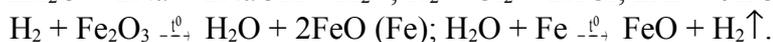
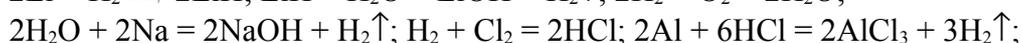
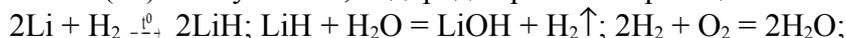


Решения Всесибирской открытой олимпиады школьников по химии

I тур (2009-2010 уч. год)

9 класс

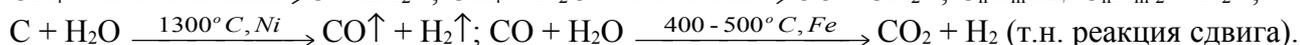
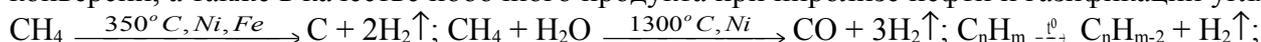
1. 1. Элемент, характерными степенями окисления для которого являются +1 и -1, вытесняемый активными металлами из оксида и хлорида, а также дающий собственный оксид в реакции с оксидом железа(III) – безусловно, водород. Уравнения реакций:



2. В лаборатории водород обычно получают взаимодействием металлов средней активности (чаще всего цинк) с серной кислотой, либо взаимодействием того же цинка или алюминия со щелочью. В последнее время появились маленькие лабораторные электролизеры, называемые генераторами водорода, в которых проводят электролиз разбавленного раствора щелочи:



В промышленности основное количество водорода получают из метана, путем его пиролиза или конверсии, а также в качестве побочного продукта при пиролизе нефти и газификации угля:

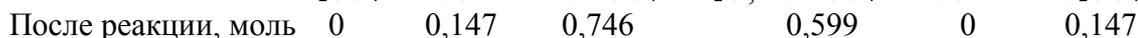


3. Взаимодействие водорода и хлора протекает по радикальному цепному механизму и включает следующие стадии:

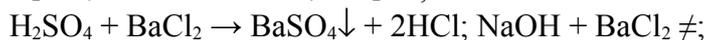
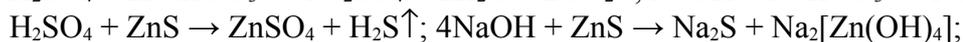
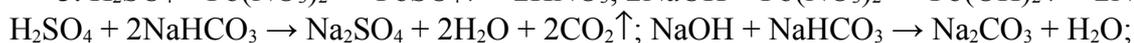
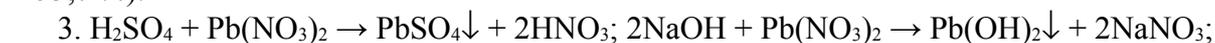
- инициация (зарождение цепи): $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}\cdot$;
- развитие цепи: $\text{Cl}\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}\cdot$; $\text{H}\cdot + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}\cdot$;
- гибель цепи (обычно на стенках сосуда Z): $\text{Cl}\cdot + \text{Z} \rightarrow \text{ZCl}$; $\text{H}\cdot + \text{Z} \rightarrow \text{ZH}$.

2. 1. Пусть на 1 молекулу H_2SO_4 в растворе I приходится n молекул H_2O . Тогда $2n+2 = n+4$, откуда n = 2. Массовый процент серной кислоты в таком растворе $\omega = 100 \cdot 98 / (98 + 2 \cdot 18) = 73,1$, массовый процент воды $100 - 73,1 = 26,9$. Оксид натрия при смешивании с водой превращается в гидроксид: $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH}$. Пусть на 1 молекулу NaOH в растворе II приходится m молекул H_2O . Тогда $2m+1 = 1,8(m+1)$, откуда m = 4. Массовый процент гидроксида натрия в таком растворе $\omega = 100 \cdot 40 / (40 + 4 \cdot 18) = 35,7$, массовый процент воды $100 - 35,7 = 64,3$.

2. В 100 г раствора I содержится $73,1/98 = 0,746$ моля серной кислоты, в 100 г раствора II – $0,357/40 = 0,893$ моля гидроксида натрия. В растворе III протекают следующие реакции:



Серная кислота реагирует с равным количеством щелочи с образованием кислой соли, которая с избытком щелочи дает соль среднюю. В результате в растворе III содержатся 0,147 моль Na_2SO_4 ($100 \cdot 0,147 \cdot 142 / 200 = 10,4$ %), 0,599 моль NaHSO_4 ($100 \cdot 0,599 \cdot 120 / 200 = 35,9$ %) и вода ($100 - 10,4 - 35,9 = 53,7$ %).



Поскольку щелочь (35,7/5 %) достаточно концентрирована, еще возможно растворение в ней гидроксидов свинца и меди с образованием гидроксокомплексов.

3. Уравнения реакций: а) $\text{Mn} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{0} \text{MnCl}_2$; б) $\text{MnO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 в) $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl}_{(\text{конц})} \xrightarrow{0} \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$;
 г) $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl}_{(\text{конц})} \rightarrow 2\text{MnCl}_2 + 2\text{KCl} + 5\text{Cl}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$;
 д) $\text{Mn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$; е) $\text{MnCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$;
 ж) $\text{MnSO}_4_{(\text{раствор})} + \text{SrCl}_2_{(\text{раствор})} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{SrSO}_4\downarrow$; з) $2\text{MnS} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{0} 2\text{MnCl}_2 + \text{S}_2\text{Cl}_2\uparrow$;
 и) $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{HCl} \rightarrow 2\text{MnCl}_2 + \text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; д) $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_{2(\text{раствор})} + 2\text{KCl}_{(\text{раств.})} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{KClO}_4\downarrow$.

Названия соединений:

MnCl_2 – хлорид марганца(II); MnO – оксид марганца(II); MnO_2 – оксид марганца (IV);
 KMnO_4 – перманганат калия; MnCO_3 – карбонат марганца(II); MnSO_4 – сульфат марганца(II);
 MnS – сульфид марганца(II); $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ – ортофосфат марганца(II);
 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – дигидрофосфат марганца(II); $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ – перхлорат марганца(II).

4. 1. $\text{Mg} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$; $\text{Al} + 3\text{HCl} = \text{AlCl}_3 + 3/2\text{H}_2\uparrow$; $\text{Mg} + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_2$; $\text{Al} + 3/2\text{Cl}_2 = \text{AlCl}_3$.

2. Пусть масса магния m г, тогда масса алюминия $10 - m$ г. Уменьшение массы системы соответствует выделившемуся водороду, которого оказалось $1,025/2 = 0,5125$ моль. В соответствии с уравнениями реакций общее количество выделившегося водорода равно $(m/24,305) + 3/2[(10 - m)/26,982] = 0,5125$. Решая уравнение, получаем $m = 3,0$ г. То есть магния было 30 %.

3. Для ответа на этот вопрос даже не обязательно полностью решать п.2. Из уравнений реакций видно, что количество присоединенного в реакциях хлора совпадает с количеством выделенного водорода, т.е. составляет 0,5125 моля, что соответствует $0,5125 \cdot (35,45 \cdot 2) = 36,34$ г. Таким образом, масса продуктов сгорания составит $10,00 + 36,34 = 46,34$ г.

4. Основными потребителями таких легких и прочных сплавов, как магнилин (но, правда, не очень дешевых), являются авиа- и кораблестроение.

5. 1. Обозначим $m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = m$. Тогда масса нового раствора будет $53 + m$, а масса сульфата натрия в нем $53 \cdot 0,07 + m$. Отношение массы сульфата натрия к массе полученного раствора должно составить $10\%/100\% = 0,1$. Составляем уравнение: $0,1 = (53 \cdot 0,07 + m)/(53 + m)$, решая которое, получаем $m = 1,77$ г.

– 2. Масса безводного сульфата натрия в 100 г 10 % раствора по определению составляет 10 г. Найдем массовую долю W Na_2SO_4 в кристаллогидрате: $W = M_r(\text{Na}_2\text{SO}_4)/M_r(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,44$, т.е. в 1 г Глауберовой соли содержится 0,44 г Na_2SO_4 . Нужные нам 10 г будут содержаться в $10/0,44 = 22,7$ г Глауберовой соли. Таким образом, для приготовления нужного нам раствора следует взять 22,7 г $(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ и $100 - 22,7 = 77,3$ г воды.

– 3. Обозначим $m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = x$. Тогда масса нового раствора будет $53 + x$, а масса сульфата натрия в нем $53 \cdot 0,07 + x \cdot W$, где $W = 0,44$ (см. п.2). По условию задачи имеем уравнение: $0,1 = (53 \cdot 0,07 + 0,44x)/(53 + x)$, решая которое, получаем $x = 4,67$ г.

– 4. При сплавлении с углем Глауберова соль окисляет его до угарного или углекислого газа, восстанавливаясь до сульфита либо сульфида натрия (в зависимости от условий):

$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C} \xrightarrow{0} \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{CO}$ и т. д. Она обладает сильным слабительным и мочегонным действием.

Решения Всесибирской открытой олимпиады школьников по химии

I тур (2009-2010 уч. год)

10 класс

1. 1. В 1 л любой смеси газов при н.у. содержится $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1/22,4 = 2,69 \cdot 10^{22}$ молекул.

2. Уравнения реакций сгорания углеводородов:

Для бутана: $C_4H_{10} + 6,5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O$;

Для бутadiена и бутина: $C_4H_6 + 5,5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 3H_2O$.

Обозначив за x объемную долю бутана (объем бутана в 1 л смеси), а за y – сумму объемных долей бутadiена и бутина, получим $(x + y) \cdot 6 = 6,5x + 5,5y$. Отсюда $x = y$, т. е. объем C_4H_{10} в смеси равен сумме объемов бутadiена и бутина (C_4H_6). Поскольку в равных объемах газов содержится равное число молекул, на 1 атом углерода в смеси приходится $(10+6)/(4+4) = 2$ атома водорода.

Решение могло обойтись и совсем простой арифметикой. Ведь моль (объем) любого из этих газов требует 4 моля (объема) кислорода на образование CO_2 , следовательно, оставшиеся 2 объема (моля) идут на образование воды. Ее получится $2 \cdot 2 = 4$ моля, следовательно, водорода в моле газа было $4 \cdot 2 = 8$ молей атомов, т.е. $8/4 = 2$ на один атом углерода. Общее уравнение реакций сгорания углеводородов $C_4H_x + 6O_2 \rightarrow 4CO_2 + (6 \cdot 2 - 4 \cdot 2)H_2O$, откуда $x = 4 \cdot 2 = 8$.

3. Итак, «средняя» молекула в смеси имеет состав C_4H_8 , т.е. содержит 12 атомов. Из уравнения Менделеева-Клапейрона $v = PV/RT$, где $R = 8,31$ Дж/моль*К = $0,082$ л*атм/моль*К, найдем $v = 0,2 \cdot 1/0,082 \cdot (300+273) = 4,26 \cdot 10^{-3}$ моля. (Можно решать и без знания R , достаточно помнить молярный объем газа при н.у. и формулу $PV/T = const$). Общее число атомов составит $12 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 4,26 \cdot 10^{-3} = 3,08 \cdot 10^{22}$ штук.

4. Наша «средняя» молекула C_4H_8 может присоединить «в среднем» 1 молекулу HCl , т.е. 1 л смеси сможет присоединить 1 л хлороводорода.

5. $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ – н-бутан; $(CH_3)_2-CH-CH_2-CH_3$ – изобутан; $CH_2=CH-CH=CH_2$ – бутadiен-1,3; $CH_2=C=CH-CH_3$ – бутadiен-1,2; $CH_3-CH_2-C \equiv CH$ – бутин-1; $CH_3-C \equiv C-CH_3$ – бутин-2.

В реакции с HCl оба бутина дают $CH_3-CH_2-CCl_2-CH_3$ – 2,2-дихлорбутан.

2. 1. Обозначим мольные доли металлов в смеси за x , массовые доли – за ω . По условию $\omega_A/\omega_B = 1,5$, $x_B/x_A = 2$, $x_A + x_B = 0,75 = \omega_B + \omega_A$. Сумма всех мольных, также как и массовых долей, по определению равна 1, откуда $x_B = \omega_B = 1 - 0,75 = 0,25$. Решив две нехитрые системы из двух уравнений с двумя неизвестными, рассчитаем доли металлов **A** и **B**. Результаты расчета сведены в таблицу.

	A	B	B
ω	0,45	0,3	0,25
x	0,25	0,5	0,25

Масса каждого металла в одном моле смеси будет равна произведению его мольной доли на молярную массу. Соответственно, отношение массовых долей равно отношению масс в этом одном моле смеси, т. е. отношению этих произведений. Запишем эти отношения:

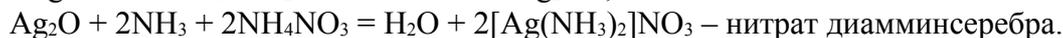
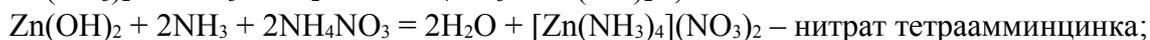
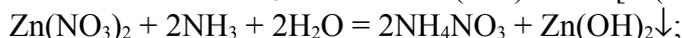
$$\omega_A/\omega_B = 1,5 = (x_A \cdot M_A) / (x_B \cdot M_B) \Rightarrow M_A/M_B = 3;$$

$$\omega_B/\omega_A = 0,25/0,45 = (x_B \cdot M_B)/(x_A \cdot M_A) \Rightarrow M_B/M_A = 5/9. M_B/M_B = 5/3.$$

2. Самый известный из металлов побочных подгрупп, растворяющийся в щелочи (**B**) – цинк. Попробуем его проверить. Получается, что металл **A** – платина ($65 \cdot 3 = 195$), действительно, растворяющаяся только в царской водке, а металл **B** – серебро ($65 \cdot 5/9 = 108$), не реагирующее со щелочью и растворимое в азотной кислоте:



3. $H_2[PtCl_6] + 6NH_3 + (2+x)H_2O = 6NH_4Cl + PtO_2 \cdot xH_2O \downarrow$;



3. а) $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{p})} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$ - запах тухлых яиц, $\text{Na}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{SO}_2\uparrow$ - резкий кислый запах горячей серы; б) $3\text{Na}_2\text{S} + 2\text{BiCl}_3 = 6\text{NaCl} + \text{Bi}_2\text{S}_3\downarrow$ - черный осадок, $3\text{Na}_2\text{S} + 2\text{AlCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 6\text{NaCl} + 2\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$ - белый студенистый осадок + $3\text{H}_2\text{S}\uparrow$;
 в) $\text{Na}_2\text{S} + \text{FeSO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{FeS}\downarrow$ - черный осадок, $3\text{Na}_2\text{S} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{FeS}\downarrow + \text{S}\downarrow$ - серый осадок (смесь черного и белого); г) $\text{Na}_2\text{S} + 4\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 8\text{HCl}$, $\text{Na}_2\text{S} + \text{I}_2 = 2\text{NaI} + \text{S}\downarrow$ - белая мусть; д) $\text{Na}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$, $2\text{Na}_2\text{S} + 3\text{SO}_2 = 2\text{Na}_2\text{SO}_3 + 3\text{S}\downarrow$;
 е) $3\text{Na}_2\text{S} + 2\text{SbCl}_3 = 6\text{NaCl} + \text{Sb}_2\text{S}_3\downarrow$ - черный осадок, $3\text{Na}_2\text{S} + \text{SbCl}_3 = 3\text{NaCl} + \text{Na}_3\text{SbS}_3$ (NaSbS_2).

4. 1. Уравнение реакции горения угля: $\text{C}_{(\text{г.})} + \text{O}_{2(\text{г.})} = \text{CO}_{2(\text{г.})}$. По определению, теплотой образования вещества называется количество тепла, выделяющееся при образовании 1 моля вещества из простых веществ, взятых в их стандартном состоянии. Т.е. при сжигании 1 моля угля выделяется $Q = Q_f(\text{CO}_2) = 393,5$ кДж. Количество угля в 1 кг = $1000/12 = 83,3$ моль. Следовательно, при сгорании 1 кг угля выделяется $393,5 \cdot 83,3 = 32,8 \cdot 10^3$ кДж = **32,8 МДж**.

Сжигание метана протекает по следующему уравнению: $\text{CH}_{4(\text{г.})} + 2\text{O}_{2(\text{г.})} = \text{CO}_{2(\text{г.})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г.})}$. По следствию из закона Гесса найдем количество тепла, выделяющееся при сжигании 1 моль метана: $Q = Q_f(\text{CO}_2) + 2Q_f(\text{H}_2\text{O}) - 2Q_f(\text{O}_2) - Q_f(\text{CH}_4)$. Так как теплота образования кислорода равна нулю, получаем: $Q = 393,5 + 2 \cdot 241,8 - 74,8 = 802,3$ кДж. Количество метана в $1 \text{ м}^3 = 1000/22,4 = 44,6$ моль. При сжигании 1 м^3 метана выделяется $802,3 \cdot 44,6 = 35,8 \cdot 10^3$ кДж = **35,8 МДж**.

2. Для оценки тепла, необходимого для нагрева воздуха, рассчитаем его массу. Объем воздуха равен $50 \cdot 2,5 = 125 \text{ м}^3$. Масса воздуха $125 \cdot 10^3 \cdot 29/22,4 = 161830 \text{ г} = 161,8 \text{ кг}$. Количество тепла, необходимое для нагрева тела массой m от температуры T_1 до температуры T_2 , равно: $Q = 161,8 \cdot 1005 \cdot 25 = 4,1 \cdot 10^6$ Дж = **4,1 МДж**.

3. По той же формуле для нагрева 150 л (150 кг) воды потребуется $Q = 150 \cdot 4200 \cdot 85 = 53,6 \cdot 10^6$ Дж = **53,6 МДж**.

4. Угля потребуется $4,1/32,8 = 0,125$ кг для нагрева воздуха и $53,6/32,8 = 1,63$ кг для нагрева воды. Метана требуется $4,1/35,8 = 0,115 \text{ м}^3$ для нагрева воздуха и $53,6/35,8 = 1,50 \text{ м}^3$ для нагрева воды.

5. ТЭЦ затратит $100 \cdot 0,125 + 1,63 \sim 14$ кг угля по 1,5 руб, т.е. $14 \cdot 1,5 = 21$ руб, если она работает на угле, и $100 \cdot 0,115 + 1,5 = 13 \text{ м}^3$ газа по 2,2 руб, т.е. $13 \cdot 2,2 = 28,6$ руб, если на газе.

6. Преимущества газа: минимальные затраты по доставке (достаточно 1 раз вложить средства в газопровод) и обслуживанию котлов (автоматика); отсутствие отходов; значительно более высокий КПД; отсутствие SO_2 в продуктах сгорания (экология); возможность плавно контролировать скорость подачи топлива и т.д. Основной недостаток – опасность взрыва при утечке – очень серьезен, однако в настоящее время с этой проблемой справляются с помощью специальных датчиков, сигнализирующих об утечке задолго до накопления в воздухе опасных концентраций.

7. Проведенная нами оценка затрат топлива только на нагрев воздуха и воды близка к реальным затратам только для газа, имеющего высокую чистоту и КПД $\sim 90\%$. Уголь с озвученной стоимостью содержит всего 65-70% углерода, что в сочетании со значительно более низким КПД (обычно $\sim 60\%$) и необходимостью вывозить отходы делает его существенно менее экономически выгодным, чем газ. Антрацит, содержащий до 95% С, стоит в 2-2,5 раза дороже, чем бурый уголь.

Стоимость услуг по отоплению и горячему водоснабжению, естественно, включает не только затраты на нагрев, но и на обслуживание ТЭЦ и доставку воды и теплоносителя к потребителю. Поскольку необходимо учесть и значительные потери тепла в процессе транспортировки горячей воды, это слагаемое оказывается самым большим при формировании цен на услуги.

5. 1. Из описанных способов получения очевидно, что А является калиевой солью угольной кислоты. Учитывая, что в способах в) и г) процедуре получения А предшествует нагревание при высокой температуре, соль не содержит гидрокарбонат-иона. Рассчитаем ее состав*. Нагревание до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ может привести только к удалению кристаллизационной воды. В остатке - карбонат калия, который при молекулярной массе 138,21 а.е.м. составляет $100 - 16,36 = 83,64 \%$ от массы А. Потеря массы 16,36% отвечает $0,1636 \cdot 138,21 / 0,8364 = 27,03$ а.е.м. на молекулу А, что соответствует 1,5 молекулам H_2O . А - $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

* Поскольку данные термического анализа приведены с 4 значащими цифрами, в данном решении расчет проведен также с учетом 4 значащих цифр необходимых атомных масс.

Остатком от прокаливания активной магнезии является MgO (40,31 а.е.м.), независимо от ее исходного состава. Потеря массы 70,88 % соответствует $0,7088 \cdot 40,31 / (1 - 0,7088) = 98,12$ а.е.м. Нетрудно убедиться, что это число в точности совпадает с суммой масс 1 молекулы CO₂ и 3 молекул H₂O. **Б** - MgCO₃·3H₂O.

Двойная соль Энгеля, судя по названию, может содержать карбонаты или гидрокарбонаты калия и магния и, возможно, кристаллизационную воду. При нагревании до 200 °С останется смесь карбонатов, до 700 °С - оксид магния и значительно более устойчивый карбонат калия. В интервале от 200 до 700 °С разлагается только карбонат магния. Доля CO₂, приходящегося на карбонат магния составляет $57,36 - 40,19 = 17,17$ % от исходной массы **В** и $17,17 / (1 - 0,4019) = 28,71$ % от смеси карбонатов. Доля карбоната магния в этой смеси $(44,05 + 40,31) \cdot 28,71 / 44,05 = 54,98$ %, мольное отношение MgCO₃/K₂CO₃ = $(54,98/84,36) : (45,02/138,21) = 2:1$. Масса смеси состава 2MgCO₃·K₂CO₃ составляет $100 - 40,19 = 59,81$ % от массы исходной соли Энгеля. На удаляющуюся до 200 °С часть (вероятно, CO₂ и H₂O) приходится $40,19 \cdot 306,93 / 59,81 = 206,25$ а.е.м. Рассчитаем число молекул в смеси газов, приходящееся на эту массу ($v = PV/RT$). Из 10,00 г **В** получается 7,561 л газов, из $206,25 + 306,93 = 513,18$ г – $7,561 \cdot 513,18 / 10,00 = 388,02$ л, что составляет $388,02 \cdot 1 / (0,082 \cdot 473,15) = 10,00$ моль. Решив нехитрую систему, получим, что потеря массы 206,25 а.е.м. это одна молекула CO₂ и 9 молекул H₂O при остатке 2MgCO₃·K₂CO₃. Брутто-формула соли Энгеля K₂Mg₂(CO₃)₂(HCO₃)₂·8H₂O. После сокращения всех коэффициентов на 2 получаем вполне приемлемую для двойной соли формулу: **В** – KHCO₃·MgCO₃·4H₂O.

2. Уравнения реакций 1-4:

- (1) $3(\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) + 2\text{KCl} + \text{CO}_2 = 2(\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) \downarrow + \text{MgCl}_2$
- (2) $2(\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) \xrightarrow{t} \text{K}_2\text{CO}_3 + 2(\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) \downarrow + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$
- (3) $2(\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) + \text{Mg}(\text{OH})_2 \xrightarrow{t} \text{K}_2\text{CO}_3 + 3(\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) \downarrow + \text{H}_2\text{O}$
- (4) $(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{KCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{KHCO}_3 \downarrow (\text{Г}) + (\text{CH}_3)_3\text{NHCl} (\text{Д})$

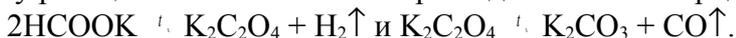
Процесс 5 лучше проводить в насыщенном водном растворе, т.к. в этом случае разложение гидрокарбоната калия идет при значительно более низкой температуре, чем в конденсированной фазе. Самый экономичный способ перевода хлорида триметиламмония в исходный триметиламин - слабое нагревание с гашеной известью:

- (5) $2\text{KHCO}_3 \xrightarrow{t} \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$
- (6) $2(\text{CH}_3)_3\text{NHCl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \xrightarrow{t} \text{CaCl}_2 + (\text{CH}_3)_3\text{N} \uparrow$

3. Реакции 7-9:

- (7) $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{CO} = \text{CaSO}_4 \downarrow + 2\text{HCOOK}$
- (8) $2\text{HCOOK} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$
- (9) $\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{C} + \text{CaCO}_3 \xrightarrow{t} \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CaS} + 2\text{CO}_2 \uparrow$

Процесс 8 проводят во вращающейся барабанной печи, чтобы обеспечить доступ кислорода в зону реакции. В обычной печи при недостатке кислорода возможен и другой путь термоллиза:



В результате получается экологически небезопасная смесь CO и H₂, а целевой продукт будет загрязняться оксалатом калия. Тем не менее, при соблюдении дополнительных мер безопасности и увеличении времени термообработки, можно обойтись и обычной печью.

4. В процессах Сольве и Леблана получают, соответственно, гидрокарбонат и карбонат натрия. Метод Леблана отличается от способа г) только тем, что в нем используют сульфат натрия. В производстве соды по Сольве в качестве основания используют не триметиламин, а аммиак: $\text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3$.

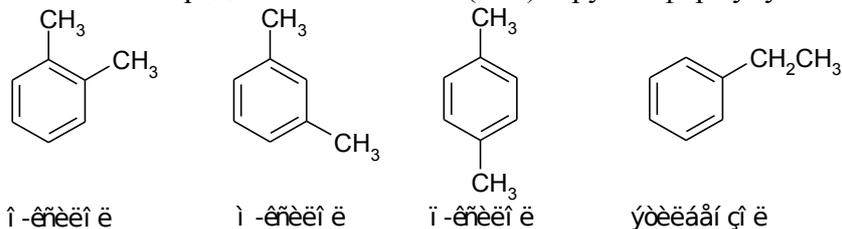
5. Нефелины относятся к классу алюмосиликатов, фактически представляющих собой каркасную структуру SiO₂, часть атомов кремния в которой замещена на атомы алюминия. Возникающий в результате такой замены отрицательный заряд компенсируется внешними катионами, в случае нефелинов это в основном катионы калия и натрия (приближенную среднюю формулу нефелинов часто записывают как KNa₃(AlSiO₄)₄). В процессе комплексной переработки нефелинов получают поташ, соду, цемент и окись алюминия, из которой затем выделяют металлический алюминий.

Решения Всесибирской открытой олимпиады школьников по химии

I тур (2009-2010 уч. год)

11 класс

1. 1. Общая формула гомологов ряда бензола C_nH_{2n-6} ($n > 5$). Брутто-формулу C_8H_{10} имеют 4 из них:



2. При окислении орто-, мета- и пара-диметилбензолов (ксилолов) образуются соответствующие фталевые кислоты:

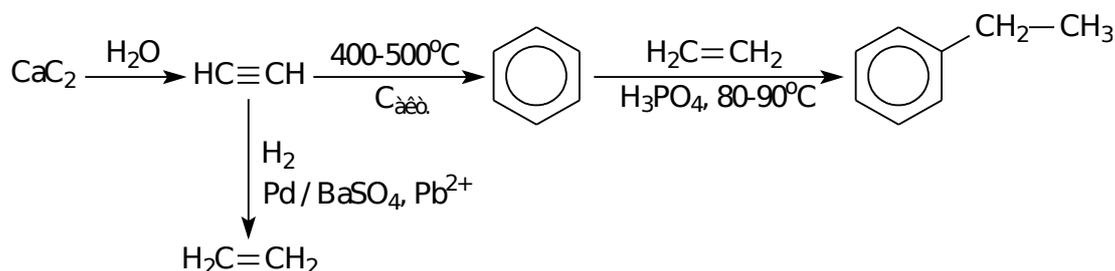


При окислении этилбензола образуются бензойная кислота и CO_2 :

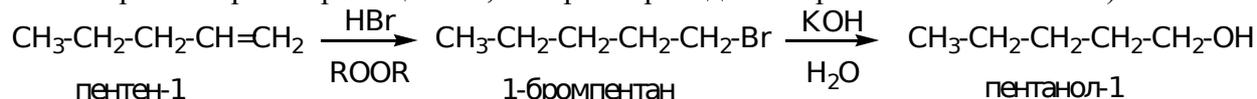


3. Из всех представленных в п.1 изомеров получить стирол (винилбензол) наиболее просто из этилбензола (X) – в результате реакции дегидрирования на железо-хромовом катализаторе при нагревании до $600-650^\circ C$: $C_6H_5C_2H_5 \xrightarrow{600-650^\circ C, Fe-Cr} C_6H_5CH=CH_2 + H_2$.

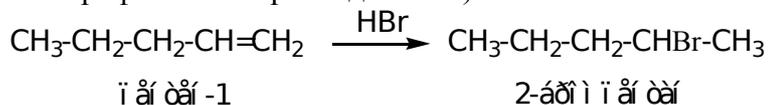
Стирол является одним из важнейших продуктов крупнотоннажного органического синтеза. Почти весь произведенный стирол используется при производстве пластмасс, как только на его основе (для получения полистирола), так и в качестве сополимера различных каучуков (бутадиен-стирольный каучук, стирол-акрилонитрильный каучук, акрилонитрил-бутадиен-стирольный каучук и др.). Из неорганических веществ и карбида кальция этилбензол можно получить по следующей схеме:



2. 1-2. Из пентена-1 необходимо получить 1-бромпентан. Как видно из структурных формул соединений, это соответствует присоединению молекулы HBr . Однако, при присоединении бромоводорода к пентену-1 образуется 2-бромпентан (это следует из правила Марковникова или из устойчивости промежуточного карбокатиона). Поэтому для присоединения против правила Марковникова необходимо добавить органический пероксид (обозначен как ROOR), например перекись бензоила. Для получения пентанола-1 необходимо заместить бром на гидроксильную группу (реакция нуклеофильного замещения). Для этого подходит водный раствор щелочи (не путать со спиртовым раствором щелочи, который приведет к образованию пентена-1).

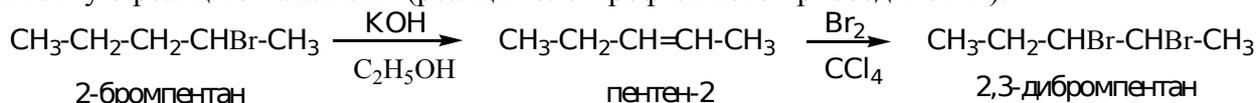


Присоединение бромоводорода к пентену-1 позволяет получить 2-бромпентан по правилу Марковникова (реакция электрофильного присоединения).

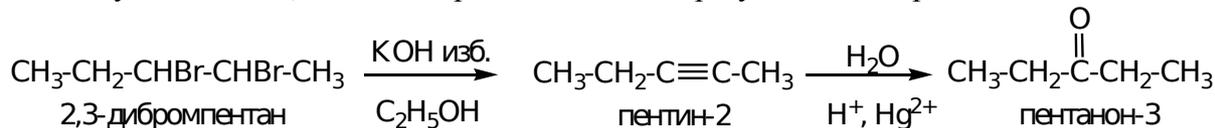


Реакция алкилгалогенидов, которые имеют при соседнем атоме углерода атом водорода, со спиртовым раствором щелочи, является реакцией элиминирования (реакция отщепления) и приводит

к образованию алкенов. Таким образом, взаимодействием 2-бромпентана со спиртовым раствором гидроксида калия был получен пентен-2. Здесь также следует указать, что по правилу Зайцева образуется в основном пентен-2. Взаимодействие пентена-2 с бромом представляет собой качественную реакцию на алкены (реакция электрофильного присоединения).



Для получения пентина-2 необходим избыток спиртового раствора гидроксида калия (реакция элиминирования). Процесс получения кетонов из алкинов называется реакция Кучерова, которая была открыта великим русским химиком в 1881 г. Катионы ртути являются катализаторами данной реакции. Следует отметить, что в этой реакции также образуется некоторое количество пентанона-2.



3. а) $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{p})} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$ - запах тухлых яиц, $\text{Na}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{SO}_2\uparrow$ - резкий кислый запах горячей серы; б) $3\text{Na}_2\text{S} + 2\text{BiCl}_3 = 6\text{NaCl} + \text{Bi}_2\text{S}_3\downarrow$ - черный осадок, $3\text{Na}_2\text{S} + 2\text{AlCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 6\text{NaCl} + 2\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$ - белый студенистый осадок + $3\text{H}_2\text{S}\uparrow$;
 в) $\text{Na}_2\text{S} + \text{FeSO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{FeS}\downarrow$ - черный осадок, $3\text{Na}_2\text{S} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{FeS}\downarrow + \text{S}\downarrow$ - серый осадок (смесь черного и белого); г) $\text{Na}_2\text{S} + 4\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 8\text{HCl}$, $\text{Na}_2\text{S} + \text{I}_2 = 2\text{NaI} + \text{S}\downarrow$ - белая мусть; д) $\text{Na}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$, $2\text{Na}_2\text{S} + 3\text{SO}_2 = 2\text{Na}_2\text{SO}_3 + 3\text{S}\downarrow$;
 е) $3\text{Na}_2\text{S} + 2\text{SbCl}_3 = 6\text{NaCl} + \text{Sb}_2\text{S}_3\downarrow$ - черный осадок, $3\text{Na}_2\text{S} + \text{SbCl}_3 = 3\text{NaCl} + \text{Na}_3\text{SbS}_3$ (NaSbS_2).

4. 1. Уравнение реакции горения угля: $\text{C}_{(\text{r.})} + \text{O}_{2(\text{r.})} = \text{CO}_{2(\text{r.})}$. По определению, теплотой образования вещества называется количество тепла, выделяющееся при образовании 1 моля вещества из простых веществ, взятых в их стандартном состоянии. Т.е. при сжигании 1 моля угля выделяется $Q = Q_f(\text{CO}_2) = 393,5$ кДж. Количество угля в 1 кг = $1000/12 = 83,3$ моль. Следовательно, при сгорании 1 кг угля выделяется $393,5 \cdot 83,3 = 32,8 \cdot 10^3$ кДж = **32,8 МДж**.

Сжигание метана протекает по следующему уравнению: $\text{CH}_{4(\text{r.})} + 2\text{O}_{2(\text{r.})} = \text{CO}_{2(\text{r.})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r.})}$. По следствию из закона Гесса найдем количество тепла, выделяющееся при сжигании 1 моль метана: $Q = Q_f(\text{CO}_2) + 2Q_f(\text{H}_2\text{O}) - 2Q_f(\text{O}_2) - Q_f(\text{CH}_4)$. Так как теплота образования кислорода равна нулю, получаем: $Q = 393,5 + 2 \cdot 241,8 - 74,8 = 802,3$ кДж. Количество метана в $1 \text{ м}^3 = 1000/22,4 = 44,6$ моль. При сжигании 1 м^3 метана выделяется $802,3 \cdot 44,6 = 35,8 \cdot 10^3$ кДж = **35,8 МДж**.

2. Для оценки тепла, необходимого для нагрева воздуха, рассчитаем его массу. Объем воздуха равен $50 \cdot 2,5 = 125 \text{ м}^3$. Масса воздуха $125 \cdot 10^3 \cdot 29/22,4 = 161830 \text{ г} = 161,8 \text{ кг}$. Количество тепла, необходимое для нагрева тела массой m от температуры T_1 до температуры T_2 , равно произведению его массы на удельную теплоемкость и на разность температур: $Q = 161,8 \cdot 1005 \cdot 25 = 4,1 \cdot 10^6$ Дж = **4,1 МДж**.

3. По той же формуле для нагрева 150 л (150 кг) воды потребуется $Q = 150 \cdot 4200 \cdot 85 = 53,6 \cdot 10^6$ Дж = **53,6 МДж**.

4. Угля потребуется $4,1/32,8 = 0,125$ кг для нагрева воздуха и $53,6/32,8 = 1,63$ кг для нагрева воды. Метана требуется $4,1/35,8 = 0,115 \text{ м}^3$ для нагрева воздуха и $53,6/35,8 = 1,50 \text{ м}^3$ для нагрева воды.

5. ТЭЦ затратит $100 \cdot 0,125 + 1,63 \sim 14$ кг угля по 1,5 руб, т.е. $14 \cdot 1,5 = 21$ руб, если она работает на угле, и $100 \cdot 0,115 + 1,5 = 13 \text{ м}^3$ газа по 2,2 руб, т.е. $13 \cdot 2,2 = 28,6$ руб, если на газе.

6. Преимущества газа: минимальные затраты по доставке (достаточно 1 раз вложить средства в газопровод) и обслуживанию котлов (автоматика); отсутствие отходов; значительно более высокий КПД; отсутствие SO_2 в продуктах сгорания (экология); возможность плавно контролировать скорость подачи топлива и т.д. Основной недостаток – опасность взрыва при утечке – очень серьезен, однако в настоящее время с этой проблемой справляются с помощью специальных датчиков, сигнализирующих об утечке задолго до накопления в воздухе опасных концентраций.

7. Проведенная нами оценка затрат топлива только на нагрев воздуха и воды близка к реальным затратам только для газа, имеющего высокую чистоту и КПД $\sim 90\%$. Уголь с озвученной

стоимостью содержит всего 65-70% углерода, что в сочетании со значительно более низким КПД (обычно ~ 60%) и необходимостью вывозить отходы делает его существенно менее экономически выгодным, чем газ. Антрацит, содержащий до 95% С, стоит в 2-2,5 раза дороже, чем бурый уголь.

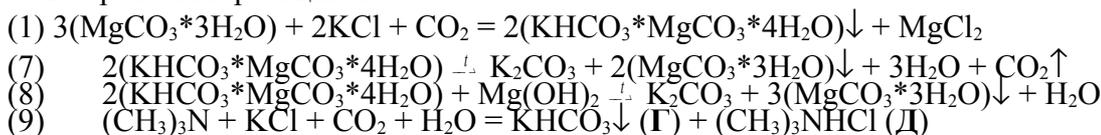
Стоимость услуг по отоплению и горячему водоснабжению, естественно, включает не только затраты на нагрев, но и на обслуживание ТЭЦ и доставку воды и теплоносителя к потребителю. Поскольку необходимо учесть и значительные потери тепла в процессе транспортировки горячей воды, это слагаемое оказывается самым большим при формировании цен на услуги.

5. 1. Из описанных способов получения очевидно, что **А** является калиевой солью угольной кислоты. Учитывая, что в способах в) и г) процедуре получения **А** предшествует нагревание при высокой температуре, соль не содержит гидрокарбонат-иона. Рассчитаем ее состав*. Нагревание до 200 °С может привести только к удалению кристаллизационной воды. В остатке - карбонат калия, который при молекулярной массе 138,21 а.е.м. составляет $100 - 16,36 = 83,64$ % от массы **А**. Потеря массы 16,36% отвечает $0,1636 * 138,21 / 0,8364 = 27,03$ а.е.м. на молекулу **А**, что соответствует 1,5 молекулам H_2O . **А** - $K_2CO_3 * 1,5H_2O$.

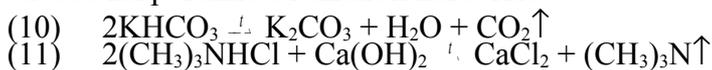
Остатком от прокаливания активной магнезии является MgO (40,31 а.е.м.), независимо от ее исходного состава. Потеря массы 70,88 % соответствует $0,7088 * 40,31 / (1 - 0,7088) = 98,12$ а.е.м. Нетрудно убедиться, что это число в точности совпадает с суммой масс 1 молекулы CO_2 и 3 молекул H_2O . **Б** - $MgCO_3 * 3H_2O$.

Двойная соль Энгеля, судя по названию, может содержать карбонаты или гидрокарбонаты калия и магния и, возможно, кристаллизационную воду. При нагревании до 200 °С останется смесь карбонатов, до 700 °С - оксид магния и значительно более устойчивый карбонат калия. В интервале от 200 до 700 °С разлагается только карбонат магния. Доля CO_2 , приходящегося на карбонат магния составляет $57,36 - 40,19 = 17,17$ % от исходной массы **В** и $17,17 / (1 - 0,4019) = 28,71$ % от смеси карбонатов. Доля карбоната магния в этой смеси $(44,05 + 40,31) * 28,71 / 44,05 = 54,98$ %, мольное отношение $MgCO_3 / K_2CO_3 = (54,98 / 84,36) : (45,02 / 138,21) = 2:1$. Масса смеси состава $2MgCO_3 * K_2CO_3$ составляет $100 - 40,19 = 59,81$ % от массы исходной соли Энгеля. На удаляющуюся до 200 °С часть (вероятно, CO_2 и H_2O) приходится $40,19 * 306,93 / 59,81 = 206,25$ а.е.м. Рассчитаем число молекул в смеси газов, приходящееся на эту массу ($v = PV/RT$). Из 10,00 г **В** получается 7,561 л газов, из $206,25 + 306,93 = 513,18$ г - $7,561 * 513,18 / 10,00 = 388,02$ л, что составляет $388,02 * 1 / (0,082 * 473,15) = 10,00$ моль. Решив нехитрую систему, получим, что потеря массы 206,25 а.е.м. это одна молекула CO_2 и 9 молекул H_2O при остатке $2MgCO_3 * K_2CO_3$. Брутто-формула соли Энгеля $K_2Mg_2(CO_3)_2(HCO_3)_2 * 8H_2O$. После сокращения всех коэффициентов на 2 получаем вполне приемлемую для двойной соли формулу: **В** - $KHCO_3 * MgCO_3 * 4H_2O$

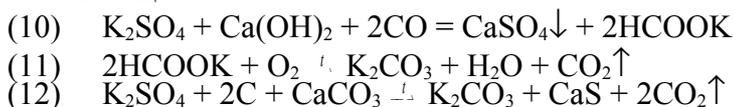
2. Уравнения реакций 1-4:



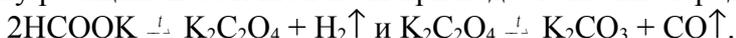
Процесс 5 лучше проводить в насыщенном водном растворе, т.к. в этом случае разложение гидрокарбоната калия идет при значительно более низкой температуре, чем в конденсированной фазе. Самый экономичный способ перевода хлорида триметиламмония в исходный триметиламин - слабое нагревание с гашеной известью:



3. Реакции 7-9:



Процесс 8 проводят во вращающейся барабанной печи, чтобы обеспечить доступ кислорода в зону реакции. В обычной печи при недостатке кислорода возможен и другой путь термоллиза:



* Поскольку данные термического анализа приведены с 4 значащими цифрами, в данном решении расчет проведен также с учетом 4 значащих цифр необходимых атомных масс.

В результате получается экологически небезопасная смесь CO и H₂, а целевой продукт будет загрязняться оксалатом калия. Тем не менее, при соблюдении дополнительных мер безопасности и увеличении времени термообработки, можно обойтись и обычной печью.

4. В процессах Сольве и Леблана получают, соответственно, гидрокарбонат и карбонат натрия. Метод Леблана отличается от способа г) только тем, что в нем используют сульфат натрия. В производстве соды по Сольве в качестве основания используют не триметиламин, а аммиак:
$$\text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3.$$

5. Нефелины относятся к классу алюмосиликатов, фактически представляющих собой каркасную структуру SiO₂, часть атомов кремния в которой замещена на атомы алюминия. Возникающий в результате такой замены отрицательный заряд компенсируется внешними катионами, в случае нефелинов это в основном катионы калия и натрия (приближенную среднюю формулу нефелинов часто записывают как KNa₃(AlSiO₄)₄). В процессе комплексной переработки нефелинов получают поташ, соду, цемент и окись алюминия, из которой затем выделяют металлический алюминий.