

Решения

Задание 1

Полиметаллическая руда, найденная в Джеккаганском месторождении, содержит сульфиды меди (II), железа (II) и цинка, а также пустую породу в виде силикатов.

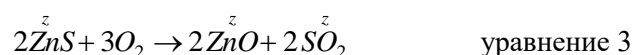
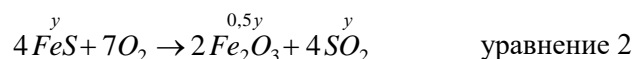
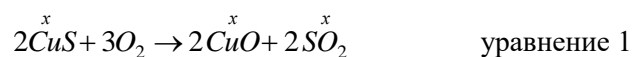
Образец руды массой 100 г сожгли в токе кислорода. При этом образовался твердый остаток и выделился сернистый газ объемом 22,4 л (н.у.). Общий тепловой эффект процесса сгорания составил 354,15 кДж.

Известно, что при сгорании 1 моль CuS выделяется 406 кДж, 1 моль FeS – 608 кДж, 1 моль ZnS – 221,5 кДж. По сравнению с исходной массой образца, масса твердого остатка после сгорания уменьшилась на 14,4 г.

Определите процентное содержание (массовые доли) всех сульфидов и примеси, входящих в состав образца.

Молярную массу меди принять 64 г/моль, цинка – 65 г/моль, железа – 56 г/моль.

Решение



Обозначим количества входящих в состав руды сульфидов через x , y и z .

Общее количество сернистого газа, выделившегося при сгорании:

$$\nu(SO_2) = \frac{V(SO_2)}{V_m} = 1 \text{ моль}$$

Составляем первое уравнение системы:

$$x + y + z = 1$$

Выражая через переменные тепловые эффекты сгорания каждого из сульфидов, получаем выражение для общего теплового эффекта процесса и второе уравнение системы:

$$406x + 608y + 221,5z = 354,15$$

Уменьшение массы твердого остатка произошло вследствие того, что более тяжелая сера была замещена более легким кислородом в составе твердого остатка, тогда:

$$32(x + y + z) - 16(x + 1,5y + z) = 14,4$$

Решаем систему из трех уравнений и получаем $x = 0,3$; $y = 0,2$; $z = 0,5$.

Находим массы и массовые доли каждого из сульфидов и пустой породы в образце:

$$m(CuS) = 0,3 \cdot 96 = 28,8 \text{ г}; \quad \omega(CuS) = 28,8\%$$

$$m(FeS) = 0,2 \cdot 88 = 17,6 \text{ г}; \quad \omega(FeS) = 17,6\%$$

$$m(ZnS) = 0,5 \cdot 97 = 48,5 \text{ г}; \quad \omega(ZnS) = 48,5\%$$

$$m(\text{пуст.породы}) = 100 - 28,8 - 17,6 - 48,5 = 5,1 \text{ г}; \quad \omega(\text{пуст.породы}) = 5,1\%$$

Система оценивания:

- | | |
|---|-----------|
| 1. За каждое уравнение сгорания по 1 баллу | 3 балла |
| 2. За составление каждого из уравнений системы (по 1,5 балла) | 4,5 балла |
| 3. Решение системы уравнений | 1,5 балла |
| 4. Расчет масс и массовых долей входящих в состав образца веществ | 1 балл |

Всего 10 баллов

Задание 2

В лаборатории после проведения серии анализов остались растворы трех нитратов – железа (II), марганца (II) и цинка.

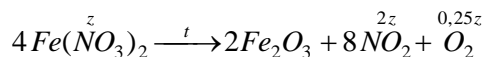
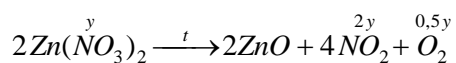
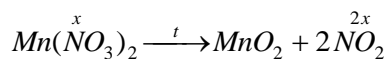
Два из трех растворов слили в одну склянку, осторожно выпарили и твердый остаток прокалили до прекращения изменения массы. С раствором третьей соли проделали то же самое.

Объемы газов, образовавшихся при разложении смеси солей и при разложении отдельной соли, оказались равны. Плотность смеси газов, образовавшихся при разложении смеси солей, оказалась равна плотности смеси газов, образовавшихся при разложении отдельной соли.

Определите, как соотносятся между собой объемы исходных растворов трех солей, если исходные молярные концентрации солей в растворах были одинаковые.

Все манипуляции с выпариванием растворов проводились в атмосфере азота.

Решение



$$M = 46 \frac{z}{\text{моль}}$$

$$\bar{M} = \frac{92y + 16y}{2,5y} = 43,2 \frac{z}{\text{моль}}$$

$$\bar{M} = \frac{92z + 8z}{2,25z} = 44,44 \frac{z}{\text{моль}}$$

Уже из условия задачи понятно, что отдельной солью не может быть нитрат марганца, так как в его случае выделяется не смесь газов, а только диоксид азота. Значит, нитрат марганца входит в состав смеси солей.

А также в условии сказано, что относительные плотности выделившихся газов – при разложении смеси и отдельной соли – равны, а это может быть только в том случае, когда средняя молярная масса газов, выделившихся при разложении отдельной соли находится в диапазоне между молярными массами газов, образовавшихся при разложении каждой из солей, входящих в состав смеси.

Таким образом, в состав смеси входят нитраты марганца и цинка, а нитрат железа (II) является отдельной солью.

Составляем уравнение для определения средней молярной массы смеси газов, полученной при прокаливании смеси солей:

$$\bar{M} = \frac{46x + 46y + 16y}{2x + 2,5y} = 44,44 \frac{z}{\text{моль}}$$

Упрощаем выражение и получаем $x = y$

Так как объемы газов, образовавшихся при разложении смеси солей и при разложении отдельной соли, равны, то равны и количества этих газов. Тогда

$$2x + 2,5y = 2,25z$$

Учитывая $x = y$, получаем $4,5x = 2,25z$ или $z = 2x$

Так как исходные молярные концентрации солей в растворах были одинаковые, значит, объем раствора нитрата железа (II) был в 2 раза больше, чем объем исходного раствора каждой из солей.

То есть $V(Zn(NO_3)_2) : V(Mn(NO_3)_2) : V(Fe(NO_3)_2) = 1 : 1 : 2$

Система оценивания:

- | | |
|---|-----------|
| 1. Составлены уравнения реакций (за разложение нитратов марганца и железа по 1 баллу, цинка – 0,5 балла) | 2,5 балла |
| 2. Сделан вывод, что нитрат марганца входит в смесь, а не является отдельной солью, определены нитрат, входящий в состав смеси, и нитрат, являющийся отдельной солью (по 0,5 балла за каждый пункт) | 1,5 балла |
| 3. Расчет молярных масс газа и смеси газов (по 0,5 балла) | 1,5 балла |
| 4. Составлено уравнение и определено соотношение $x:y$ | 2 балла |
| 5. Составлено уравнение и определено соотношение $x:z$ | 1,5 балла |
| 6. Расчет объемных соотношений растворов | 1 балл |

Всего 10 баллов

Задание 3

Безводную уксусную кислоту растворили в этиловом спирте и получили раствор объемом 1 л, плотностью 0,8 г/мл, массовая доля кислоты в котором составила 2,25%.

В раствор добавили каталитическое количество серной кислоты и нагрели до 40°C. В некоторый момент времени концентрация образовавшегося эфира стала равна 0,1М, а скорость прямой реакции в пять раз превышала скорость обратной.

Через некоторое время в системе при 40°C установилось равновесие. Тогда температуру подняли до 60°C. И когда при повышенной температуре тоже установилось равновесие, температурный коэффициент прямой реакции был равен трем, а обратной – 2,45.

Определите равновесные концентрации компонентов системы при 60°C, если известно, что скорость прямой реакции прямо пропорциональна концентрации уксусной кислоты и не зависит от концентрации

спирта, а скорость обратной реакции прямо пропорциональна произведению концентраций сложного эфира и воды.

Изменениями объема раствора пренебречь.

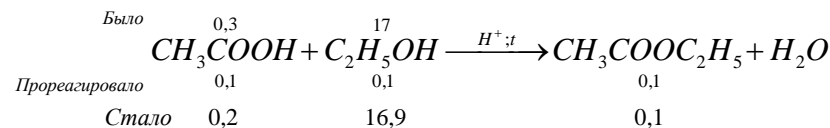
Решение

Масса приготовленного раствора равна 800 г.

Масса уксусной кислоты: $m(CH_3COOH) = 0,0225 \cdot 800 = 18g$

$\nu_{исх}(CH_3COOH) = 18 / 60 = 0,3 \text{ моль}$

$\nu_{исх}(C_2H_5OH) = \frac{800 - 18}{46} = 17 \text{ моль}$



Скорость реакции в определенный момент времени V_τ

$$\bar{V}_\tau = 5\bar{V}'_\tau$$

$$\bar{V}_\tau = \bar{k}_{40^0} \cdot C(CH_3COOH) = \bar{k}_{40^0} \cdot 0,2$$

$$\bar{V}'_\tau = \bar{k}_{40^0} \cdot C(CH_3COOC_2H_5) \cdot C(H_2O) = \bar{k}_{40^0} \cdot 0,1^2$$

$$\bar{k}_{40^0} \cdot 0,2 = 5\bar{k}_{40^0} \cdot 0,1^2$$

$$\bar{k}_{40^0} = 0,25\bar{k}_{40^0}$$

Пусть до достижения равновесия при 40°C образовалось еще x моль/л эфира, тогда равновесные концентрации компонентов будут:

$$[CH_3COOH]_{40^0} = 0,2 - x$$

$$[C_2H_5OH]_{40^0} = 16,9 - x$$

$$[CH_3COOC_2H_5]_{40^0} = 0,1 + x \quad [\text{моль/л}]$$

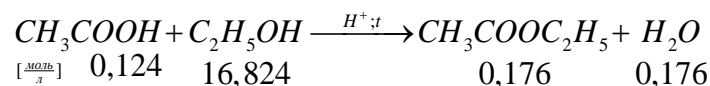
$$[H_2O]_{40^0} = 0,1 + x$$

Тогда если $\bar{V}_{40^0} = \bar{V}'_{40^0}$, то

$$0,25\bar{k}_{40^0} (0,2 - x) = \bar{k}_{40^0} (0,1 + x)(0,1 + x)$$

$$x = 0,076$$

И в равновесии при 40°C находится:



При нагревании до 60°C:

$$\frac{\bar{k}_{60^0}}{\bar{k}_{40^0}} = 3^{\frac{60-40}{10}} = 9 \quad \text{или} \quad \frac{\bar{k}_{60^0}}{0,25\bar{k}_{40^0}} = 9 \Rightarrow \bar{k}_{60^0} = 2,25\bar{k}_{40^0}$$

$$\frac{\bar{k}_{60^0}}{\bar{k}_{40^0}} = 2,45^{\frac{60-40}{10}} = 6 \Rightarrow \bar{k}_{60^0} = 6\bar{k}_{40^0}$$

В равновесии при 60°C $\bar{V}_{60^0} = \bar{V}'_{60^0}$ и еще образовалось y моль/л эфира, тогда равновесные концентрации компонентов будут:

$$[CH_3COOH]_{60^0} = 0,124 - y$$

$$[C_2H_5OH]_{60^0} = 16,824 - y$$

$$[CH_3COOC_2H_5]_{60^0} = 0,176 + y \quad [\text{моль/л}]$$

$$[H_2O]_{60^0} = 0,176 + y$$

Следовательно,

$$\bar{V}_{60^0} = \bar{k}_{60^0} (0,124 - y) = 2,25\bar{k}_{40^0} (0,124 - y)$$

$$\bar{V}_{60^{\circ}} = \bar{k}_{60^{\circ}} (0,176 + y)^2 = 6\bar{k}_{40^{\circ}} (0,176 + y)^2$$

$$\text{Учитывая } \bar{V}_{60^{\circ}} = \bar{V}_{60^{\circ}}$$

$$2,25\bar{k}_{40^{\circ}} (0,124 - y) = 6\bar{k}_{40^{\circ}} (0,176 + y)^2$$

$$y = 0,0208$$

И тогда равновесные концентрации компонентов системы при 60°C:

$$[CH_3COOH]_{60^{\circ}} = 0,124 - 0,0208 = 0,1032 \approx 0,103$$

$$[C_2H_5OH]_{60^{\circ}} = 16,824 - 0,0208 \approx 16,8$$

$$[CH_3COOC_2H_5]_{60^{\circ}} = 0,176 + 0,0208 = 0,1968 \approx 0,197 \quad [\text{моль/л}]$$

$$[H_2O]_{60^{\circ}} \approx 0,0197$$

Система оценивания:

- | | |
|---|---------|
| 1. Определение исходных количеств веществ в смеси | 1 балл |
| 2. Установление соотношения констант прямой и обратной реакции при 40°C | 3 балла |
| 3. Определение концентраций компонентов в равновесной системе при 40°C | 2 балла |
| 4. Установление соотношения констант прямой и обратной реакции при 60°C | 2 балла |
| 5. Определение концентраций компонентов в равновесной системе при 60°C | 2 балла |

Всего 10 баллов

Задание 4

Натриевую соль **А** массой 20,6 г, содержащую в своем составе неметалл **Б**, смешали с веществом **Г** массой 8,7 г, представляющем собой бурый мелкодисперсный порошок – оксид переходного металла. К полученной смеси при нагревании по каплям добавили раствор серной кислоты, масса самой кислоты в котором составляла 19,6 г. Полученное в результате взаимодействия жидкое простое неорганическое вещество **Д** отогнали.

3,2 г вещества **Д** смешали с 1,3 г цинковой пыли и нагрели в закрытом стеклянном сосуде, после чего образовалась соль **Е**. Соль **Е** смешали с органическим веществом **Ж** массой 8,72 г, молекулярная формула которого C_8H_{10} , полученную суспензию охладили и при интенсивном перемешивании в неё медленно добавили всё оставшееся вещество **Д**.

По окончании выделения газа в реакционную смесь добавили избыток воды, нижний органический слой отделили и перегнали. В качестве продукта реакции получили одно жидкое органическое вещество **З** с выходом 85%.

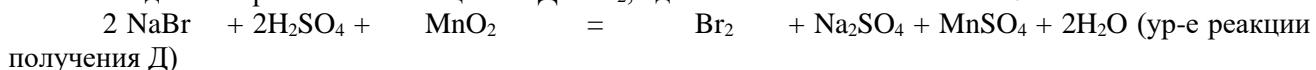
Известно, что при каталитическом окислении вещества **Ж** в промышленности получают твердое бесцветное вещество **И**, применяемое в качестве сополимера в синтезе полимера для пищевых пластиковых бутылок.

Задание

1. Напишите уравнения всех протекающих реакций. Определите массу полученного вещества **З**.
2. Напишите уравнение реакции взаимодействия на свету вещества **З** с двукратным молярным избытком хлора.
3. Напишите уравнение реакции взаимодействия вещества **И** с двукратным молярным избытком циклогексиламина при нагревании.
4. Напишите уравнение химической реакции, протекающей при нагревании вещества **З** в присутствии меди.

Решение.

Жидкое неорганическое вещество **Д** – Br_2 , один и тот же неметалл **Б** – Br .



(соль **А**) (вещество **Г**) (вещество **Д**)

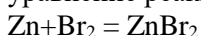
$$n NaBr = 20,6/103 = 0,2 \text{ моль}$$

$$n H_2SO_4 = 19,6/98 = 0,2 \text{ моль}$$

$$n MnO_2 = 8,7/87 = 0,1 \text{ моль}$$

$$n Br_2 = n MnO_2 = 0,1 \text{ моль}$$

уравнение реакции получения соли **Е**:



(соль **Е**)

Количество вещества полученного бромида цинка (вещество **Е**):

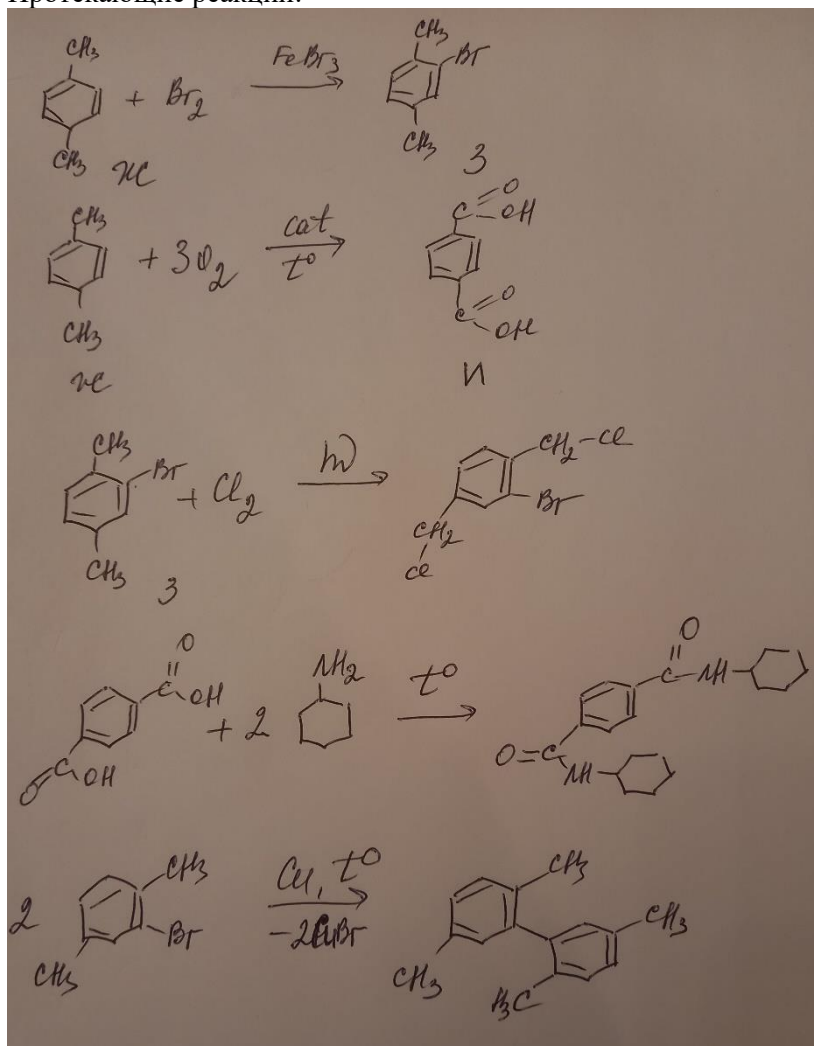
$n \text{ Zn} = 1,3/65 = 0,02$ моль, по уравнению реакции получатся такое же кол-во вещества бромида цинка. Реакции галогенирования ароматических соединений в присутствии кислот Льюиса требуют каталитических, а не эквимольных количеств кислоты Льюиса, поэтому количество полученного бромида цинка не имеет существенного значения (избытка или недостатка реагентов нет)

Брутто-формуле вещества Ж C_8H_{10} , подвергнутого бромированию в условиях электрофильного замещения соответствуют ксилолы. Если бы это был орто-ксилол, или мета-ксилол, то продуктов бромирования в ядро было бы два, поэтому это пара-ксилол, Поэтому вещество Ж это пара-ксилол. При бромировании пара-ксилола при катализе бромидом железа образуется один продукт: 2,5-диметиолбромбензол.

При окислении пара-ксилола кислородом воздуха при нагревании в присутствии катализатора получают терефталевую кислоту (вещество И), используемую как сополимер в синтезе полимеров для ПЭТ-бутылок.

Количество вещества брома, оставшегося после реакции с железом: $0,1 - 0,02 = 0,08$ моль
 n (п-ксилола): $8,72/106 = 0,08$ моль, то есть избытка или недостатка реагентов нет,
 соответственно масса вещества З, выход которого $85\% = 0,08 \text{ моль} \times 185 \text{ г*моль} \times 0,85 = 12,58 \text{ г}$
 (масса вещества З).

Протекающие реакции:



Критерии оценивания

- За написание уравнения получения вещества Д – 2,5 балла
- За написание уравнения реакции получения соли Е - 0,5 балла
- За написание реакции вещества Ж с веществом Д в присутствии соли Е – 2 балла
- За написание реакции получения вещества И – 1 балл
- За определение массы вещества З – 1 балл
- За написание реакции вещества З с хлором на свету – 1 балл
- За написание реакции вещества И с циклогексиламином – 1 балл
- За написание реакции, протекающей при нагревании вещества З в присутствии меди – 1 балл
- Итого 10 баллов

Задание 5

Органическое вещество **В**, представляющее собой бесцветную маслянистую жидкость с характерным запахом является крупнотоннажным промышленным продуктом. Один из удобных способов получения вещества **В** был разработан выдающимся русским химиком в 1842 г. Способ состоит в следующем: органическое вещество **Б** нагревают с неорганической аммонийной солью, в результате чего образуется вещество **В** и еще три неорганических вещества. Необходимое для синтеза вещество **Б** получают при экзотермическом взаимодействии органического вещества **А** со смесью двух неорганических кислот, одна из которых в реакции не расходуется.

Известно, что при сгорании в кислороде вещества **В** массой 18,6 г образуется 26,88 л (н.у.) углекислого газа, 12,6 г воды и 2,24 л бесцветного химически малоактивного газа, реагирующего при н.у. только с литием.

При взаимодействии вещества **В** с охлажденной до 0-5°C смесью нитрита натрия и соляной кислоты образуется неустойчивое при комнатной температуре вещество **Г**.

Задание

1. Напишите уравнения реакций получения веществ **Б, В, Г**.
2. Определите формулу вещества **В**, подтвердив ее расчетом.
3. Напишите уравнение реакции получения вещества **Б** из вещества **Г**.
4. Напишите уравнение реакции вещества **В** с трехкратным количественным избытком метилбромида в присутствии неорганического основания.
5. Приведите не менее двух качественных реакций на вещество **В**.
6. Приведите уравнение реакции взаимодействия вещества **Б** с уксусным ангидридом.
7. Напишите реакцию взаимодействия вещества **В** с избытком серной кислоты при нагревании в течении 5 ч при 180°C.

Решение

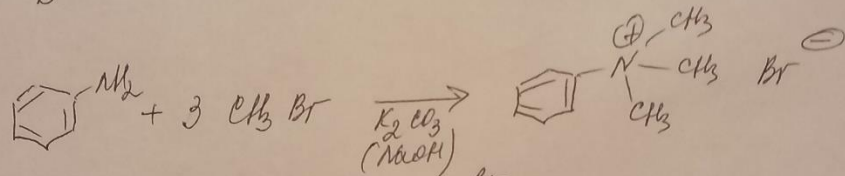
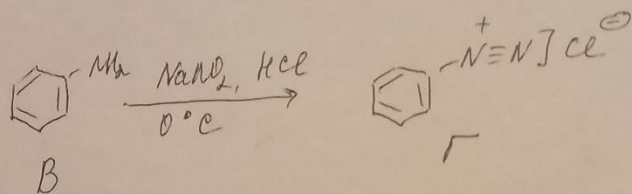
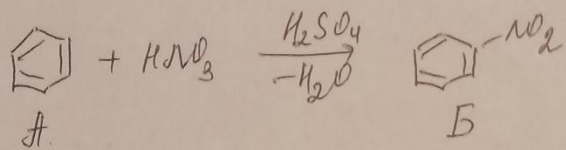
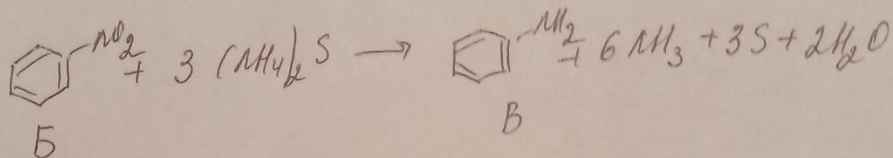
Органическое вещество **В** – анилин, оно подходит под описание физико-химических свойств и под схему его синтеза. Анилин был синтезирован русским химиком Н.Н. Зининым в 1842 г. восстановлением нитробензола сульфидом аммония. Реакция восстановления вещества **Б** сульфидом аммония подходит под условие задачи: получается анилин (вещество **В**) и три неорганические вещества: аммиак, сера и вода. Необходимый для синтеза нитробензол (вещество **Б**) получают нитрованием бензола нитрующей смесью: смесью азотной и серной кислот, серная кислота в реакции не расходуется.

Сгорание в кислороде вещества **В** ведет к образованию углекислого газа, воды и азота.

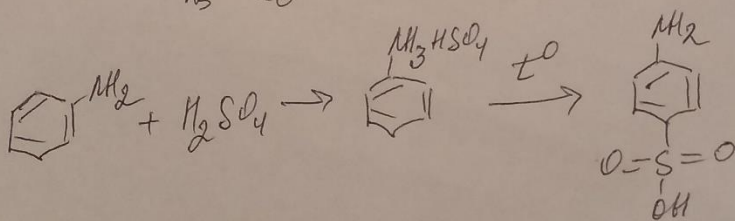
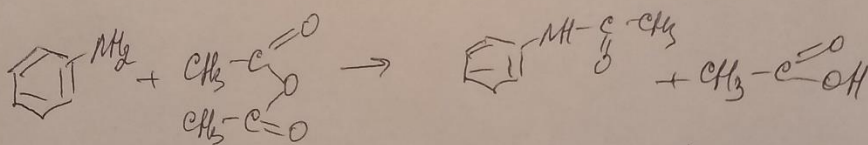
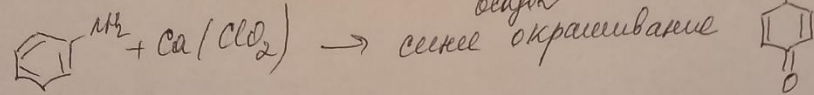
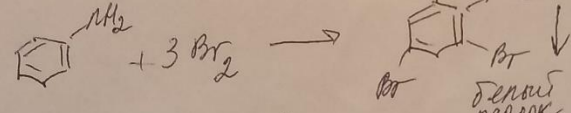
Количество вещества анилина, подвергшееся сжиганию: $18,6/93 = 0,2$ моль. По уравнению реакции при сжигании 0,2 моль анилина получается 1,2 моль (26,88 л) углекислого газа и 12,6 г воды и 0,1 моль (2,24 л) азота (именно азот при н.у. инертен, кроме взаимодействия с литием). Полученные данные сходятся с условием задачи, значит предположение о том, что вещество **В** - анилин верное.

При взаимодействии анилина с нитритом натрия в среде соляной кислоты протекает реакция диазотирования с образованием хлорида фенилдиазония. Реакцию проводят на холоду, соли арилдиазония неустойчивы. Качественная реакция на анилин – образование бесцветного осадка триброманилина при взаимодействии анилина с бромной водой, а также образование синего окрашивания (за счет индофенола) при окислении фенола гипохлоритом кальция (хлорной известью) (принимаются любые описанные качественные реакции на анилин). При алкилировании анилина избытком метилбромида образуются четвертичные аммонийные основания, в частности бромид триметилфениламмония. При взаимодействии анилина с уксусным ангидридом образуется *N*-ацетиланилин, реакция протекает в избытке анилина или при нагревании, либо при использовании органического или неорганического основания. Нагревание анилина с избытком серной кислоты при 180 °C приводит к образованию сульфаниловой кислоты через стадию образования сульфата анилина.

Уравнения протекающих реакций представлены ниже.



искусственные
реакции



Критерии оценивания

- За написание уравнения реакции получения вещества В – 1 балл
- За написание уравнения реакции получения вещества Б - 1 балл
- За вычисление формулы вещества В – 1 балл
- За написание уравнения образования вещества Г – 1 балл
- За написание уравнения реакции синтеза вещества Б из Г – 1,5 балла
- За написание качественной реакции – по 0,5 балла за каждую реакцию, итого 1 балл
- За написание реакции вещества В с метилбромидом – 1 балл
- За написание взаимодействия Б с уксусным ангидридом – 1 балл
- За написание взаимодействия вещества В с серной кислотой – 1,5 балла.
- Итого 10 баллов