



Многопрофильная
олимпиада РТУ МИРЭА
Заключительный этап
Химия 10 класс

Задание 1.

При полном окислении (сжигании) 5.19 г. редкого минерала абелсонита (не содержащего кислород) была получена смесь газов, состоящая из 79.90% (масс.) CO_2 , 3.28% N_2 и 16.86% H_2O , а также 0.75 г. твёрдого чёрного остатка, при растворении которого в соляной кислоте получается раствор зелёного цвета. При добавлении к этому раствору избытка гидрата аммиака образуется синий раствор, дающий розовый осадок с реактивом Чугаева.

Рассчитайте:

- среднюю молярную массу смеси газов и плотность этой смеси по воздуху;
- объём смеси газов при 25 °С;
- химический состав минерала.

К какому классу веществ может относиться, по вашему мнению, данный минерал? Напишите уравнения реакций всех описанных превращений.

Решение

$$n(\text{CO}_2):n(\text{N}_2):n(\text{H}_2\text{O}) = w(\text{CO}_2)/M_r(\text{CO}_2) : w(\text{N}_2)/M_r(\text{N}_2) : w(\text{H}_2\text{O})/M_r(\text{H}_2\text{O}) \\ = 79.9/44 : 3.28/28 : 16.86/18 = 1.8159 : 0.1171 : 0.9367$$

Мольные доли газов в смеси:

$$x(\text{CO}_2) = 1,8159 / (1,8159 + 0.1171 + 0.9367) = 0.633$$

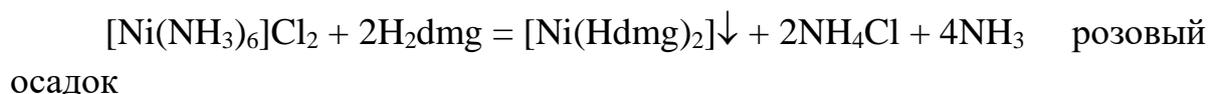
$$x(\text{N}_2) = 0.1171 / (1,8159 + 0.1171 + 0.9367) = 0.041$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = 0.0416 / (1,8159 + 0.1171 + 0.9367) = 0.326$$

Средняя молярная масса смеси:

$$M = x(\text{CO}_2) \cdot M(\text{CO}_2) + x(\text{N}_2) \cdot M(\text{N}_2) + x(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = \\ = 0.633 \cdot 44 + 0.041 \cdot 28 + 0.326 \cdot 18 = 34.87 \text{ г/моль.}$$

Реактив Чугаева – диметилглиоксим (H_2dmg) – качественный реактив на никель, таким образом, чёрный остаток, растворяющийся в кислотах – оксид никеля(II):



$$n(\text{Ni}) = n(\text{NiO}) = 0.75:75 = 0.01 \text{ моль}$$

$$m(\text{Ni}) = 0.01 \cdot 59 = 0.59 \text{ г}$$

Рассчитаем состав минерала:

$$M(C_xH_yN_z) = m(\text{минерала}) - m(\text{остатка}) = 5.19 - 0.59 = 4.60 \text{ г.}$$

$$x:y:z = n(\text{CO}_2) : 2n(\text{H}_2\text{O}) : 2n(\text{N}_2) = 1.8159 : 0.9367 \cdot 2 : 0.1171 \cdot 2 = \\ = 1.8159 : 1.8734 : 0.2342 :$$

Разделим на наименьшее число:

$$x:y:z = 7.75 : 8.00 : 1$$

Для получения целочисленных значений домножим на 4:

$$x:y:z = 31 : 32 : 4$$

Таким образом, состав органической части минерала $C_{31}H_{32}N_4$.

Молярная масса $C_{31}H_{32}N_4$ равна 460 г/моль.

$$M(C_{31}H_{32}N_4) = m(\text{минерала}) - m(\text{остатка}) = 5.19 - 0.75 \cdot 59/75 = 5.19 - 0.59 \\ = 4.60 \text{ г.}$$

$$n(C_{31}H_{32}N_4) = m/M = 4.60/460 = 0.01 \text{ моль.}$$

Так как количество никеля тоже равно 0.01 моль, то соотношение Ni и $C_{31}H_{32}N_4$ в минерале составляет 1:1. Таким образом, формула минерала Ni $C_{31}H_{32}N_4$.

Очевидно, данный минерал относится к классу комплексных соединений, вероятнее всего это комплекс никеля с производным порфирина (так как 4 атома азота в составе молекулы).

Уравнение сгорания абелсонита:



Количество газов при 25 °С (вода при этой температуре жидкая):

$$n = n(\text{CO}_2) + n(\text{N}_2) = 31 \cdot 0.01 + 2 \cdot 0.01 = 0.33 \text{ моль}$$

Объем смеси газов при 25 °С:

$$V = nRT/p = 0.33 \cdot 8.31 \cdot 298.15/100000 = 8.18 \text{ л.}$$

Задание 2.

При сжигании 100 г смеси пентана, метанола и этанола выделилось 144.704 л (н.у.) газа и 144.576 мл воды. При взаимодействии такого же количества смеси с избытком натрия выделилось 4.48 л газа. Рассчитайте массовые доли веществ в исходной смеси. Какую массу сложных эфиров можно получить при взаимодействии исходной смеси с бензойной кислотой,

если выход каждого из эфиров составляет 80%? Рассчитайте количество теплоты, выделившееся при сжигании исходной смеси, если теплоты образования метанола и этанола равны 239.2 и 277.6 кДж/моль соответственно, теплота сгорания пентана составляет 3487 кДж/моль, а теплоты образования углекислого газа и воды равны 393.5 и 285.8 кДж/моль соответственно. Запишите уравнения всех упомянутых реакций.

Решение

Реакции сгорания пентана, метанола и этанола:



Обозначим количества метанола, этанола и пентана в исходной смеси за x , y и z соответственно.

Согласно уравнениям реакций 1-3 при сжигании смеси образуется

$$V(\text{CO}_2) = (5z + x + 2y) \cdot 22,4 = 144,704 \text{ л}$$

углекислого газа. Отсюда

$$5z + x + 2y = 6,46 \quad \text{уравнение 1}$$

Количество выделившейся воды:

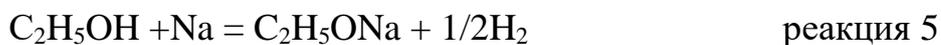
$$n(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O})/M(\text{H}_2\text{O}) = V(\text{H}_2\text{O}) \cdot \rho(\text{H}_2\text{O})/M(\text{H}_2\text{O}) = 144,576 \cdot 1/18 = 8,032 \text{ моль}$$

Согласно уравнениям реакций 1-3:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 7n(\text{C}_6\text{H}_6) + 2n(\text{CH}_3\text{OH}) + 3n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 8,032$$

$$6z + 2x + 3y = 8,032 \quad \text{уравнение 2}$$

Реакции взаимодействия спиртов с натрием:



Объём выделяющегося водорода равен:

$$V(\text{H}_2) = [1/2n(\text{CH}_3\text{OH}) + 1/2n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})] \cdot 22,4.$$

Отсюда

$$0,5x + 0,5y = 0,2$$

$$x + y = 0,4 \quad \text{уравнение 3}$$

Решая систему уравнений 1-3, получаем:

$$x = y = 0,2 \text{ моль}, z = 1,172 \text{ моль}.$$

Массы спиртов в исходной смеси:

$$m(\text{CH}_3\text{OH}) = n \cdot M = 0.2 \cdot 32 = 6,4 \text{ г}$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0.2 \cdot 46 = 9,2 \text{ г.}$$

Массовые доли веществ в исходной смеси:

$$w(\text{CH}_3\text{OH}) = 6,4/100 = 6,4\%$$

$$w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 9,2/100 = 9,2\%$$

$$w(\text{C}_5\text{H}_{12}) = 100 - 6,4 - 9,2 = 84,4\%$$

Реакции получения эфиров:



$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3) = n(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.2 \text{ моль}$$

$$m_{\text{теор}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3) = n \cdot M = 0.2 \cdot 136 = 27.2 \text{ г}$$

$$m_{\text{практ}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3) = m_{\text{теор}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3) \cdot \eta = 27.2 \cdot 0,8 = 21.76 \text{ г.}$$

Аналогично,

$$m_{\text{практ}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5) = n \cdot M \cdot \eta = 0.2 \cdot 150 \cdot 0.8 = 24.00 \text{ г.}$$

Суммарная масса эфиров:

$$m(\text{эфиров}) = 21.76 + 24 = 45,76 \text{ г.}$$

Теплота, выделяющаяся при сгорании гексана:

$$Q(\text{C}_5\text{H}_{12}) = Q_{\text{сгор}} \cdot n(\text{C}_5\text{H}_{12}) = 3487 \cdot 1.172 = 4086.76 \text{ кДж}$$

Теплота, выделяющаяся при сгорании метанола:

$$Q(\text{CH}_3\text{OH}) = Q_{\text{сгор}} \cdot n(\text{CH}_3\text{OH}) = n(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot [Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) + 2Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) - Q_{\text{обр}}(\text{CH}_3\text{OH})] = 0.2 \cdot (393.5 + 2 \cdot 285.8 - 239.2) = 0.2 \cdot 725,9 = 145.18 \text{ кДж}$$

Теплота, выделяющаяся при сгорании этанола:

$$Q(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = Q_{\text{сгор}} \cdot n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot [2Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) + 3Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) - Q_{\text{обр}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})] = 0.2 \cdot (2 \cdot 393.5 + 3 \cdot 285.8 - 277.6) = 0.2 \cdot 1366.8 = 273.36 \text{ кДж}$$

Теплота сгорания смеси:

$$Q = Q(\text{C}_5\text{H}_{12}) + Q(\text{CH}_3\text{OH}) + Q(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 4086.76 + 145.18 + 273.36 = 4505.3 \text{ кДж}$$

Задание 3.

При взаимодействии двух кислот АВ и ХВ образуются два простых вещества Х и А, а также соль ХА. Кислоту АВ можно получить из ХА в три стадии:



Многопрофильная
олимпиада РТУ МИРЭА
Заключительный этап
Химия 10 класс

1) взаимодействие X с раствором NaOH с образованием соединения GX;
2) окисление XA веществом GX в щелочной среде с образованием вещества Г;

3) взаимодействие Г с NaNO_2 в кислотной среде.

Соль XA можно получить из простых веществ X и A также в три стадии:

1) реакция X с простым веществом B с образованием кислоты XB;
2) реакция A с B с образованием соединения, дающего с водой основание ГА;

3) реакция XB с веществом из стадии 2 или основанием ГА.

Определите и назовите вещества A, B, X, AB, XB, XA, Г, ГА, GX, если известно, что содержание элемента B в AB и XB составляет 2.326 и 2.74% по массе соответственно.

Чем опасна кислота AB и её соли? Что получится при взаимодействии натриевой соли кислоты AB с нитратом свинца? Для чего используется продукт данной реакции?

Где применяется вещество Г и его производные?

Кто и когда (с точностью до трети века) открыл вещества A, B и X?

Решение

Так как массовые доли B в кислотах AB и XB малы, можно предположить, что B – это водород. Тогда можно найти состав AB и XB.

Запишем формулу AB как H_xAn . Найдём молярную массу аниона An:

$$w(\text{H}) = x/(x+M(\text{An})) = 0.02326$$

Отсюда получаем:

$$0.9767x = 0.02326M(\text{An})$$

$$M(\text{An}) = 42x$$

При $x = 1$ $M(\text{An}) = 42$. Этой молярной массе соответствует азид-ион N_3^- .

Таким образом, кислота AB – азидоводород HN_3 .

Аналогично получаем, что XB – хлороводород HCl .



A – азот N_2 , X – хлор Cl_2 , соль XA – хлорид аммония NH_4Cl .

Синтез AB:





Многопрофильная
олимпиада РТУ МИРЭА
Заключительный этап
Химия 10 класс

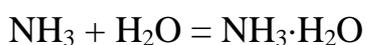
ГХ – гипохлорит натрия NaClO



Г – гидразин N_2H_4



Синтез ХА:

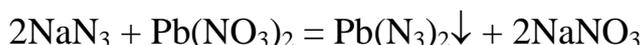


ГА – гидрат аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



Азидоводород и его соли взрывоопасны (многие взрываются при ударе) и крайне токсичны. Механизм токсического действия аналогичен действию цианидов.

При взаимодействии азидата натрия с нитратом свинца образуется азид свинца:



Азид свинца применяется как детонатор в капсюлях патронов. При ударе азид свинца взрывается, детонируя пороховой заряд.

Гидразин используется в качестве ракетного топлива.

Азот открыл английский химик Даниэль Резерфорд (1772 г), хлор – великий шведский химик Карл Шееле (1774 г), водород – Генри Кавендиш (1766 г).

Задание 4.

Соединение А – ядовитое взрывчатое вещество, находящее применение в аналитической химии, производстве взрывчатых веществ, красителей, а также как антисептическое средство.

При осторожном сжигании 22.9 г вещества А получена смесь газов, занимающая при температуре 300 °С и давлении 100 кПа объём, равный 42.855 л. При охлаждении смеси газов до температуры 25°С объём газа



Многопрофильная
олимпиада РТУ МИРЭА
Заключительный этап
Химия 10 класс

уменьшился до 18.573 л. При пропускании оставшегося газа через избыток раствора гидроксида натрия газ поглотился не полностью, а масса раствора увеличилась на 26.4 г.

Установите состав соединения А и назовите его, учитывая, что молекула А имеет симметричное строение. Напишите уравнение реакции горения А. За счёт чего соединение А является достаточно сильной кислотой ($pK_a=0.25$)?

Предложите способ синтеза данного соединения из метана и любых неорганических соединений. Запишите уравнения соответствующих реакций и укажите условия их протекания, назовите получающиеся соединения.

Решение

Щёлочью поглощается углекислый газ:



Следовательно, масса поглощённого углекислого газа равна 26,4 г.

Количество углекислого газа:

$$n = m/M = 26,4/44 = 0.6 \text{ моль}$$

При охлаждении газа с 300 до 25 °С объём газа уменьшается за счёт конденсации паров воды.

Количество газа при 300 °С:

$$n = pV/RT = 100\,000 * 0.042855 / (8.31 * 573.15) = 0.9 \text{ моль}$$

Количество газа при 298К:

$$n = pV/RT = 100\,000 * 0.018573 / (8,31 * 298.15) = 0.75 \text{ моль}$$

Таким образом, количество образовавшейся воды равно:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0.9 - 0.75 = 0.15 \text{ моль}$$

Газ, не поглотившийся щёлочью – азот.

$$n(\text{N}_2) = 0.9 - 0.6 - 0.15 = 0.15 \text{ моль}$$

Масса элементов в соединении А:

$$m(\text{C}) = n(\text{CO}_2) * A_r(\text{C}) = 0.6 * 12 = 7.2 \text{ г.}$$

$$m(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}) * A_r(\text{H}) = 0.15 * 2 * 1 = 0.3 \text{ г}$$

$$m(\text{N}) = 2n(\text{N}_2) * A_r(\text{N}) = 2 * 0.15 * 14 = 4.2 \text{ г.}$$

Суммарная масса элементов:

$$m = 7,2 + 0,3 + 4,2 = 11.7 \text{ г.}$$

Это меньше массы исходной навески А, следовательно в состав А входит ещё и кислород.

$$m(\text{O}) = 22.9 - 11.7 = 11.2$$

$$n(\text{O}) = m/A_r(\text{O}) = 11,2/16 = 0,7 \text{ моль}$$

$$\text{C:H:N:O} = 0,6 : 0,3 : 0,3 : 0,7$$

Таким образом, формула соединения А – $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$.

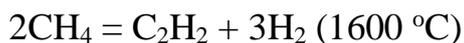
Это 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота).

Уравнение сгорания тринитрофенола:



Тринитрофенол является достаточно сильной кислотой (в миллиард раз более сильной, чем фенол) за счёт гидроксильной группы, протон которой очень подвижен из-за отрицательного мезомерного эффекта со стороны нитрогрупп.

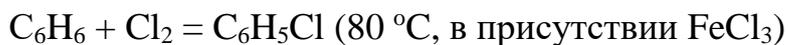
Возможный метод синтеза:



ацетилен



бензол



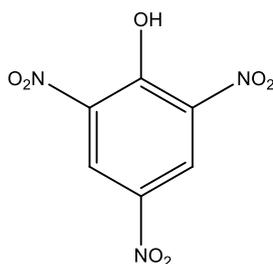
хлорбензол



фенолят натрия

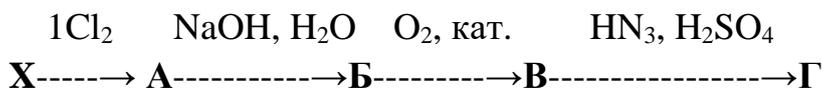


фенол



Задание 5.

Массовая доля углерода в углеводороде А составляет 85,714, а при сжигании 0,1 моль А выделяется 13,44 л CO_2 . Положение всех атомов углерода в молекуле одинаковое. Осуществите цепочку превращений углеводорода Х, если известно, что соединение Г широко применяется для получения синтетических волокон и пластмасс.



Определите соединения А-Г и назовите их.

Рассчитайте массу X, необходимую для синтеза 1 тонны Г, если выход конечного продукта составляет 70% от теоретического.

Решение

Рассчитаем состав углеводорода C_xH_y :

$$w(\text{C}) = 12x / (12x + y) = 0.85714$$

Отсюда получаем:

$$1.7143x = 0.85714y$$

Простейшая формула углеводорода – CH_2 .

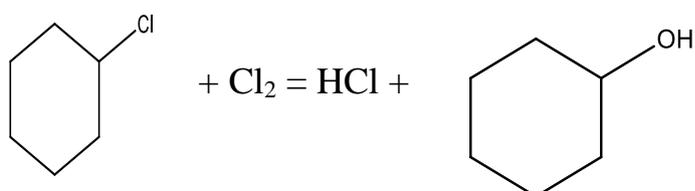
Найдём его молярную массу:

$$n(\text{CO}_2) = 13.44 / 22.4 = 0.6 \text{ моль.}$$

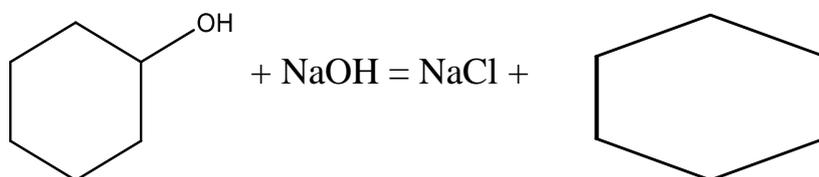
$$N(\text{C}) = n(\text{CO}_2) / n(\text{C}_x\text{H}_{2x}) = 0.6 / 0.1 = 6.$$

Таким образом, формула углеводорода – C_6H_{12} .

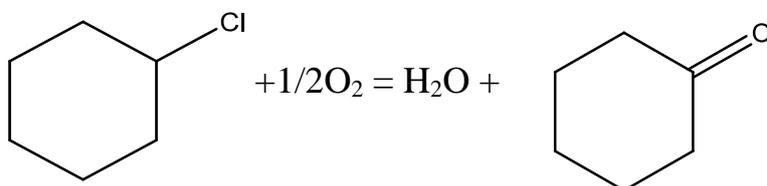
Так как положение всех атомов углерода в углеводороде одинаковое, следовательно, это циклогексан.



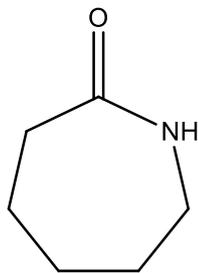
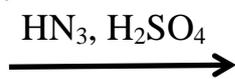
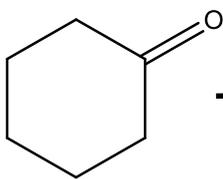
А – циклогексилхлорид



Б - циклогексанол

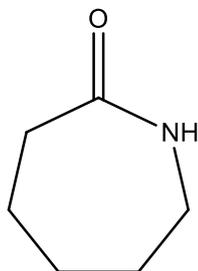


В - циклогексанон



Г – капролактam.

Расчёт массы будем вести по схеме:



$$84 \text{ т X} - 113 \text{ т Г}$$

$$1 \text{ т} - y$$

$$m_{\text{теор}}(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 1 * 113 / 84 = 1.345 \text{ т}$$

$$m_{\text{практ}}(\text{C}_6\text{H}_{12}) = m_{\text{теор}}(\text{C}_6\text{H}_{12}) / \eta = 1.345 / 0,7 = 1.92 \text{ т.}$$