

ЗАДАНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА ОБЛАСТНОГО ЭТАПА ХИМИЧЕСКОЙ ОЛИМПИАДЫ – 2007 (10 КЛАСС)

Бектисев К.Б., г. Алматы

(Время выполнения – 5 астрономических часов, 70 баллов)

10 класс

№10-1-2007 обл. Общие уравнения сгорания гомологов. 10 баллов.

Выведите общие уравнения сгорания гомологических рядов насыщенных, ненасыщенных (этиленовых и ацетиленовых), ароматических (бензола), насыщенных спиртов, фенолов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и сложных эфиров. Ответы представьте в виде таблицы в виде коэффициентов для кислорода.

Решение:

Уравнения реакций горения гомологов в общем виде.

Гомологи	Уравнение реакции горения	Формула для x
Метана	$C_nH_{2n+2} + xO_2 = nCO_2 + (n+1)H_2O$	$x = (3n+1)/2$
Этана	$C_nH_{2n} + xO_2 = nCO_2 + nH_2O$	$x = 3n/2$
Ацетилена	$C_nH_{2n-2} + xO_2 = nCO_2 + (n-1)H_2O$	$x = (3n-1)/2$
Бензола	$C_nH_{2n-6} + xO_2 = nCO_2 + (n-3)H_2O$	$x = (3n-3)/2$
Спиртов	$C_nH_{2n+2}O + xO_2 = nCO_2 + (n+1)H_2O$	$x = 3n/2$
Фенолов	$C_nH_{2n-6}O + xO_2 = nCO_2 + (n-3)H_2O$	$x = (3n-4)/2$
Альдегидов	$C_nH_{2n}O + xO_2 = nCO_2 + nH_2O$	$x = (3n-1)/2$
Кетонов	$C_nH_{2n}O + xO_2 = nCO_2 + nH_2O$	$x = (3n-1)/2$
Карб. Кислот	$C_nH_{2n}O_2 + xO_2 = nCO_2 + nH_2O$	$x = (3n-2)/2$
Сл. Эфиров	$C_nH_{2n}O_2 + xO_2 = nCO_2 + nH_2O$	$x = (3n-2)/2$

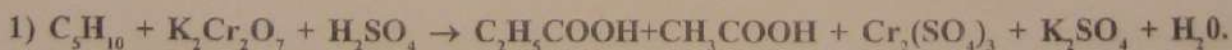
В случае нечетных значений x, не забудьте удвоить все коэффициенты.

№10-2-2007 обл. Окислительно-восстановительные реакции. 8 баллов.

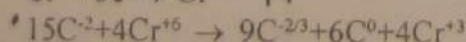
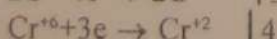
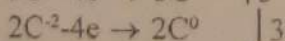
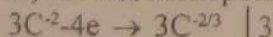
Допишите уравнения реакций и подберите коэффициенты методом ионно-электронного баланса. Напишите уравнения полуреакций и краткие ионные уравнения.

- 1) $C_5H_{10} + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$
- 2) $C_2H_4 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow$
- 3) $C_6H_5CH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
- 4) $C_6H_5C_2H_5 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$
- 5) $H_2C_2O_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
- 6) $C_6H_{12}O_{12} + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
- 7) $HCOOH$ (как альдегид) + $Cu(OH)_2 \rightarrow$
- 8) $CH_3NH_2 + KNO_2 + HCl \rightarrow$

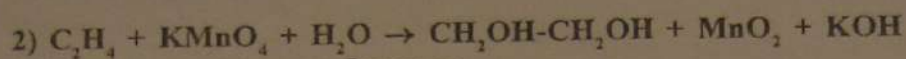
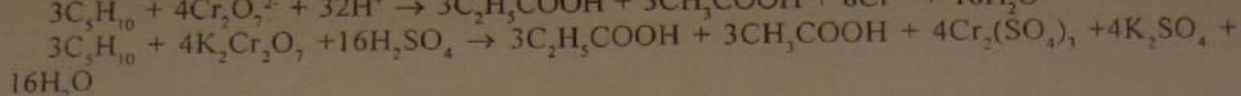
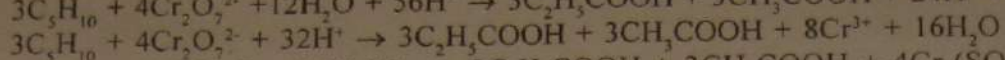
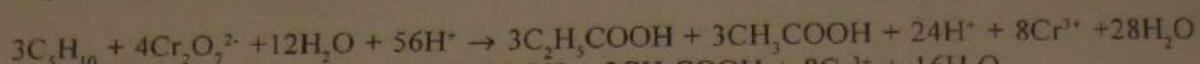
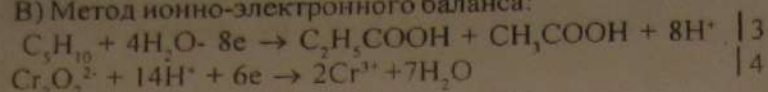
Решение:



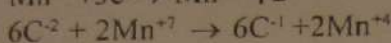
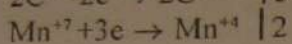
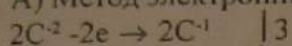
А) Метод электронного баланса:



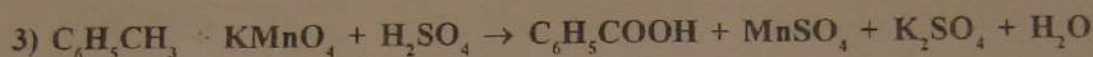
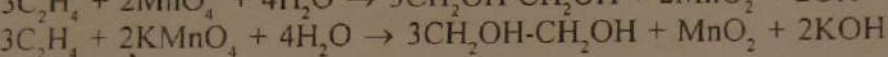
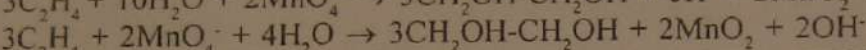
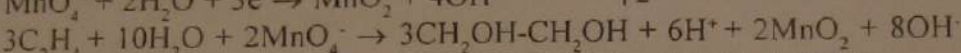
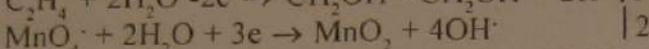
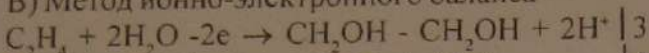
В) Метод ионно-электронного баланса:



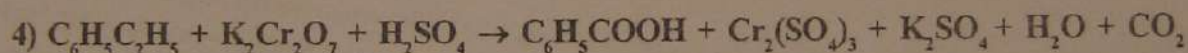
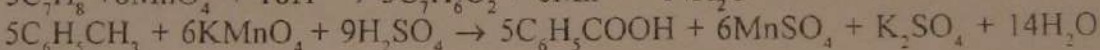
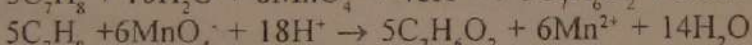
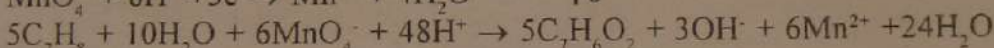
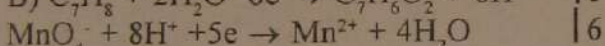
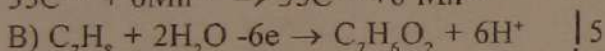
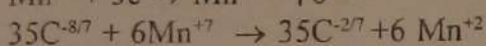
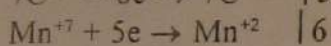
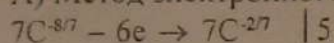
А) Метод электронного баланса:



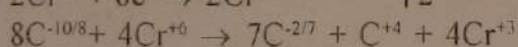
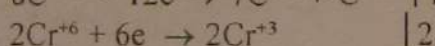
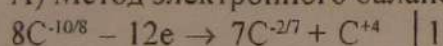
В) Метод ионно-электронного баланса



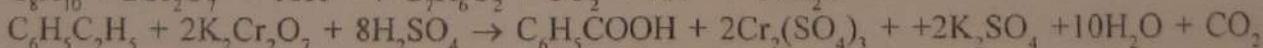
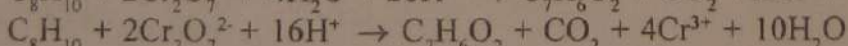
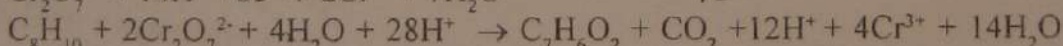
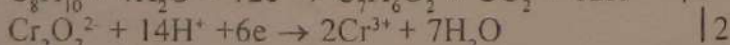
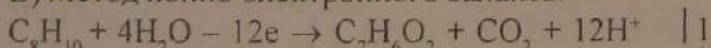
А) Метод электронного баланса



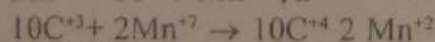
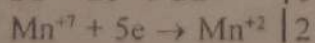
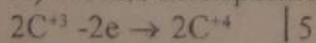
А) Метод электронного баланса:



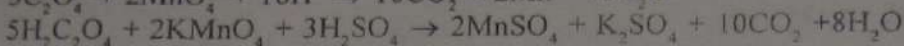
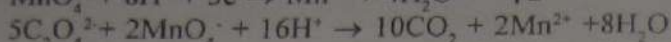
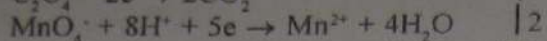
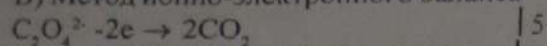
В) Метод ионно-электронного баланса:



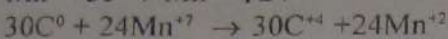
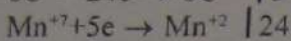
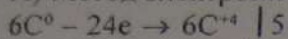
А) Метод электронного баланса



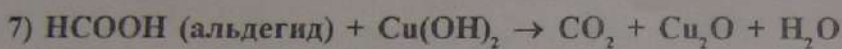
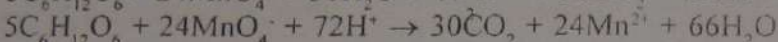
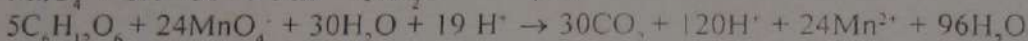
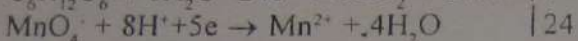
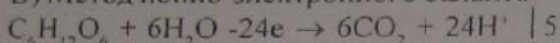
В) Метод ионно-электронного баланса



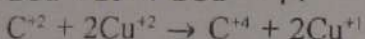
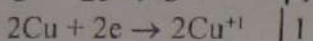
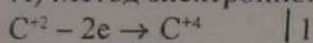
А) Метод электронного баланса



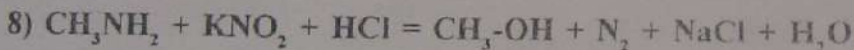
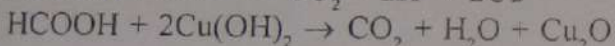
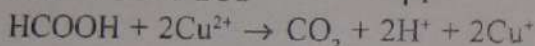
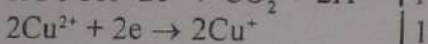
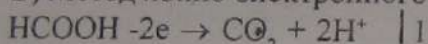
В) Метод ионно-электронного баланса



А) Метод электронного баланса



В) Метод ионно-электронного баланса

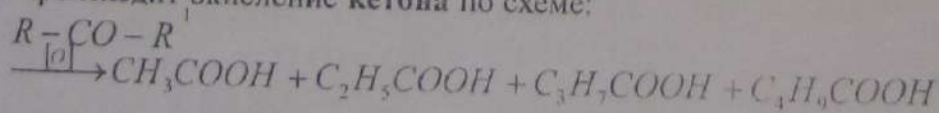


№10-3-2007 обл. Кислородсодержащее органическое соединение. 10 баллов.

При окислении кислородсодержащего органического соединения подкисленным раствором дихромата калия образовалось 25,5 г уксусной кислоты, 31,45 г пропионовой кислоты, 34,7 г масляной кислоты и 43,35 г валериановой кислоты (выход реакции – 85%). Установите строение и рассчитайте массу исходного соединения. Приведите формулу его двух межклассовых изомеров. Напишите уравнение реакции окисления исходного соединения и покажите подбор стехиометрических коэффициентов двумя методами: методом электронного баланса и методом полуреакций.

Решение:

Продуктами окисления являются органические кислоты, поэтому можно предположить, что происходит окисление кетона по схеме:



Рассчитаем количества образующихся веществ при 85%-ном выходе:

$$v(CH_3COOH) = \frac{25.5}{60 \cdot 0.85} = 0.5 \text{ моль}$$

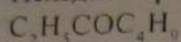
$$v(C_2H_5COOH) = \frac{31.45}{74 \cdot 0.85} = 0.5 \text{ моль}$$

$$v(C_3H_7COOH) = \frac{34.7}{88 \cdot 0.85} = 0.5 \text{ моль}$$

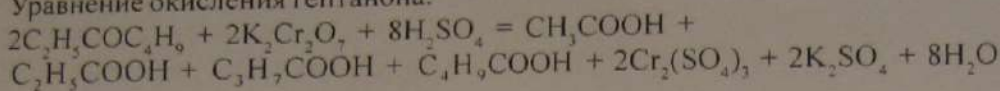
$$\nu(C_4H_9COOH) = \frac{43,35}{102 \cdot 0,85} = 0,5 \text{ моль}$$

$$\text{Отсюда } \nu(CH_3COOH) : \nu(C_2H_5COOH) : \nu(C_3H_7COOH) : \nu(C_4H_9COOH) = 1:1:1:1$$

Исходное органическое соединение имеет строение:



Уравнение окисления гептанона:



Исходная масса гептанона:

$$m(C_2H_5COC_4H_9) = 114 \cdot 1 = 114 \text{ г.}$$

Межклассовые изомеры: альдегиды и непредельные спирты

№10-4-2007 обл. Водородный показатель. 10 баллов.

А) Вычислите pH 0,17 М раствора CH_3COOH . $K_D = 1,75 \cdot 10^{-5}$. (2 балла)

Б) Вычислите pH буферного раствора, содержащего в 1 л 0,1 моль CH_3COOH и 0,01 моль CH_3COONa . (2 балла)

В) Найдите концентрацию ионов H^+ в буферном растворе, содержащего в 1 л 0,01 моль NH_4OH ($K_D = 1,77 \cdot 10^{-5}$) и 0,1 моль NH_4Cl . Как изменится концентрация ионов H^+ при разбавлении раствора в 100 раз? (3 балла)

С) Определите, как изменится pH формиатного буферного раствора, содержащего по 0,1 моль/л $HCOOH$ ($K_D = 1,77 \cdot 10^{-4}$) и $HCOONa$ после добавления к 1 л раствора 0,01 моль HCl . (3 балла)

Решение:

А) Константа и степень диссоциации слабого электролита связаны между собой соотношением:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C}} = \sqrt{\frac{1,754 \cdot 10^{-5}}{0,17}} = \sqrt{10^{-4}} = 10^{-2}$$

Определяем концентрацию H^+ : $C_{H^+} = 0,17 \cdot 1 \cdot 10^{-2} = 0,17 \times 10^{-2} \text{ моль/л}$

Отсюда находим водородный показатель раствора CH_3COOH :

$$pH = -\lg 0,17 \cdot 10^{-2} = 2,77$$

Ответ: pH=2,77

Б) Буферными называют растворы, одновременно содержащие слабую кислоту и её соль (слабое основание и его соль) и обладающие свойством сохранять практически неизменной концентрацию ионов водорода при разбавлении, добавлении небольших количеств кислот или щелочей. Для любой слабой кислоты HA :

$$K_D = \frac{C_H + C_{A^-}}{C_{HA}}; \quad C_{H^+} = \frac{K_{\text{кисл}} \cdot C_{\text{кисл}}}{C_{A^-}}$$

При добавлении к раствору слабой кислоты MeA раствора сильного электролита (соли этой кислоты) концентрация аниона A^- значительно возрастает за счёт диссоциации соли. Так как сильные электролиты диссоциируют практически полностью, то концентрацию аниона A^- можно считать равной концентрации соли: $C_{A^-} = C_{\text{соли}}$. Концентрацию недиссоциированной части слабой кислоты можно приравнять к общей концентрации кислоты, пренебрегая очень малой долей распавшихся молекул: $C_{HA} = C_{\text{кисл}}$

$$\text{Отсюда: } C_{H^+} = \frac{K_{\text{кисл}} \cdot C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}$$

$$\text{Для конкретного случая: } C_{H^+} = \frac{1.75 \cdot 10^{-5} \cdot 0.1}{0.01} = 1.75 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$pH = -\lg 1.75 \cdot 10^{-4} = 3.76$$

Ответ: pH=3.76

В) Рассуждая аналогично примеру 6, получим отношение для вычисления концентрации ионов OH^- в буферном растворе, содержащем слабое основание и его соль:

$$C_{OH^-} = K_{\text{осн}} = \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}; \quad C_{H^+} = \frac{K_{H_2O} \cdot C_{\text{соли}}}{K_{\text{осн}} \cdot C_{\text{кисл}}}$$

Для раствора NH_4OH и NH_4Cl :

$$C_{H^+} = \frac{10^{-14} \cdot 0.1}{1.77 \cdot 10^{-5} \cdot 0.01} = 0.56 \times 10^{-8} \text{ моль/л}$$

При разбавлении буферного раствора в 100 раз концентрация каждого из компонентов уменьшается в 100 раз:

$$C_{NH_4Cl} = 0.001 \text{ моль/л}; \quad C_{NH_4OH} = 0.0001 \text{ моль/л.}$$

$$\text{Тогда } C_{H^+} = \frac{10^{-14} \cdot 0.001}{1.77 \cdot 10^{-5} \cdot 0.0001} = \frac{10^{-17}}{1.77 \cdot 10^{-9}} = 0.56 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

Итак при разбавлении буферного раствора в 100 раз концентрация ионов H^+ не меняется.

С) При добавлении к 1л. буферного раствора 0.01 моль HCl произойдет реакция, в результате которой концентрация $HCOOH$ увеличится на 0.01 моль, т.е. будет равной $0.1+0.01=0.11$ моль/л, а концентрация $HCOONa$ соответственно уменьшится на 0.01 моль: $0.1-0.01=0.09$ моль/л.

До прибавления HCl к буферному раствору концентрация ионов H^+ в нём была:

$$C_{H^+} = \frac{1.77 \cdot 10^{-4} \cdot 0.1}{0.1} = 1.77 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$pH = 3.75$$

После прибавления HCl к формиатному буферному раствору:

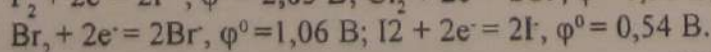
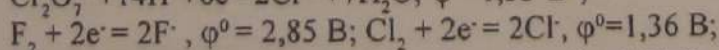
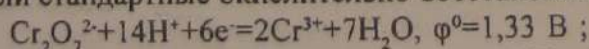
$$C_{H^+} = \frac{1.77 \cdot 10^{-4} \cdot 0.11}{0.09} = 2.16 \cdot 10^{-4}$$

$$pH = 3.67$$

Таким образом, при разбавлении сильной кислоты pH раствора уменьшилось на $3.75 - 3.67 = 0.08$ единиц

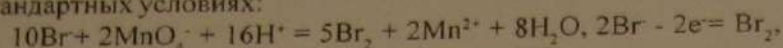
№10-5-2007 обл. Электродвижущие силы. 8 баллов.

А) Для окисления каких галогенид-ионов можно использовать $K_2Cr_2O_7$ в кислой среде, если стандартные окислительно-восстановительные соответствующих систем равны:



Напишите краткие ионные уравнения возможных окислительно-восстановительных реакций.

Б) Рассчитайте константу равновесия окислительно-восстановительной системы при стандартных условиях:



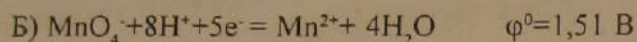
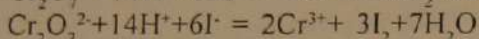
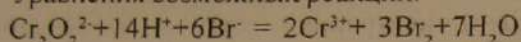
$$\varphi^0(\text{Br}_2/2\text{Br}^-) = 1,06\text{В}; \quad \varphi^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51\text{В};$$

Решение:

Реакция	$\varphi^0, \text{В}$
$\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$	2,85
$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^-$	1,06
$\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$	0,54

Дихромат калия может быть использован в качестве окислителя только для процессов:
 $2\text{Br}^- - 2e^- = \text{Br}_2$; $2\text{I}^- - 2e^- = \text{I}_2$

Уравнения возможных реакций:



Отсюда: $\Delta E = 1,51 - 1,06 = 0,45 \text{ В}$.

$$\lg K = zE^0/0,059 = 10 \cdot 0,45/0,059 = 75,42; \quad K = 2,63 \cdot 10^{75}$$

$$K = 2,63 \cdot 10^{75}$$

№10-6-2007 обл. Зашифрованные вещества. 12 баллов.

Прокаливание 0,500 г сухой соли А привело к образованию твердого вещества Б массой 0,194 г и выделению 155 мл (н.у.) газа Г1. Если на вещество Б подействовать концентрированной H_2SO_4 , то получается соль В, газ Г2 и вода. Реакция Б с разбавленной H_2SO_4 приводит к образованию соли Д и легкого горючего газа Г3. Вещество А также способно реагировать с концентрированной H_2SO_4 . При этом образуется вещество В, смесь газов Г1, Г2, Г4 и вода. Прокаливание выделенного из раствора вещества Д приводит к образованию твердого вещества Е и газов Г2, Г5 и воды. Назовите все вещества и напишите уравнения реакций. Подтвердите свои предположения расчетами.

Решение:

А – FeC_2O_4 , Б – Fe, В – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Г1 – CO_2 , Г2 – SO_2 , Г3 – H_2 , Г4 – CO, Г5 – SO_3 ,
 Д – FeSO_4 , Е – Fe_2O_3 .

Подсказки:

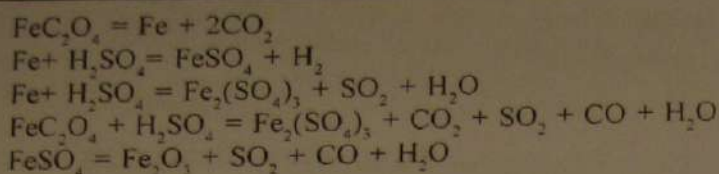
1. Из данных задачи может быть рассчитана молярная масса Г1. $M(\text{Г1}) = 44 \text{ г/моль}$. Это может быть CO_2 или N_2O .

2. Вещество Б взаимодействует с серной кислотой с выделением горючего газа – водорода. Значит, Б – металл

3. Поскольку А разлагается с образованием металла и Г1, то в процессе разложения элемент, образующий оксид Г1 должен повысить свою степень окисления. Но для элемента азота в случае $\text{Г1} = \text{N}_2\text{O}$ это невозможно. Значит, Г1 – углекислый газ.

4. Расчётом по уравнению реакции разложения можно получить молярную массу Б. (56, Б – Fe). Таким образом А – оксалат железа FeC_2O_4 .

Уравнения реакций:



№10-7-2007 обл. Фотохимия. 12 баллов.

Часть А). Диссоциация молекулярного хлора является эндотермическим процессом, $\Delta H = 243,6$ кДж/моль. Диссоциация происходит, в частности, в результате фотолиза. Ответьте на вопросы:

- а) При какой длине волны поглощаемого света может начаться диссоциация молекул?
 б) Какое излучение активнее: с большей или меньшей длиной волны по сравнению с вычисленным критическим значением? в) Какова энергия фотонов, обладающих критической длиной волны?
 г) При действии на смесь хлора с водородом света, способного вызвать диссоциацию хлора, образуется HCl. В сосуде вместимостью 10 л облучили смесь водорода и хлора ультрафиолетовой ртутной лампой ($\lambda = 253,6$ нм), потребляющей мощность 10 Вт. Газовая смесь поглотила 2% от излученной энергии. Через 2,5 с после начала облучения образовалось 65 ммоль HCl. Чему равен квантовый выход?
 д) Дайте качественное объяснение результату, полученному в п.г).

Часть Б). Реакция между H_2 и Cl_2 , H_2 и Br_2 протекает по одному и тому же цепному механизму. Укажите, для какой из этих реакций больше значение максимальной длины волны светового излучения, способного инициировать цепь превращений.

Решение:

Часть А). Изменение энтальпии при эндотермическом фотохимическом процессе в расчёте на 1 моль вещества при длине волны светового излучения λ выражается соотношением:

$$\Delta H = N_A h \nu_1 = N_A h \frac{c}{\lambda_1}, \text{ откуда}$$

$$\lambda_1 = \frac{N_A h c}{\Delta H} = \frac{6 \cdot 10^{23} \cdot 6,6 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{243,6 \cdot 10^3} = 4,88 \cdot 10^{-7} (\text{м})$$

т.е. 4880 А, или 488 нм.

б) Энергия светового излучения обратно пропорциональна длине волны. Следовательно, более активно излучение, длина волны которого меньше λ_1 .

в) Критическое (минимальное) значение энергии фотонов соответствует длине волны λ_1 , откуда:

$$E_1 = h \nu_1 = h \frac{c}{\lambda_1} = 4,06 \cdot 10^{-19} (\text{Дж})$$

г) Квантовый выход η_k равен отношению числа образовавшихся молекул HCl к числу поглощенных квантов света (фотонов):

$$\eta_k = \frac{N_{\text{HCl}}}{N_{\text{ф}}} \quad (1)$$

Число полученных молекул HCl связано с количеством HCl и числом Авогадро:

$$N_{\text{HCl}} = \nu_{\text{HCl}} N_A \quad (2)$$

Число поглощенных фотонов определяется по формуле:

$$N_{\text{ф}} = \frac{P_n t}{E_{\text{ф}}} \quad (3)$$

Где P_n – полезная мощность источника, t – время облучения, E_ϕ – энергия фотона, причём:

$$P_n = \eta P \quad (4)$$

P – мощность источника, η – доля, которую поглощенная энергия составляет от излученной энергии), а

$$E_\phi = \frac{hc}{\lambda} \quad (5)$$

Из соотношений (3)-(5) получаем

$$N_\phi = \frac{\eta P t \lambda}{hc} \quad (6)$$

Таким образом, выражение (1) для квантового выхода принимает вид:

$$\eta_r = \frac{\nu_{HCl} N_A hc}{\eta P t \lambda} \quad (7)$$

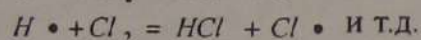
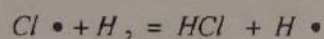
Подставляя численные данные, получаем

$$\eta_k = \frac{65 \cdot 10^{-3} \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot 6.6 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{-8}}{0.02 \cdot 10 \cdot 2.5 \cdot 253.6 \cdot 10^{-9}} = 6.1 \cdot 10^4$$

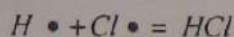
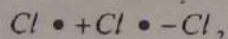
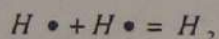
д) Большой квантовый выход ($\eta_k \gg 1$) объясняется цепным свободнорадикальным механизмом реакции между H_2 и Cl_2 .

Инициирование: $Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl\cdot$

Рост цепи:

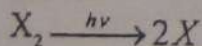


Вновь образовавшиеся атомы хлора могли бы продолжать процесс до бесконечности, если бы не происходило реакций обрыва цепи:



а также взаимодействия атомов с материалом стенок сосуда.

Часть Б). Инициирование указанных реакций связано с диссоциацией молекул галогена на атомы:



Где X – это Cl или Br .

Для протекания этого процесса необходимо, чтобы энергия квантов света ($h\nu$) была равна энергии связи (E) в молекуле X_2 или превышала её, т.е. $h\nu \geq E$. Поскольку $\nu = c/\lambda$, где λ – длина волны светового излучения, а c – скорость света, можно записать:

$$h \frac{c}{\lambda} \geq E \text{ или } \lambda \leq \frac{hc}{E}$$

У элементов VII группы периодической системы энергия связи в молекуле X_2 уменьшается от Cl_2 к I_2 , поэтому $E_{Cl_2} > E_{I_2}$. Следовательно, для длины волны светового излучения, необходимого для протекания процесса (1), получаем $\lambda_{\max}(Cl_2) < \lambda_{\max}(Br_2)$