

1. Окисление крупнотоннажного соединения – непредельного углеводорода А – кислородом воздуха с дальнейшей гидратацией позволяет получить вещество Б, которое весьма широко используется для получения полимерных материалов. Вещество Б содержит по массе 38.71% С, 9.68% Н и кислород. Как А, так и Б содержат одинаковое число углеродных атомов. Напишите структурную формулу вещества Б. Опишите реакцию получения вещества Б из вещества А. (10 баллов)

1) Определена молекулярная формула вещества А:

$$n(39) : n(10) : n(51) = (39/12) : (10/1) : (51/16) = 3.25 : 10 : 3.19 = 1 : 3 : 1.$$

Простейшая формула —  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ .

(2 балла)

Однако, вещество Б образуется при окислении непредельного углеводорода, поэтому содержит не менее двух атомов углерода. Молекулярная формула —  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ . (3 балла)

При выводе молекулярной формулы из простейшей принимается также идея о том, что в молекуле кислородсодержащего соединения должно быть чётное число атомов водорода.

2) Судя по числу атомов водорода, вещество Б — предельное соединение, оно не содержит кратных связей. Это — двухатомный спирт, причём группы ОН находятся у разных атомов углерода.

Вещество А — этиленгликоль (этандиол-1,2):  $\text{OH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$  (3 балла)

3) Углеводород А — этилен. (1 балла)

Уравнение реакции:  $2\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$  (1 балла)

(допускается уравнение с дробным коэффициентом перед  $\text{O}_2$ )

2. В ходе эксперимента при нагревании 4,86 г серебристо-белого металла X1 с 30 г твердой гидроксида натрия получен расплав и газ объемом 6,5 л (при атмосферном давлении и 21,4 °С). Расплав содержит два соединения элемента X (X2 и X3) в эквимольных количествах. Полученные вещества имеют одинаковый качественный состав, причём X2 содержит 13,1% (масс.) элемента X. При последующей обработке расплава избытком насыщенного раствора хлористого аммония образуется наблюдается выделение белого осадка. При сильном прокаливании полученный осадок на воздухе дает 9,18 г белого порошка X4.

1. Определите элемент X.

2. Определите формулы веществ X1, X2, X3, X4.

3. Запишите уравнения всех реакций.

4. Опишите строение соединений X2 и X3, если известно, что элемент X в них имеет координационное число 4. (15 баллов)

**Решение:**

1. Взаимодействие металла со щёлочью приводит к выделению водорода и образованию двух солей X2 и X3. Данные соли в слабокислой среде (именно такую среду создаёт раствор хлорида аммония) превращаются в гидроксид металла, который при нагревании переходит в оксид. Таким образом, X4 – оксид металла X. (1 балл)

Масса кислорода в навеске оксида равна  $9,18 - 4,86 = 4,32$  г.

Запишем формулу оксида X в общем виде  $XO_n$ . Тогда  $4,86/M = 4,32/16,0n$ .  
Методом перебора  $n = 1/2, 1, 3/2$ , и т. д. При  $n = 3/2$  находим  $M = 27$  а. е. м.  
Элемент X – Al (1 балла)

2. Тогда при взаимодействии алюминия (металла X1) со щёлочью образуются алюминаты. Общая формула этих солей (X2 и X3):  $xNa_2O \cdot NaAlO_2$  или  $Na_{2x+1}AlO_{x+2}$ . (0,5 балла)

Учитывая содержание Al в X2,

$$M(X2) = 27,0 / 0,131 = 206 \text{ г/моль} = 23 \cdot (2x + 1) + 27 + 16 \cdot (x + 2) \Rightarrow x = 2.$$

Таким образом, X2 =  $Na_5AlO_4$ . (1 балла)

Рассчитаем количество вещества водорода:

$$n(H_2) = PV/RT = (101,325 \cdot 6,5) / (8,31 \cdot 294,4) = 0,27 \text{ моль (0,5 балла)}$$

Найдём массу расплава:

$$m(\text{расплава}) = 4,86 + 30 - 0,27 \cdot 2 = 34,32 \text{ г (0,5 балла)}$$

$m(\text{изб NaOH}) = 30 - 2n(H_2) \cdot 40 = 8,4 \text{ г}$ , т. к. водород выделяется из щёлочи (0,5 балла)

$$n(Al) = 4,86/27 = 0,18 \text{ моль, значит солей X2 и X3 по } 0,09 \text{ моль (0,5 балла)}$$

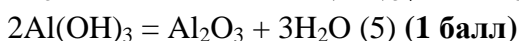
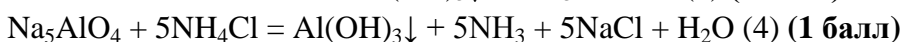
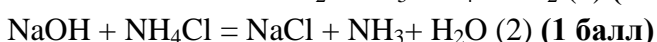
$$m(Na_5AlO_4) = 206 \cdot 0,09 = 18,54 \text{ г}$$

$$\text{откуда } m(X3) = 34,32 - 8,4 - 18,54 = 7,38 \text{ г (0,5 балл)}$$

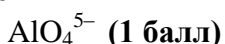
Таким образом, определяем молярную массу вещества X3:

$$M(X3) = 7,38 / 0,09 = 82 \text{ г/моль} \Rightarrow X3 = NaAlO_2 \text{ (2 балла)}$$

3. Уравнения реакций:



4. X2 =  $Na_5AlO_4$  – состоит из катионов натрия и изолированных тетраэдрических анионов

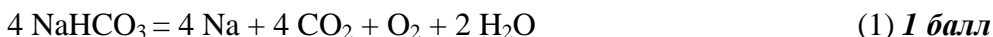


X3 =  $NaAlO_2$  состоит из катионов натрия и тетраэдрических анионов  $[AlO_4]$ , соединённых всеми четырьмя общими вершинами в бесконечную трёхмерную сетку (подобно структуре кристобалита). (1 балл)

3. Смесь твердых гидрокарбоната натрия и хлорида натрия массой 20.1 г, в которой на один атом натрия приходится один атом кислорода, подвергли электролизу в расплаве с инертными электродами при нагревании. В результате электролиза выделилась смесь газов. Для полного поглощения данной смеси газов потребовалось 880 г горячей баритовой воды с массовой долей растворенного вещества 3.42 %. Если слить раствор с выпавшего в результате добавления баритовой воды осадка, и к этому раствору добавить избыток раствора нитрата серебра, а к оставшемуся осадку – добавить избыток раствора соляной кислоты, то выделится 11.48 г белого творожистого осадка и 1.792 л (н.у.) бесцветного газа, соответственно. Определите массовые доли веществ в растворе, полученном при добавлении 80 мл воды к твердому остатку солей, которые остались после электролиза. Напишите уравнения всех описанных процессов (15 баллов).

Решение

Электролиз твердых компонентов смеси протекает по следующим уравнениям:



Обозначим количества компонентов в смеси, подвергающейся электролизу, через некоторые переменные. Получим:

$n(\text{NaHCO}_3)=x$  моль,  $n(\text{NaCl})=y$  моль. Отсюда можно выразить количества атомов Na и O:

$$n(\text{Na})=(x+y) \text{ моль} \quad n(\text{O})=3x \text{ моль}$$

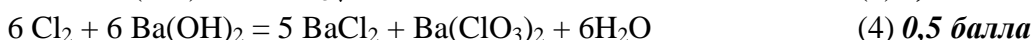
Из известных в условии задачи соотношений атомов и выраженных через количество вещества масс солей составим систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{x+y}{3x} = 1 \\ 84x + 58.5y = 20,1 \end{cases}$$

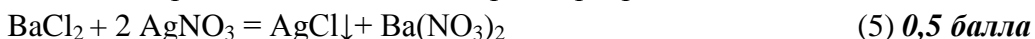
Отсюда:  $n(\text{NaHCO}_3)=0,1$  моль,  $n(\text{NaCl})=0,2$  моль

**За нахождение количества компонентов в смеси любым верным способом 8 баллов**

Из условия задачи ясно, что электролиз протекает не полностью. Значит, нужно определить по продуктам степень протекания электролиза. Известно, что выделившиеся в результате реакции электролиза газы поглощены баритовой водой, общим количеством  $n(\text{Ba}(\text{OH})_2)=880 \text{ г} \cdot 0,0342 / 171 \text{ г/моль}=0,176$  моль (**0,5 балла**) по следующим реакциям:



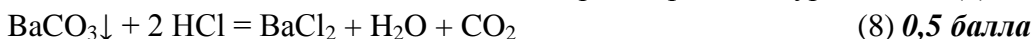
Также известно, что если слить раствор с осадка и добавить нитрат серебра, то выпадет белый творожистый осадок – хлорид серебра:



$n(\text{AgCl}) = 11,48 \text{ г} / 143,5 \text{ г/моль} = 0,08$  моль. По уравнению реакции (5) количество хлорида бария будет таким же, а по уравнению реакции (4) находим, что количество  $\text{Cl}_2$  будет равно 0,096 моль. Следовательно, в реакцию (2) вступило 0,192 моль  $\text{NaCl}$ , а осталось 0,008 моль.

$$m_{\text{ост}}(\text{NaCl}) = 0,008 \text{ моль} \cdot 58,5 \text{ г/моль} = 0,468 \text{ г} \quad \text{1 балл}$$

С другой стороны, если к осадку, образовавшемуся после добавления баритовой воды, добавить избыток соляной кислоты, то он растворится по уравнению (6):



При этом выделяется углекислый газ количеством вещества  $n(\text{CO}_2) = 1,792 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль} = 0,08$  моль. Количество выпавшего карбоната бария по уравнению (3) будет таким же. Значит,  $\text{CO}_2$  в реакции (1) выделилось 0,08 моль, а вступило 0,08 моль  $\text{NaHCO}_3$ . Не вступивший в реакцию (1) гидрокарбонат натрия количеством 0,02 моль имеет массу:  $m_{\text{ост}}(\text{NaHCO}_3)=0,02 \text{ моль} \cdot 84 \text{ г/моль} = 1,68 \text{ г}$  **1 балл**

При растворении твердой смеси оставшихся после электролиза солей в 80 мл воды образуется раствор массой  $m_{\text{ра}}=80 \text{ г} + 0,468 \text{ г} + 1,68 \text{ г}=82,148 \text{ г}$ .

Массовые доли гидрокарбоната натрия и хлорида натрия в нем, соответственно, равны: 2,05 %; 0,57 %.

**0,5 балла**

4. В школьной лаборатории проводили электролиз раствора синего цвета. До эксперимента объем раствора был 450 мл, а его плотность 1,173 г/мл. Эксперимент продолжали до тех пор, пока раствор не обесцветился, и его масса не изменилась на 24%. Масса катода при этом увеличилась на 31,52 г. После чего в полученный раствор прилили раствор гидроксида бария с избытком. Выпавший осадок белого цвета отфильтровали, высушили. Масса полученного осадка была равна 115,78 г. Вычислите массовые доли соединений в исходном растворе и растворе, полученном после окончания электролиза, а также количества веществ, выделившихся на инертных электродах (10 баллов).

Решение:

Найдем массу исходного раствора и массу раствора после электролиза:

$$m(\text{исх}) = 450 \cdot 1,173 = 527,85 \text{ г}$$

$$m(\text{р-р2}) = 527,85 \cdot (1 - 0,24) = 401,17 \text{ г} \quad 1 \text{ б}$$

Так как ионы бария применяют для определения наличия в воде сульфат ионов, можно сделать вывод, что осадок белого цвета – сульфат бария. Определим количество данной соли:

$$n(\text{BaSO}_4) = 115,78/233,43 = 0,5 \text{ моль} \quad 3 \text{ б}$$

Чтобы определить какой металл восстановился на катоде можно определить его молярную массу, но необходимо учесть его валентность:

$$M(\text{мет. вал. 1}) = 31,52/(0,5 \cdot 2) = 31,52 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{мет. вал. 2}) = 31,52/0,5 = 63,04 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{мет. вал. 3}) = (31,52 \cdot 2)/(0,5 \cdot 3) = 42,03 \text{ г/моль}$$

Ближе всего эти массы к веществам P, Cu, Sc. Из представленных веществ нам подходит только медь, потому что раствор сульфата меди имеет синий цвет (сульфат скандия бесцветный). 3 б

Из условия можно сделать вывод, что вся соль подверглась электролизу (раствор обесцветился). Однако масса уменьшилась не на 31,52 г, а на 126,68 г. Следовательно, и после того, как вся медь осадилась на катоде, электролиз продолжался согласно уравнению:  $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = (126,68 - 31,52)/18 = 5,29 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2) = n(\text{H}_2\text{O}) = 5,29 \text{ моль}$$

$$n(\text{O}_2) = n(\text{H}_2\text{O})/2 = 2,65 \text{ моль} \quad 1,5 \text{ б}$$

В исходном растворе содержится 0,5 моль сульфата меди, определим его массовую долю:

$$w(\text{CuSO}_4) = (0,5 \cdot 159,609)/527,85 = 0,15$$

В растворе после электролиза содержится 0,5 моль серной кислоты, определим ее массовую долю:

$$w(\text{H}_2\text{SO}_4) = (0,5 \cdot 98,078)/401,17 = 0,12 \quad 1,5 \text{ б}$$