4HCl= GaCl_3+KCl+4H_2O$ (4)
Прокаливание
$SnO_2\ nH_2O \rightarrow SnO_2+nH_2O$ (5)
Действие сероводорода + обжиг
$2InCl_3+3H_2S \rightarrow In_2S_3+6HCl$, $2In_2S_3+9O_2 \rightarrow 2In_2O_3+6SO_2$ (6)
Электролиз
$2GaCl_3 \rightarrow 2Ga+3Cl_2$ (7)
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
$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$ или $NH_3 + H_2SO_4 = NH_4HSO_4$
Нейтрализация избытка кислоты $H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$
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 × 50 = 0,0055 моль = 5,5 ммоль.
На титрование избытка кислоты израсходовано 0,12 : 1000 × 8,12 = 0,0009744 моль = 0,97 ммоль щелочи. То есть избыток серной кислоты составил 0,487 ммоль.
На реакцию с аммиаком потребовалось 5,5 – 0,487 = 5,013 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 килой соли, и в составе свободной кислоты).
Масса азота в пробе составляет: 10,026 : 1000 × 14 = 0,14 г.
Содержание азота в пробе массой 4,0 г = 3,51%
5) Содержание белка
Масса белка = 0,14 : 0,16 = 0,875 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 **А** образуется в результате реакции бензальдегида с малоновой кислотой при нагревании в пиридине, одновременно в реакции образуется диоксид углерода. При гидрировании 2,96 г вещества **А** водородом в присутствии платинового катализатора получается вещество **Б**, при этом поглощается 448 мл (н.у.) водорода. При нагревании **Б** в присутствии полифосфорной кислоты можно получить продукт **В** с брутто-формулой C_9H_8O. Помимо **В**, образуются два изомерных побочных продукта **Г1** и **Г2** (содержащие 76,6% C и 6,38% H), причем чем больше концентрация вещества **Б** 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 **А**, **Б**, **В**, **Г1** и **Г2**. Изобразите их структурные формулы. Приведите необходимые расчеты и пояснения.

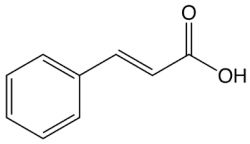
2) Объясните, почему выход **Г1** и **Г2** повышается с повышением концентрации исходного вещества.

3) Напишите уравнения упомянутых реакций.

4) Предложите другой способ синтеза вещества **А** (из доступных органических веществ, в одну или несколько стадий).

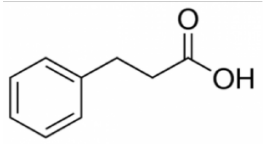
Решение

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



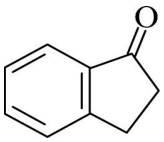
Масса **А**, которая подвергается гидрированию, соответствует 2,96 : 148 = 0,02 моль. Таким образом, при гидрировании должно присоединиться 0,448 л водорода (н.у.), что соответствует условию.

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



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

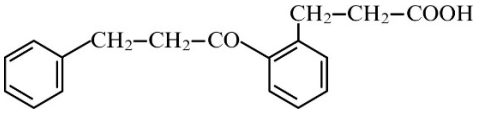
Тогда **В** имеет следующее строение:

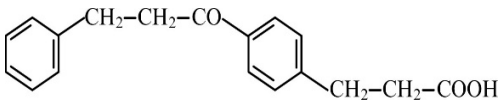


Вещества **Г1** и **Г2**:

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**:



и


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 **X** обладает исключительной стойкостью — не реагирует с кислотами и щелочами, не поддерживает горение, и не растворяется ни в одном известном растворителе при нагревании до 200 °C. Само вещество **X** 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 **X** активно осваивается в России.

В промышленности вещество **X** получают, нагревая 1,4-дихлорбензол с бинарным соединением — солью **Y**. Единственным побочным продуктом этой реакции является NaCl. Для полного сгорания навески **X** 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 **X** и **Y**. Изобразите структурную формулу **X**. 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

$1,4\text{-}Cl_2C_6H_4 + \mathbf{Y} \rightarrow \mathbf{X} + NaCl$.

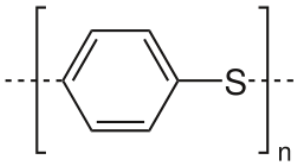
Очевидно, что **Y** – натриевая соль, ее формулу можно записать как Na_2Z
Элементарное звено полимера **X** можно представить в виде: $[–ZC_6H_4–]$
Определить Z можно на основе реакции горения. Бесцветный газ, который образуется при горении — это диоксид углерода.

$[–ZC_6H_4–] + O_2 \rightarrow 6CO_2 + \mathbf{?}$

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

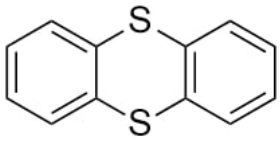
$[–SC_6H_4–] + 8,5O_2 = 6CO_2 + H_2SO_4 + H_2O$

Масса кислорода, которая потребуется для сжигания 0,01 моль элементарного звена полимера: 8,5 × 0,01 × 32 = 2,72 г, что соответствует условию
Масса тяжелой бесцветной жидкости
0,01 × 98 + 0,01 × 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**	