

Задача 10 класс.

1. Электролиз (10 баллов)

Электролиз 376 г 10 %-ного раствора нитрата меди(II) продолжали до тех пор, пока масса раствора не уменьшилась на 20,5 г. Вычислите массовые доли соединений в растворе, полученном после окончания электролиза, и количества веществ, выделившихся на инертных электродах.

Решение

1. Итоговое уравнение электролиза раствора нитрата меди(II):



Определим количество соли в исходном растворе:

$$n(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 376 \cdot 0,10/188 = 0,2 \text{ (моль)}.$$

2 балла

2. Если вся соль подверглась электролизу, то масса раствора уменьшится на массу ушедших из сферы реакции меди и кислорода, количества которых согласно уравнению (1) составляют соответственно 0,2 и 0,1 моль. При этом масса раствора уменьшится на 16 г ($0,2 \cdot 64 + 0,1 \cdot 32 = 16$), а не на 20,5 г.

Следовательно, и после того, как вся медь осадилась на катоде, электролиз продолжался согласно уравнению: $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$.

2 балла

3. В ходе этой реакции электролизу подверглось 4,5 г ($20,5 - 16$), или 0,25 моль воды.

1 балл

4. Масса раствора, оставшегося после электролиза:

$$m(\text{р-ра}) = 376 - 20,5 = 355,5 \text{ (г)}.$$

В этом растворе согласно уравнению (1) содержится 0,4 моль, или 25,2 г азотной кислоты. Определим массовую долю азотной кислоты:

$$w(\text{HNO}_3) = (25,2/360) \cdot 100 \% = 7 \%.$$

2 балла

5. На катоде выделилось 0,2 моль (12,8 г) меди и 0,25 моль (0,5 г) водорода. На аноде выделилось 0,225 моль (7,2 г) кислорода.

3 балла

Задача 2

Массовая доля сульфата двухвалентного металла в насыщенном растворе составляет 0,39. Если в этот раствор, взятый в достаточном количестве, добавить 4,5 г безводной соли образуется 11,6 г. пентагидрата этой соли. Определите формулу соли.

Решение 1

Прежде всего стоит отметить, что масса выделившегося кристаллогидрата складывается не только из массы добавленной в раствор соли и воды в ней. Так же необходимо учесть массу соли, выпавшей из пересыщенного раствора (вследствие связывания воды безводной солью). **3 балла**

Таким образом массу выпавшего кристаллогидрата можно расписать как:

$$m_{\text{общ.}}(MSO_4 * 5H_2O) = m_1 + m_2 + m(H_2O) \quad (1)$$

где m_1 – масса добавленной соли (из условия задачи 4,5 г)

m_2 – масса выделившейся из пересыщенного раствора соли

$m(H_2O)$ – масса связанной воды **2 балла**

Примечательно, что поскольку ранее выделившаяся соль была растворена в связанной воде как в насыщенном растворе, то две эти массы связаны следующим соотношением:

$$\frac{m_2}{m(H_2O)} = \frac{0,39}{0,61}$$
$$m_2 = 0,64m(H_2O) \quad (2)$$

3 балла

Тогда выражение (1) приобретает вид:

$$m_{\text{общ.}}(MSO_4 * 5H_2O) = m_1 + 1,64m(H_2O)$$

2 балла

Здесь известны все значения кроме массы воды. Подставляем и находим ее:

$$11,6 = 4,5 + m(H_2O)$$

$$m(H_2O) = 4,33 \text{ г}$$

2 балла

А из соотношения (2) находим массу выделившейся из раствора соли:

$$m_2 = 0,64 * 4,33 = 2,77 \text{ г}$$

Количество вещества воды в кристаллогидрате в пять раз больше количества вещества самой соли, т.е.:

$$\frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{m_1 + m_2}{M(MSO_4)} * 5$$

2 балла

Поскольку в последнем выражении известны все значения кроме молярной массы соли, то мы можем найти ее:

$$\frac{4,33}{18} = \frac{4,5 + 2,77}{M(MSO_4)} * 5$$

$$M(MSO_4) = 151 \text{ г/моль}$$

Откуда определяем молярную массу металла: 55 г/моль – Mn, т.е. искомая формула $MnSO_4$.

1 балл

Решение 2

Пусть исходная масса раствора x г.

Тогда масса соли в нем $0,39x$

Поскольку к раствору прибавили соль, а из него выпал кристаллогидрат, итоговая масса раствора составляет:

$$m_2(p - pa) = x + 4,5 - 11,6$$

2,5 балла

А масса оставшейся в растворе соли:

$$m_2(\text{соли}) = 0,39x + 4,5 - y$$

где y – масса выпавшей из раствора соли (в расчете на безводную).

2,5 балла

Поскольку раствор как был до добавления соли насыщенным, так насыщенным после выпадения кристаллогидрата и остался, массовая доля соли по-прежнему $0,39$. имеем:

$$\frac{0,39x + 4,5 - y}{x + 4,5 - 11,6} = 0,39$$

3 баллов

Избавившись от дроби можно сократить $0,39x$ и получить уравнение с одним неизвестным:

$$4,5 - y = -2,769$$

$$y = 7,269$$

2 балла

Это масса безводной соли в составе пентагидрата. Зная полную массу пентагидрата находим, что масса воды в нем $4,331$ г. Т.е. $0,24$ моль. **2 балла**

Количество сульфата в пять раз меньше - $0,048$ моль. **1 балл**

Тогда молярная масса сульфата:

$$M = \frac{7,269}{0,048} = 151 \text{ г/моль}$$

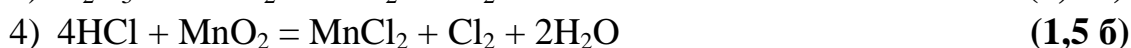
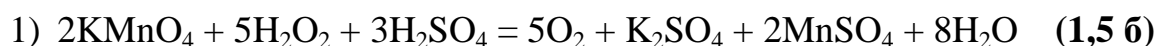
Что соответствует молярной массе сульфата марганца. Т.е. искомая формула $MnSO_4$.

2 балла

3. Окислительно-восстановительные реакции

При взаимодействии «раствора хамелеона» в нейтральной и кислой средах с перекисью водорода наблюдалось выделение газа и выпадение черного осадка. Весь выделившийся газ пошёл на окисление метилкарбинола с образованием **2,628 л** двуокиси углерода. Найти количество (г) перекиси водорода, используемое для взаимодействия с «раствором хамелеона» в каждом случае. Известно, что такое же количество черного осадка, при проявлении окислительных свойств, взаимодействует с хлористым водородом с образованием **1,299 л** желтовато-зелёного газа.

Решение:



$$\vartheta(\text{CO}_2) = V/V_m = 2,628 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль} = 0,117 \text{ моль}$$

$$\text{По уравнению реакции (3): } \vartheta_{\text{общ}}(\text{O}_2) = 3/2 \vartheta(\text{CO}_2) = 0,176 \text{ моль} \quad (1 \text{ б})$$

$$\vartheta(\text{Cl}_2) = V/V_m = 1,299 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль} = 0,058 \text{ моль}$$

$$\text{По уравнению реакции (4): } \vartheta(\text{Cl}_2) = \vartheta(\text{MnO}_2) = 0,058 \text{ моль} \quad (1 \text{ б})$$

$\vartheta_{\text{общ}}(\text{O}_2)$ будет складываться из $\vartheta_1(\text{O}_2)$ и $\vartheta_2(\text{O}_2)$ из первых двух реакций.

$$\text{По уравнению реакции (2): } \vartheta_2(\text{O}_2) = 3/2 \vartheta(\text{MnO}_2) = 0,087 \text{ моль}$$

$$\vartheta_1(\text{O}_2) = \vartheta_{\text{общ}}(\text{O}_2) - \vartheta_2(\text{O}_2) = 0,176 \text{ моль} - 0,087 \text{ моль} = 0,089 \text{ моль} \quad (1 \text{ б})$$

$$\text{По уравнению реакции (1): } \vartheta_1(\text{O}_2) = \vartheta_1(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,089 \text{ моль}$$

$$m_1(\text{H}_2\text{O}_2) = M * \vartheta_1(\text{H}_2\text{O}_2) = 34 \text{ г/моль} * 0,089 \text{ моль} = 3,026 \text{ г}$$

$$\text{По уравнению реакции (2): } \vartheta_2(\text{O}_2) = \vartheta_2(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,087 \text{ моль}$$

$$m_2(\text{H}_2\text{O}_2) = M * \vartheta_2(\text{H}_2\text{O}_2) = 34 \text{ г/моль} * 0,087 \text{ моль} = 2,958 \text{ г} \quad (1 \text{ б})$$

$$\text{Ответ: } m_1(\text{H}_2\text{O}_2) = 3,026 \text{ г}$$

$$m_2(\text{H}_2\text{O}_2) = 2,958 \text{ г}$$

Задача 4

Нерастворимое в воде органическое соединение А содержит 54.55% углерода, 9.09% водорода и 36.36% кислорода. При медленном кипячении вещества А в разбавленном водном КОН образуется раствор, из которого перегонкой можно выделить жидкую фракцию. Последняя после высушивания и очистки дает жидкость Б состава C_3H_8O , масса которой составляет около 45% от массы исходного вещества А. Соединение Б реагирует с бромоводородом с образованием вещества В (C_3H_7Br), а с концентрированной серной кислотой при сильном нагревании – с образованием газа Г. Газ Г способен реагировать с бромоводородом с образованием нового вещества Д.

1. Определите строение всех соединений, поясните суть описываемых явлений.
2. Опишите разницу в химическом поведении веществ В и Д.
3. Какие изомеры может иметь вещество А?

(15 баллов)

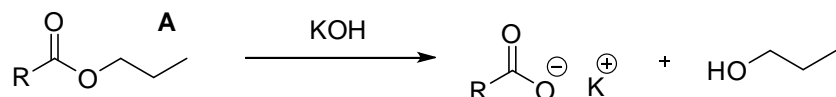
По условию, соединение Б (C_3H_8O) реагирует с бромоводородом с образованием вещества В (C_3H_7Br), а с концентрированной серной кислотой при сильном нагревании – с образованием газа Г. Отсюда можно предположить, что Б – это спирт состава C_3H_7OH (**1 балл за догадку, что это спирт**), а газ Г – пропен.

Б может соответствовать только спирт нормального строения $CH_3CH_2CH_2OH$, поскольку изопропиловый спирт с HBr дает 2-бромпропан, но это же соединение образуется из пропена при реакции с HBr , что противоречит условию задачи, так как В и Д – разные вещества.

Значит, Б – $CH_3CH_2CH_2OH$ (**1 балл**), В – 1-бромпропан $CH_3CH_2CH_2Br$ (**1 балл**), Г – пропен $CH_2=CH-CH_3$ (**1 балл**),

Д – 2-бромпропан $CH_3CHBrCH_3$ (**1 балл**)

Отсюда логично предположить, что соединение А – это n-пропиловый эфир некоей карбоновой кислоты (**1 балл**), который гидролизует по уравнению:



(1 балл за уравнение гидролиза – в общем виде или конкретное)

Действительно, пропиловые эфиры карбоновых кислот нерастворимы в воде, и при кипячении с водной щелочью будут постепенно гидролизироваться.

Найдем простейшую формулу А.

$C : H : O = \frac{54.55}{12} : \frac{9.09}{1} : \frac{36.36}{16} = 4.54 : 9.09 : 2.27 = 2 : 4 : 1$, т.е. простейшая формула А – C_2H_4O (**1 балл**)

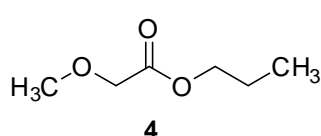
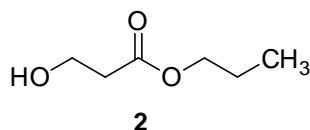
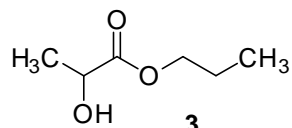
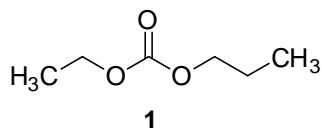
Молярная масса М (C_2H_4O) = 44 г/моль.

По условию, масса гидролизного пропанола составила примерно 45% от массы А.

Т.к. молярная масса пропанола Б – $M(CH_3CH_2CH_2OH) = 60$ г/моль, то молярная масса А составляет примерно $60 : 0.45 \sim 133$ г/моль. (**2 балла**)

Следовательно, формула эфира А соответствует утроенному значению М (C_2H_4O) = 44 г/моль $\times 3 = 132$ г/моль, а брутто-формула эфира А – $C_6H_{12}O_3$. (**1 балл**)

С учетом того, что А - это пропиловый эфир, возможны следующие структурные формулы эфира А (**1 балл**):



Вариант **1** не подходит, так как при щелочном гидролизе будет образовываться смесь этанола и н-пропанола, что не соответствует условию задачи. Единственным решением в строгом смысле является эфир **4**, который не растворяется в воде, а пропиллактат **3** и пропиловый эфир 3-гидроксипропановой кислоты ограниченно растворимы (наличие ОН-группы, водородные связи). Однако, с учетом сложности поиска данных по растворимости, правильным считается любой из вариантов **2**, **3** или **4**. (**1 балл за все или любую из формул 2,3,4**)

Разница в химическом поведении веществ В и Д – 1-бромпропан $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ и 2-бромпропан $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$ – отличаются алкилирующей способностью, скоростью гидролиза, механизмом ($\text{S}_{\text{N}}2$ или $\text{S}_{\text{N}}1$). Засчитывается любое объяснение, подкрепленное уравнениями реакций. (1 балл)

Какие изомеры может иметь вещество А (1 балл за релевантные формулы изомеров А в количестве – помимо формулы самого А):

Изомерия связана со строением кислотного остатка и спиртового остатка. Но возможна и межклассовая изомерия. Возможно нарисовать несколько десятков изомеров соединения $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$.

