

11 класс

РЕШЕНИЯ И КРИТЕРИИ
(максимум 120 баллов)

1. Органическое вещество А содержит 68,85% С и 4,92% Н. При нагревании калиевой соли этого вещества в атмосфере углекислого газа в присутствии солей кадмия происходит диспропорционирование (образуется два продукта). Эта реакция служит промышленным способом получения одного из мономеров. Рассчитайте формулу А, назовите его и нарисуйте структурную формулу. Напишите уравнение реакции. Предложите способ получения вещества А из второго продукта этой реакции. Напишите соответствующие уравнения реакции.

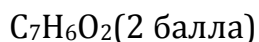
РЕШЕНИЕ

Сумма содержаний углерода и водорода в веществе А не равна 100%. Соответственно, оно содержит, по крайней мере, ещё какой-то элемент. (1 балл)

По условию, это вещество образует соль, скорее всего, этот третий элемент – кислород. (1 балл).

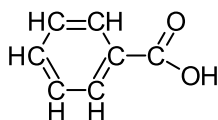
Рассчитаем возможный состав вещества:

$$\text{C:H:O} = (68,85/12):(4,92/1):(26,23/16) = 7:6:2$$

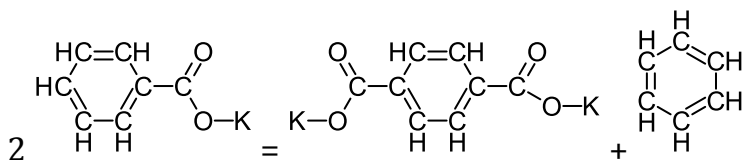


Предполагая, что вещество А – карбоновая кислота, «вычтем» из состава COOH :

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ – это бензойная кислота (4 балла, из них 1 балл за название и 1 балл за структурную формулу)



Реакции диспропорционирования проходят с сохранением основного скелета, ароматического ядра. Можно предположить, что $-\text{COOK}$ просто «перескочит» с одной молекулы бензоата на другую:



3 балла (если нарисован орто или мета-изомер – без штрафа)

Терефталевая кислота является мономером для производства полиэтилентерефталата, полимера, из которого делают бутылки для газировки.

Второй продукт реакции – бензол.

Бензойная кислота может быть получена из бензола в две стадии:

$C_6H_6 + CH_3Br = C_6H_5CH_3 + HBr$ (катализатор $FeBr_3$) 2 балла

$5C_6H_5CH_3 + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 = 5C_6H_5COOH + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 14H_2O$ 2 балла

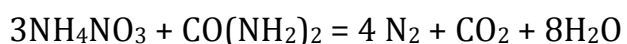
Итого за задачу не более 15 баллов

2. Азотсодержащее топливо представляет собой водный раствор 60% аммиачной селитры и 15 % мочевины. Для получения энергии его помещают в газогенератор, где происходит окислительно-восстановительная реакция (без привлечения иных веществ). Запишите химическую реакцию, протекающую при нагревании этого раствора в газогенераторе до 600°C. Учтите, что все образующиеся продукты являются экологически безопасными (за исключением небольшого количества парникового газа CO_2) и находятся при температуре реакции в газообразной форме. Укажите окислители и восстановители. Рассчитайте состав отходящих газов (в массовых долях), если в газогенератор ввели 100 л раствора с плотностью 1,33 г/мл. Определите, какая энергия выделится в расчёте на 1 л этого топливного раствора, если тепловой эффект упомянутой реакции составляет 446 кДж на 1 моль аммиачной селитры. Найдите, какой объём водорода при нормальных условиях (тепловой эффект реакции сгорания равен 286 кДж/моль) необходимо взять для получения такой же величины энергии?

РЕШЕНИЕ

Запишем формулы аммонийной селитры NH_4NO_3 и мочевины $CO(NH_2)_2$ **2 балла**

Уравнение реакции можно составить следующим образом, учитывая, что в реакции должно выделяться огромное количество газообразных продуктов, причём продуктами окисления и восстановления азота является в подобных условиях молекулярный азот, продукты, содержащие углерод и водород – их оксиды (высшие):



3 балла

Окислителем среди компонентов топливной смеси может являться только азот в нитрате – NH_4NO_3 **1 балл**

восстановители – азот в аммонии и амидных группах NH_4NO_3 и $CO(NH_2)_2$ **2 балла**

Остальные элементы в условиях реакции свою степень окисления не изменяют.

Определим состав отходящих газов:

$$n(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = 100 \text{ л} \cdot 1,33 \text{ г/мл} \cdot 1000 \text{ мл/л} \cdot 0,15/60 \text{ г/моль} = 332,5 \text{ моль} \text{ (2 балла)}$$

$$n(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 100 \text{ л} \cdot 1,33 \text{ г/мл} \cdot 1000 \text{ мл/л} \cdot 0,6/80 \text{ г/моль} = 997,5 \text{ моль} \text{ (2 балла)}$$

Реагенты внесены в стехиометрическом соотношении $n(\text{NH}_4\text{NO}_3)=3 n(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$ (1 балл)

$$n(\text{N}_2)=4 \cdot 332,5 \text{ моль} = 1330 \text{ моль} \text{ (1 балл)}$$

$$m(\text{N}_2)= 1330 \text{ моль} \cdot 28 \text{ г/моль}=37,24 \text{ кг} \text{ (1 балл)}$$

$$n(\text{CO}_2)=332,5 \text{ моль}, \text{ (1 балл)}$$

$$m(\text{CO}_2)= 332,5 \text{ моль} \cdot 44 \text{ г/моль}=14,63 \text{ кг}; \text{ (1 балл)}$$

Вся масса раствора перешла в газ, поэтому

$$m_{\text{общ}}=100 \text{ л} \cdot 1,33 \text{ г/мл} \cdot 1000 \text{ мл/л}=133 \text{ кг} \text{ (1 балл)}$$

$$w(\text{N}_2)=37,24/ 133 =0,28= 28\%; \text{ (1 балл)}$$

$$w(\text{CO}_2)=14,63/ 133 =0,11 =11\% \text{ (1 балл)}$$

$$w(\text{H}_2\text{O})=100\%-28\%-11\%=61\% \text{ (1 балл)}$$

Найдём количество теплоты, выделяемой при сгорании 1 л топлива:

$$n(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 1 \text{ л} \cdot 1,33 \text{ г/мл} \cdot 1000 \text{ мл/л} \cdot 0,6/ 80 \text{ г/моль} = 9,975 \text{ моль};$$

$$Q=446 \text{ кДж/моль} \cdot 9,975 \text{ моль}=4449 \text{ кДж} \text{ (2 балла)}$$

Определим необходимое количество – эквивалент водорода:

$$4449 \text{ кДж} /286 \text{ кДж/моль}=15,56 \text{ моль} \text{ (1 балл)}$$

Это количество при нормальных условиях имеет объём

$$15,56 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} =348 \text{ л} \text{ (1 балл)}.$$

Итого до 25 баллов за задачу

3. Газообразный углеводород А, полимеризацией которого получают второй по распространённости полимер, ввели во взаимодействие с активным газом Б при температуре 500°C и давлении 18 атм. Получившийся при этом продукт В обработали одним из продуктов взаимодействия Б с водой. Образовавшиеся продукты Г подвергли взаимодействию со щёлочью, а целевой продукт Д отделили перегонкой с паром и дистилляцией. Также один из продуктов Г можно получить при взаимодействии Е с другим газообразным продуктом взаимодействия Б с водой. Е получается из

природного сырья. Установите формулы А-Е, если известно, что в молекуле Е равно количество атомов углерода и кислорода. Напишите соответствующие уравнения реакций.

РЕШЕНИЕ

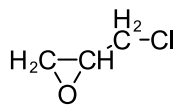
А - пропилен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$

Б – хлор Cl_2

В – аллилхлорид $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$

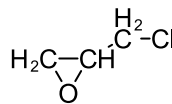
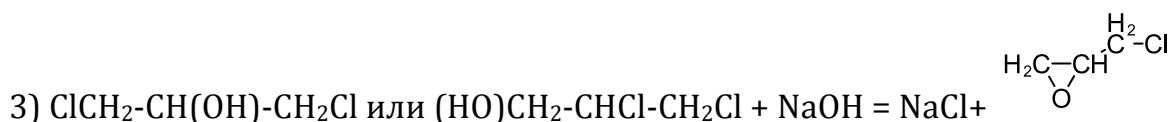
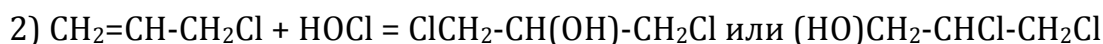
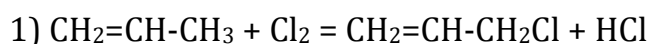
Г – смесь дихлоргидроксипропанов $\text{ClCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{Cl}$ и $(\text{HO})\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$

Д – эпихлоргидрин



Е – глицерин $\text{HOCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$

Реакции

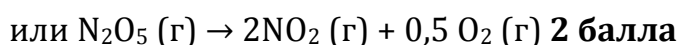
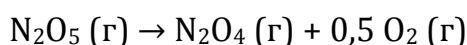


По 2 балла за вещество и за реакцию.

Всего до 20 баллов за задачу

4. Исследовали разложение газа N_2O_5 при 55°C в закрытом сосуде. Константа скорости этой реакции составляет $1,42 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. В начале эксперимента парциальное давление N_2O_5 было $p_0 = 2,88 \times 10^5 \text{ Па}$. Напишите уравнение(я) происходящих реакций. Укажите порядок тестируемой реакции. Рассчитайте период полураспада N_2O_5 . Через какое время после начала парциальное давление N_2O_5 снизится до $3,60 \times 10^4 \text{ Па}$?

РЕШЕНИЕ



Размерность константы скорости (с^{-1}) указывает на порядок реакции 1. **2 балла**

Период полураспада равен $\ln 2 / k = 488$ с **2 балла**

Парциальное давление N_2O_5 р пропорционально его концентрации. Для реакции первого порядка изменение давления будет описывать уравнение:

$$p = p_0 \exp(-kt) \quad t - \text{время} \quad \textbf{(2 балла)}$$

$$\text{Следовательно, } t = (1 / k) \ln (p_0 / p) \quad \textbf{(1 балл)}$$

После подстановки получаем $t = 1464$ с **(1 балл)**

Итого – до 10 баллов за задачу

5. При окислении органического вещества раствором перманганата калия в присутствии серной кислоты из органических веществ образовалась только предельная одноосновная карбоновая кислота, массовая доля водорода в которой равна 6,(6)%. Выведите молекулярную формулу этой кислоты.

Какие четыре вещества, относящиеся к различным классам органических веществ, удовлетворяют условию задачи, напишите уравнения реакций окисления их раствором перманганата калия в присутствии серной кислоты?

РЕШЕНИЕ

Запишем общую формулу предельной одноосновной карбоновой кислоты $C_nH_{2n+1}COOH$ **1 балл**

Вычислим n. Для этого составим уравнение для содержания водорода:

$$0,0(6) = (2 + 2n) / (14n + 46) \quad \textbf{2 балла}$$

Решим его

$$0,9333324n + 3,0666636 = (2 + 2n)$$

$$1,0666676n = 1,0666636$$

$$n = 1 \quad \textbf{2 балла}$$

CH_3COOH - уксусная (этановая) кислота **1 балл**

Уксусная кислота в качестве единственного органического продукта при окислении вещества образуется только при окислении этанола, этанала (ацетальдегида), пропена (пропилена) или бутена-2 (класс – алкены), пропина или бутина-2 (класс – алкины) раствором перманганата калия в присутствии серной кислоты. **2 балла**

1) этанол



3 балла

2) этаналь



3 балла

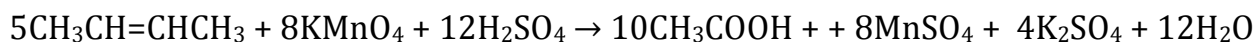
3) алкены:

пропен



или

бутен-2



3 балла

4) алкины

пропин



или

бутин-2



3 балла

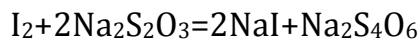
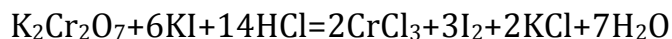
Если коэффициенты расставлены неверно, то только по 1 баллу за реакцию.

Всего до 20 баллов за задачу

6. *Мысленный эксперимент.* В мерную колбу объёмом 200 мл поместили смесь сульфата натрия (не более 5 ммоль) и дихромата калия (не менее 5 ммоль), довели до метки 0,2М HCl. В другой мерной колбе находилось 100 мл 50 мМ хлорида бария. Кроме того, дан раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с точной концентрацией 0,1000М, раствор 2М H_2SO_4 , 1М NH_3 , 20% раствор KI, 1% раствор крахмала. Предложите способ титриметрического определения состава начальной смеси сульфата и дихромата. Напишите соответствующие уравнения химических реакций и формулы для расчёта состава смеси исходя из величины объёма пошедшего на титрование раствора вещества.

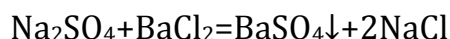
РЕШЕНИЕ

Для определения дихромата можно использовать окислительно-восстановительное титрование с использованием имеющихся реактивов – растворов тиосульфата натрия, иодида калия и крахмала:

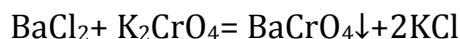
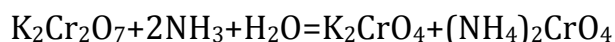


К аликвоте раствора нужно добавить избыток раствора иодида калия, дихромат при этом окисляет иодид до йода. Затем проводят титрование выделившегося йода в присутствии крахмала тиосульфатом до исчезновения окраски.

Как же определить сульфат? Для этого можно использовать имеющийся раствор хлорида бария, добавив его в известном избытке:



При этом избыток ионов бария можно связать, используя то, что хромат бария нерастворим (по аналогии с сульфатом). Для образования хромат-ионов в растворе необходимо создать в нём щелочную среду. Это можно сделать с использованием водного раствора аммиака:



Оставшийся в растворе хромат можно снова перевести в дихромат подкислением и оттитровать как написано выше.

Определим, сколько было в смеси дихромата. По эквивалентам, один моль тиосульфата уходит на титрование 0,5 моль йода и, значит, соответствует 1/6 моль дихромата. Если была взята аликвота V_a мл определяемого раствора, а на титрование ушло V_1 мл раствора тиосульфата, то содержание дихромата в мерной колбе будет $N_{\text{дх}}$ (в молях):

$$N_{\text{дх}} = \frac{200\text{мл}}{V_a} * \frac{0,1\text{M} * V_1}{6} = \frac{0,02 \text{ моль}}{6} * \frac{V_1}{V_a}$$

Баланс ионов бария можно записать следующим образом (N_c – содержание сульфата в начальной смеси, $N_{\text{изб}}$ – количество избыточного дихромата, оставшегося после осаждения хромата бария):

$$N_{\text{Ba}} = N_c + 2(N_{\text{дх}} - N_{\text{изб}})$$

$$N_c = N_{\text{Ba}} - 2(N_{\text{дх}} - N_{\text{изб}})$$

Пусть на титрование той же аликвоты при этом ушло V_2 мл раствора тиосульфата, тогда

$$N_c = \frac{200\text{мл}}{V_a} * (N_{\text{Ba}} - 2 * \frac{0,1\text{M} * (V_1 - V_2)}{6})$$

$$N_c = \frac{0,2}{V_a} * (0,05 * V_{\text{Ba}} - \frac{0,1 * (V_1 - V_2)}{3})$$

где V_{Ba} (мл) – объём добавленного к аликвоте стандартного раствора хлорида бария.

Разбалловка:

1. Уравнения реакций – 2 балла каждое, всего до 10 баллов (принимаются также ионные уравнения)
2. Идея и описание: способ определения дихромата – до 4 баллов; способ определения сульфата – до 6 баллов (всего до 10 баллов)
3. Уравнение для определения дихромата – до 4 баллов, для определения сульфата – до 6 баллов (всего до 10 баллов)

Итого – до 30 баллов.