

Время выполнения заданий – 240 минут

Максимальное количество баллов – 100.

**Напоминание: вычисления в расчетных задачах необходимо вести с точностью приведенных в условии значений**

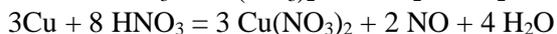
**Демонстрационный вариант**

**10-1.** При растворении медной пластинки в избытке раствора азотной кислоты масса раствора после окончания реакции (и удаления всех газообразных продуктов) оказалась равной массе исходного раствора. Рассчитайте состав полученных газообразных продуктов (в процентах по массе).

**Решение:**

Можно легко обнаружить, что при растворении меди в азотной кислоте с образованием либо NO, либо NO<sub>2</sub> указанное условие не выполняется.

Условие выполняется, если азотная кислота восстанавливается частично до NO и частично до NO<sub>2</sub>, т.е. две реакции идут параллельно



2) Пусть  $x$  моль Cu взаимодействует по первому уравнению, а  $y$  по второму.

Тогда масса меди (увеличение массы раствора) равно  $64(x + y)$  г;

Масса выделившихся газов (уменьшение массы раствора) составит:

$$46(2x) + 30(2/3y) = 92x + 20y$$

По условию масса раствора не изменилась:  $64(x + y) = 92x + 20y$ , отсюда:

$$28x = 44y, x = 1,57y.$$

3) Пусть (например)  $y = 1$ . Тогда в газовой смеси содержится  $2/3$  моль NO и  $3,14$  моль NO<sub>2</sub>

4) По массе: 20 г NO и 144,44 г NO<sub>2</sub>

5) Смесь содержит: 87,84% NO<sub>2</sub> и 12,16% NO по массе

**10-2.** Водный раствор соединения, содержащего элемент X и водород, разъедает стекло, а в присутствии кислорода – серебро и золото. Сам элемент в виде простого вещества легко реагирует с водородом и галогенами. В реакции с кислородом в зависимости от условий образуется ряд веществ – от X<sub>2</sub>O<sub>2</sub> до XO<sub>2</sub>, а в присутствии озона - и XO<sub>3</sub>. Этот ряд соединений с кислородом при растворении в воде неизменно образует то самое соединение, которое (см. выше) разъедает стекло, растворяет серебро и золото.

При сгорании на воздухе 500 мг X получено 620,3 мг оранжево-желтого продукта. Продукт полностью растворили в теплой воде так, что образовалось 250,0 см<sup>3</sup> раствора. На титрование 25,0 см<sup>3</sup> этого раствора требуется 18,79 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты с концентрацией 0,01 моль/дм<sup>3</sup>.

1) Определите неизвестный металл и оранжево-желтый продукт, полученный при сгорании.

2) Напишите уравнения всех упомянутых реакций.

**Решение:**

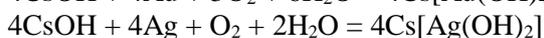
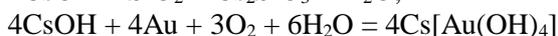
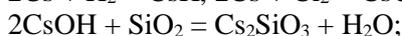
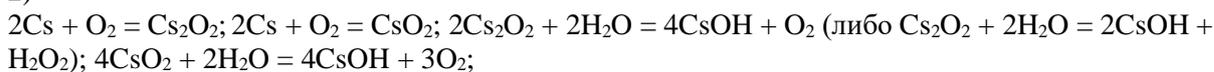
1) Описанные свойства могут указывать на цезий. Проверим данное предположение расчетом. На титрование затрачено  $18,79 \cdot 10^{-5}$  моль серной кислоты. Так как титровали одну десятую общего количества полученного раствора, то на весь раствор ушло бы  $18,79 \cdot 10^{-4}$  моль серной кислоты. Считая, что в растворе гидроксид одновалентного металла, получаем, что этого гидроксида –  $37,58 \cdot 10^{-4}$  моль.

Так как гидроксид получен из 0,5 г металла, легко определить, что атомная масса металла — 133, то есть это действительно цезий.

Определим оранжево-желтый продукт окисления:

На 0,5 г цезия он содержит 0,1203 г кислорода. Тогда на 133 г (1 моль) цезия в этом продукте приходится 32 г кислорода, его формула  $\text{CsO}_2$ .

2)



**10-3.** Йодометрическое определение меди основано на реакции восстановления двухвалентной меди йодидом калия до одновалентной (реакция 1). Выделившийся при этом йод титруют раствором тиосульфата натрия (реакция 2). Для проведения анализа руды указанным методом ее необходимо перевести в раствор. Для этого навеску руды растворяют при нагревании в соляной кислоте с добавлением азотной кислоты. Как правило, одновременно с медью в руде присутствует железо. Если пробу разлагают азотной кислотой, то железо переходит в исследуемый раствор (реакция 3) и мешает йодометрическому определению меди, так как тоже взаимодействует с йодидом калия (реакция 4). Чтобы сделать возможным йодометрическое определение меди в присутствии железа, к анализируемому раствору добавляют фторид калия или аммония, который связывает железо в комплексный ион, не реагирующий с йодидом калия (реакция 5).

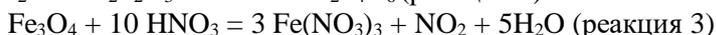
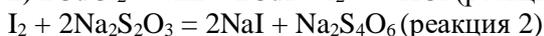
1) Напишите уравнения реакций 1–5 (в реакции 3 в качестве исходного вещества используйте  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

2) Согласно окислительно-восстановительным свойствам ионов, реакция (1) должна протекать справа налево — как окисление меди(I) до меди(II). Однако этого не происходит, реакция полностью идет слева направо. Как это можно объяснить?

3) При проведении реакции исследуемой руды с йодидом калия в растворе следует избегать длительного контакта раствора с кислородом воздуха. Почему? Обоснуйте свой ответ.

4) Образец руды массой 10,0 г перевели в солянокислый раствор объемом 250,0 см<sup>3</sup>, отобрали 25,0 см<sup>3</sup> этого раствора, и прибавили к нему 10 см<sup>3</sup> раствора йодида калия с концентрацией 0,5 моль/дм<sup>3</sup>. Колбу поместили в темное место до окончания реакции, а затем добавили несколько капель крахмала и провели титрование раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с концентрацией 0,05 моль/дм<sup>3</sup>. На титрование израсходовано 2,5 см<sup>3</sup> раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Определите массовую долю меди (в расчете на Cu) в руде.

### Решение



2)  $\text{CuI}$  выпадает в осадок, поэтому равновесие реакции 1 сдвигается вправо и обратной реакции не происходит.

3) кислород окисляет йодид в кислой среде, получается дополнительный йод, он тоже вступает в реакцию с тиосульфатом натрия, в результате метод дает завышенные результаты (содержание меди, полученное данным методом, может оказаться выше, чем реальное).

4) Йодид калия взят в избытке и для расчета не используется. На титрование израсходовано 0,000125 моль  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Так как аликвота составила 0,1 от всего раствора (25 мл от 250 мл), то на весь раствор потребовалось бы 0,00125 моль тиосульфата натрия. Из двух первых уравнений реакций (реакции 1 и 2) видно, что количество моль меди равно количеству моль тиосульфата. Умножение на 64 дает 0,08 г, или (от навески в 10 г) 0,8%.

**10-4.** При получении ацетилен пироллизом метана в реактор поступает чистый метан, а выходит из него газовая смесь, которую разделяют на продукты (ацетилен и водород) и непрореагировавший метан (метан повторно направляют в реактор). Анализ газовой смеси на выходе из реактора (до разделения) показал, что ее плотность по водороду равна 6,0. Определите: 1) степень превращения метана (какая часть метана вступила в реакцию) за один проход через реактор (в %) 2) количественный состав смеси на выходе из реактора (в % по объему).

**Решение:**



1) Рассмотрим превращение 1 моля метана

Пусть  $x$  моль вступило в реакцию ( $x < 1$ )

	до реакции	после реакции
$\text{CH}_4$	1	$1 - x$
$\text{C}_2\text{H}_2$	0	$0,5x$
$\text{H}_2$	0	$1,5x$
всего	1	$x + 1$

Средняя молекулярная масса конечной смеси 12.

$$16 \frac{1-x}{1+x} + 26 \frac{0,5x}{1+x} + 2 \frac{1,5x}{1+x} = 12$$

Отсюда

$$16(1-x) + 26 \cdot 0,5x + 2 \cdot 1,5x = 12(1+x),$$

$$12x = 4, x = 1/3 (0,33)$$

Конверсия метана  $1/3 (0,33)$ .

Состав смеси

Состав по молям эквивалентен составу по объему.

метан  $(1-x)/(1+x) = (1-0,33)/(1+0,33) = 0,5 = 50\%$

ацетилен  $0,5x/(1+x) = 0,125 = 12,5\%$

водород  $1,5x/(1+x) = 0,375 = 37,5\%$

**10-5.** Углеводород А, имеющий брутто-формулу  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ , можно получить из бензола в шесть стадий. Реагенты, которые при этом используются, приведены ниже, но порядок стадий изменен: (а)  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ ,  $\text{O}_2$ ; (б)  $\text{KOH}$ , нагревание; (в)  $\text{H}_2$ ,  $\text{Ni}$  катализатор; (г)  $\text{CH}_3\text{COCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ; (д)  $\text{Br}_2$ ; (е)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нагревание. Известно, что вещество, которое получается на предпоследней (пятой) стадии, имеет брутто-формулу  $\text{C}_8\text{H}_6$ .

1) Определите вещество А (изобразите его структурную формулу)

2) Расставьте стадии синтеза в правильном порядке.

3) Изобразите структурные формулы веществ, которые получают на каждой стадии.

Приведите структурные формулы всех органических продуктов.

**Решение:**

Как правило, в процессе цепочки превращений бензольное кольцо не разрушается, поэтому предпоследний продукт  $\text{C}_8\text{H}_6$  – это фенилацетилен. Таким образом, необходимо расставить реагенты так, чтобы получить фенилацетилен из бензола.

Порядок стадий будет следующим:

1) (г)  $\text{CH}_3\text{COCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$

2) (в)  $\text{H}_2$ ,  $\text{Ni}$  катализатор

3) (е)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нагревание

4) (д)  $\text{Br}_2$

5) (б) КОН, нагревание

Последнее превращение в этой цепочке – реакция Глайзера – окислительное сдвигание алкинов, при этом получается конечный продукт — 1,4-дифетилбутадиин-1,3

**10-6.** Бинарное соединение А (состоящее из элементов Х и Y) — полупроводник, используемый в качестве абразива — получают сплавлением распространенного в природе вещества Б и простого вещества Y при высокой температуре (реакция 1). Помимо целевого продукта А, в реакции 1 образуется летучее бинарное соединение В, содержащее 57,14% кислорода по массе. В ходе синтеза протекает побочная реакция 2 с образованием бинарного соединения Г, содержащего 63,64% элемента Х по массе. Далее вещество Г также вступает в реакцию с Y, образуя А и В (реакция 3). Однако частично оно может улетучиваться из зоны реакции, что приводит к потере элемента Х и загрязнению продукта А непрореагировавшим веществом Y.

1) Определите вещества А, Б, В и Г и элементы Х и Y. Ответ подтвердите расчетом

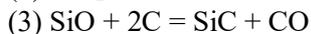
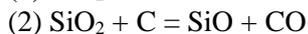
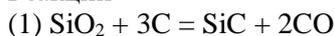
2) Напишите уравнения реакций 1–3

3) В реакцию ввели 5,0 г вещества Б и эквивалентное количество простого вещества Y (в соответствии с реакцией 1). В результате получено 2,80 г твердого продукта, представляющего собой смесь А и Y. Рассчитайте массу вещества Г, которая улетучилась из зоны реакции и потери элемента Х (в % от введенного количества).

**Решение:**

А = SiC, Б = SiO<sub>2</sub>, Y = C, X = Si, В = CO, Г = SiO

Реакции

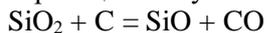


3) Реакции 2 + 3 в сумме дают реакцию 1, поэтому можно рассматривать только реакцию 1 как основную (получение продукта) и реакцию 2 как побочную (SiO улетучивается)

Взято 5 г SiO<sub>2</sub> и 3 г C (по стехиометрии)



В реакцию вступило x г SiO<sub>2</sub> и 0,6 x г C. Получено 40/60 x г SiC = 0,67x



В реакцию вступило y г SiO<sub>2</sub> и 0,2 y г C. Получено 44/60 y г SiO = 0,73y

Твердый продукт содержит SiC и углерод, который не вступил ни в одну реакцию.

$$0,67x + 3 - (0,6x + 0,2y) = 2,8$$

$$0,67x + 3 - 0,6x - 0,2y = 2,8$$

$$0,67x + 3 - 0,6x - 0,2(5 - x) = 2,8$$

$$0,67x + 3 - 0,6x - 1 + 0,2x = 2,8$$

$$0,67x - 0,6x + 0,2x = 2,8 - 3 + 1$$

$$0,27x = 0,8$$

$$x = 2,96$$

Искомая масса SiO = 0,73 (5 - x) = 0,73 (5 - 2,96) = 1,489 ≈ 1,5 г

Потери около 41,3%