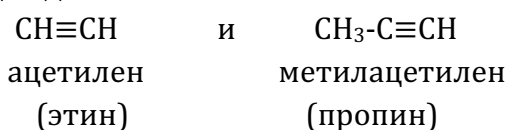


## Решение теоретического тура РХО-2009 для 10 класса

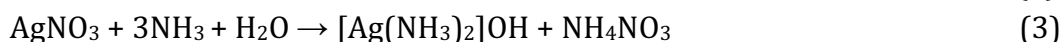
### №10-1-2009респ.

### №10-2-2009респ.

В реакцию гидратации, а также гидрирования вступают непредельные углеводороды. При гидратации углеводороды ряда этилена образуют спирты, а ряда ацетилен — кетоны и только первый член ряда алкинов - ацетилен дает ацетальдегид, способный окисляться в водно-аммиачном растворе оксида серебра. Следовательно, в состав смеси углеводородов входят два алкина:



С участием этих углеводородов и указанных реагентов протекают следующие реакции (уравнения реакций приведены в той последовательности, в какой они описаны в условии задачи):



Для расчета количественного состава исходной газовой смеси и части каждого углеводорода, прореагировавшей с водой, сначала найдем количества углеводородов, вступивших в реакцию гидрирования (9) и (10).

По относительной плотности  $D_{\text{H}_2}$  газовой смеси, оставшейся после гидратации, можно определить ее молярную массу:

$$M(\text{смеси}) = D_{\text{H}_2} M(\text{H}_2) = 14,4 \cdot 2 = 28,8 \text{ г/моль}$$

Полученная величина — промежуточная между значениями молярных масс ацетилен ( $M=26 \text{ г/моль}$ ) и метил ацетилен ( $M=40 \text{ г/моль}$ ); что указывает на наличие в оставшейся после гидратации смеси одновременно двух газов. Долю каждого газа в смеси можно вычислить по ее средней молярной массе. Примем, что 1 моль смеси содержит  $x'$  моль ацетилен и  $y'$  моль метилацетилена, тогда массу 1 моль смеси можно выразить так:

$$x' + y' = 1; \quad M(\text{смеси}) = 26x' + 40y' = 28,8$$

Откуда  $x'=0,8$  и  $y'=0,2$ .

В соответствии со следствием из закона Авогадро объемные доли газов пропорциональны мольным долям, значит, в смеси после гидратации содержится 80% (об.) ацетилена и 20% (об.) метил-ацетилена.

Из закона Авогадро также следует, что объемные соотношения между реагирующими газами соответствуют стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакций.

Сопоставление уравнений реакций (9) и (10) показывает, что 1 объем газообразного алкина реагирует с 2 объемами водорода, что дает 1 объем газообразного алкана. Поскольку в смесь алкинов введен 1,5-кратный объем водорода, т. е. 3 объема  $H_2$  на 1 объем газовой смеси, то по окончании гидрирования образующаяся газовая смесь будет содержать 1 объем углеводородов и 1 объем избыточного водорода или 50% углеводородов и 50%  $H_2$ . По условию задачи известен суммарный объем газов после гидрирования (11,2 л). Отсюда находим объем смеси образовавшихся алканов и соответственно равный ему объем смеси алкинов, вступивших в реакцию гидрирования:

$$V'(\text{смеси}) = 11,2/2 = 5,6 \text{ л}$$

По известной объемной доле каждого алкина в этой смеси можно рассчитать объем и количество ацетилена  $C_2H_2$  и метилацетилена  $C_3H_4$ , вступивших в реакцию гидрирования:

$$V'(C_2H_2) = 5,6 \cdot 0,8 = 4,48 \text{ л}; \quad n'(C_2H_2) = 4,48/22,4 = 0,2 \text{ моль}$$

$$V'(C_3H_4) = 5,6 \cdot 0,2 = 1,12 \text{ л}; \quad n'(C_3H_4) = 1,12/22,4 = 0,05 \text{ моль}$$

Далее переходим к расчету количества ацетилена и метилацетилена, пошедших на реакцию гидратации (1) и (2). Суммарное количество углеводородов в исходной смеси объемом 16,8 л равно:

$$n(\text{смеси}) = 16,8/22,4 = 0,75 \text{ моль}$$

Количество ацетилена, вступившего в реакцию гидратации, можно определить по результатам последующего окисления ацетальдегида [реакция (4)]; ацетон — продукт гидратации метилацетилена в этих условиях не окисляется].

Исходное количество  $AgNO_3$ , содержащееся в 70 мл 1M раствора нитрата серебра, составляет:

$$n(AgNO_3) = 1 \cdot 0,07 = 0,07 \text{ моль}$$

По массе осадка бромида серебра рассчитываем количество  $AgBr$ , полученное в реакции (8):

$$n(AgBr) = m(AgBr)/M(AgBr) = 9,4/188 = 0,05 \text{ моль}$$

Отсюда находим эквивалентное количество  $AgNO_3$ , израсходованное в реакции (8), и по разности количество  $Ag(NO_3)$ , пошедшее на окисление ацетальдегида в реакции (4):

$$\text{в реакции (8)} \quad n(AgNO_3) = 0,05 \text{ моль}$$

$$\text{в реакции (4)} \quad n(AgNO_3) = 0,07 - 0,05 = 0,02 \text{ моль}$$

Согласно уравнению (4) на окисление 1 моль  $CH_3CHO$  требуется 2 моль ионов  $Ag^+$ , значит в условиях опыта с 0,02 моль  $Ag^+$  прореагировало 0,01 моль  $CH_3CHO$ . Так как на окисление было взято 10 мл (из 350 мл) раствора продуктов гидратации, следовательно, во всем объеме раствора, содержащего ацетальдегид, имеется 0,35 моль  $CH_3CHO$ . Соответственно такое же количество ацетилена ( $n''$ ) пойдет на реакцию гидратации. Тогда, количество метилацетилена, вступившего в реакцию гидратации, определяется по разности между

суммарным количеством углеводов в исходной смеси и рассчитанными количествами прореагировавших углеводов:

$$n''(\text{C}_2\text{H}_2) = 0,35 \text{ моль}$$

$$n''(\text{C}_3\text{H}_4) = n(\text{смеси}) - n'(\text{C}_2\text{H}_2) - n'(\text{C}_3\text{H}_4) - n''(\text{C}_3\text{H}_4)$$

$$n''(\text{C}_3\text{H}_4) = 0,75 - 0,2 - 0,05 - 0,35 = 0,15 \text{ моль}$$

	Гидратация	Гидрирование	Всего
$\text{C}_2\text{H}_2$	0,35 моль	0,20 моль	0,55 моль
$\text{C}_3\text{H}_4$	0,15 моль	0,05 моль	0,20 моль
			<u>0,75 моль</u>

Таким образом, исходная газовая смесь имеет следующий количественный состав:

$$\sum n(\text{C}_2\text{H}_2) = 0,35 + 0,2 = 0,55 \text{ моль}$$

$$\sum n(\text{C}_3\text{H}_4) = 0,15 + 0,05 = 0,2 \text{ моль}$$

$$\varphi(\text{C}_2\text{H}_2) = 0,55/0,75 = 0,733 \text{ или } 73,3\%$$

$$\varphi(\text{C}_3\text{H}_4) = 0,15/0,75 = 0,267 \text{ или } 26,7\%$$

Степень превращения каждого углеводорода при гидратации составляет:

$$\eta(\text{C}_2\text{H}_2) = 0,35/0,55 = 0,636 \text{ или } 63,6\%$$

$$\eta(\text{C}_3\text{H}_4) = 0,15/0,20 = 0,75 \text{ или } 75\%$$

### №10-3-2009респ.

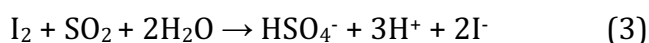
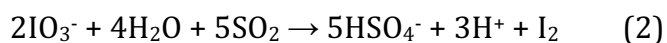
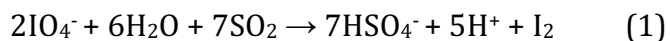
В состав исходного вещества X входят натрий (желтое окрашивание пламени горелки, опыт а) и иод (образование желтой соли серебра, выпадающей в осадок в азотнокислом растворе и растворимой лишь в присутствии сильных комплексообразователей - ионов  $\text{CN}^-$  или  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , опыт а). Однако вещество X не может быть NaI, так как при действии сернистой кислоты это соединение не способно выделять иод (темно-коричневое окрашивание в опыте б).

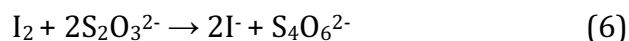
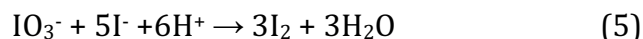
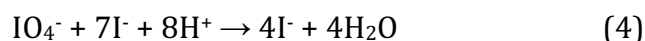
Вероятно, в состав вещества X входит кислород.

Описанные в пунктах б) и г) превращения подтверждают, что вещество X является солью кислородсодержащей кислоты, причем в анион этой кислоты входит иод. Следовательно, можно предположить, что вещество X — это соль  $\text{NaIO}_x$ . Как диоксид серы, так и иодиды окисляются солями  $\text{NaIO}_x$ , при этом в обоих случаях выделяется свободный иод  $\text{I}_2$  (либо образуется раствор, содержащий комплексный нон  $\text{I} \cdot n\text{I}_2$ ). Окраска иода исчезает при действии восстановителей ( $\text{SO}_2$  или  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ).

По условию задачи водный раствор вещества А имеет нейтральную реакцию, значит, соль  $\text{NaIO}_x$ , образована сильной кислотой. Такой кислотой может быть йодноватая или йодная кислота, и соответственно вещество X может иметь формулу  $\text{NaIO}_3$  (молярная масса  $M = 197,90 \text{ г/моль}$ ) или  $\text{NaIO}_4$  ( $M=213,90 \text{ г/моль}$ ).

Для этих солей с указанными реагентами возможны следующие реакции:





По результатам опыта д) количество  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , пошедшее на титрование выделенного иода, равно

$$m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = cV = 0,1 \cdot 0,0374 = 3,74 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Если исходное вещество — соль  $\text{NaIO}_3$ , то ее количество; взятое для титрования, и эквивалентное количество  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в соответствии с уравнениями (5) и (6) должны составить:

$$n_1(\text{NaIO}_3) = \frac{m(\text{NaIO}_3)}{M(\text{NaIO}_3)} = \frac{0,1000}{197,90} = 5,053 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$n_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 6 \cdot 5,053 \cdot 10^{-4} = 3,032 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Поскольку  $n_1 \neq n_2$ , значит, соль X не может иметь формулу  $\text{NaIO}_3$ .

Если исходное вещество - соль  $\text{NaIO}_4$ , то аналогичные расчеты с учетом стехиометрии уравнений (4) и (6) приводят к следующим результатам:

$$n_1(\text{NaIO}_4) = \frac{m(\text{NaIO}_4)}{M(\text{NaIO}_4)} = \frac{0,1000}{213,90} = 4,675 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$n_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 8 \cdot 4,675 \cdot 10^{-4} = 3,74 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Количество вещества  $n_3$  совпадает с количеством  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , рассчитанным по результатам титрования. Следовательно, вещество X — периодат натрия  $\text{NaIO}_4$ .

**№10-4-2009респ.**

**№10-5-2009респ.**

**№10-6-2009респ.**

**№10-7-2009респ.**

А. По определению периода полураспада при  $i = T \setminus / < i N = 0,5 N_0$ . Тогда уравнение (2) записывается так:  $0,5/V_0 =$

Отсюда  $0,5 = e^{-\lambda T} / 2$  или  $-\ln 0,5 = \lambda T = \ln 2 = \lambda T$  Следовательно,  $\lambda = \ln 2 / T$  (3) Период времени, прошедший с того момента, когда было срублено дерево, равен периоду, в течение которого скорость распада углерода уменьшилась с 13,6 до 12,0 распадов в 1 мин.

Логарифмируя уравнение (2) с учетом соотношения (3), получаем общее выражение для времени распада:

$$K \quad N \quad \ln 2 \quad N \quad k'$$

По уравнению (4) вычисляем время распада углерода в дереве:

$$. \quad 5730 \cdot 13,6$$

$(= \ln \frac{N_0}{N} = 1035 \text{ лет}$

0,639 12,0

По условию задачи скорость распада углерода измерена с погрешностью  $\pm 0,2$  распада в 1 мин, тогда граничные значения скорости распада равны (в распад/мин):

$12 + 0,2 = 12,2$  и  $12 - 0,2 = 11,8$

В соответствии с уравнением (4) получим:

для  $N_0/N = 13,6/12,2 \quad t = 898 \text{ лет}$  для  $N_0/N = 13,6/11,8 \quad t = 1174 \text{ года}$

Таким образом, дерево было срублено 898 — 1174 года тому назад.

Для определения атомного соотношения  $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$  в природном углероде рассчитаем число атомов углерода  $^{14}\text{C}$ , приходящихся на 1 г углерода. Из уравнения (1) следует:

$N(^{14}\text{C}) = N(^{12}\text{C}) \cdot \frac{1}{13,6} \cdot \ln 2 \cdot 0,693$

На основании изотопного состава 1 г углерода содержит 0,989 г  $^{12}\text{C}$ ; число атомов  $^{12}\text{C}$ , соответствующее этой массе, составит:

$n(^{12}\text{C}) = \frac{m(^{12}\text{C})}{M(^{12}\text{C})} \cdot N_A = \frac{0,989}{12} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 4,96 \cdot 10^{22}$

$n(^{14}\text{C}) = \frac{N(^{14}\text{C})}{N(^{12}\text{C})} \cdot n(^{12}\text{C})$

Отсюда находим

$\frac{n(^{14}\text{C})}{n(^{12}\text{C})} = \frac{4,96 \cdot 10^{22}}{5,91 \cdot 10^{22}} = 8,4 \cdot 10^{-2}$

Б. Запишем уравнение, характеризующее процесс распада  $^{87}\text{Rb}$ , в виде:

$^{87}\text{Rb} = ^{87}\text{Rb}_0 e^{-\lambda t}$

(Здесь символы  $^{87}\text{Rb}$  и  $^{87}\text{Rb}_0$  относятся к числу атомов этого нуклида). Тогда для процесса образования  $^{87}\text{Sr}$  из  $^{87}\text{Rb}$  можно получить следующее выражение:

$^{87}\text{Sr} = ^{87}\text{Rb}_0 - ^{87}\text{Rb} = ^{87}\text{Rb}_0 (1 - e^{-\lambda t})$  (5)

Исходя из соотношения (5), можно вывести уравнение для расчета возраста минерала, содержащего стронций и рубидий. Если принять во внимание, что в момент образования минерала ( $t = 0$ ) в нем содержался только нерадиоактивный стронций, то получим:

$^{87}\text{Sr} = e^{\lambda t} (^{87}\text{Sr})_0 + ^{87}\text{Rb}_0 (e^{\lambda t} - 1)$

Отсюда изотопное отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  можно записать так:

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0 + (^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}) (e^{\lambda t} - 1)$  (6)

Отношение  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$  можно найти из изотопного состава стронция. Время в уравнении (6) соответствует возрасту гнейса.