

IChO 1969

Теоретические задачи и решения · Катовице, Польша · 4 теоретические задачи с полными решениями

eulersolve.org/icho/1969/

Задача 1: Электролиз раствора сульфата калия

В 150 см³ воды растворили 20 г сульфата калия. Затем раствор подвергли электролизу. После электролиза массовая доля сульфата калия в растворе составила 15 %.

Задача:

Какие объёмы водорода и кислорода были получены при температуре 20 °С и давлении 101 325 Па?

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **Задача 1:** Водород, H₂ ([H][H]): 49.0 dm³; кислород, O₂ (O=O): 24.5 dm³.

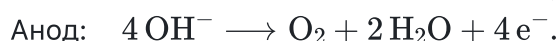
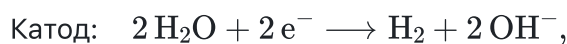
Решение

Задача 1

Предположим, что проводится обычный электролиз с инертными электродами, плотность воды равна 1.00 г см⁻³, испарением можно пренебречь, а газы ведут себя как идеальные.

Сульфат калия, K₂SO₄ ([K+] · [K+] · [O-]S(=O)(=O)[O-]), служит электролитом и остаётся в растворе. Вода, H₂O (O), разлагается на водород и кислород.

Электродные реакции, записанные с использованием гидроксид-ионов, OH⁻ ([OH-]), имеют вид



Умножив уравнение катодной реакции на два и сложив уравнения, получаем



Таким образом, масса раствора уменьшается по мере выделения газообразных продуктов, тогда как масса сульфата калия в нём остаётся равной 20 г.

Начальная масса раствора равна

$$m_{\text{initial}} = 20 \text{ g} + (150 \text{ cm}^3)(1.00 \text{ g cm}^{-3}) = 170 \text{ g}.$$

Поскольку массовая доля сульфата калия в конечном растворе составляет 15%,

$$0.15 = \frac{20 \text{ g}}{m_{\text{final}}}, \quad m_{\text{final}} = \frac{20}{0.15} = 133.333 \dots \text{ g}.$$

Следовательно, масса разложившейся воды равна

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 170 - 133.333 \dots = 36.666 \dots \text{ g}.$$

Используя $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.0 \text{ g mol}^{-1}$, получаем

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{36.666 \dots \text{ g}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} = 2.037 \dots \text{ mol}.$$

Из суммарного уравнения реакции следует

$$n(\text{H}_2) = 2.037 \dots \text{ mol}, \quad n(\text{O}_2) = 1.0185 \dots \text{ mol}.$$

При $T = 293.15 \text{ K}$ и $p = 101\,325 \text{ Pa}$ применим уравнение $V = nRT/p$, где $R = 8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$:

$$V(\text{H}_2) = \frac{(2.037 \dots)(8.314)(293.15)}{101\,325} \text{ m}^3 = \boxed{49.0 \text{ dm}^3}.$$

При тех же температуре и давлении кислород занимает объём, равный половине объёма водорода:

$$V(\text{O}_2) = \frac{1}{2} V(\text{H}_2) = \boxed{24.5 \text{ dm}^3}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Два соединения калия, азота и кислорода

Соединение **A** содержит 38.67 % калия, 13.85 % азота и 47.48 % кислорода. При нагревании оно превращается в соединение **B**, содержащее 45.85 % калия, 16.47 % азота и 37.66 % кислорода.

Задания:

2.1 Каковы стехиометрические формулы этих соединений?

2.2 Напишите соответствующее химическое уравнение.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 2.1** **A** — нитрат калия, KNO_3 , SMILES $[\text{K}^+].[\text{O}^-][\text{N}^+] (= \text{O}) [\text{O}^-]$. **B** — нитрит калия, KNO_2 , SMILES $[\text{K}^+].[\text{O}^-] \text{N} = \text{O}$.
- 2.2**



Выделяющийся газ — молекулярный кислород, SMILES $\text{O} = \text{O}$.

Записи SMILES для солей указывают ионы, составляющие одну формульную единицу; они не описывают кристаллическую решётку.

Решение

2.1

Возьмём образец каждого соединения массой 100.00 g. Тогда массы элементов в граммах численно равны приведённым процентным содержаниям. Используя молярные массы атомов

$$M(\text{K}) = 39.10, \quad M(\text{N}) = 14.01, \quad M(\text{O}) = 16.00 \text{ g mol}^{-1},$$

рассчитаем количество вещества каждого элемента по формуле $n = m/M$. Например, для калия в **A**:

$$n(\text{K}) = \frac{38.67 \text{ g}}{39.10 \text{ g mol}^{-1}} = 0.9890 \text{ mol}.$$

Соединение	$n(\text{K})$, моль	$n(\text{N})$, моль	$n(\text{O})$, моль
A	0.9890	0.9886	2.968
B	1.173	1.176	2.354

Разделив полученные значения на количество вещества азота в каждом соединении, получим соотношения числа атомов:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}: \quad \text{K} : \text{N} : \text{O} &\approx 1.000 : 1.000 : 3.002 \approx 1 : 1 : 3, \\ \mathbf{B}: \quad \text{K} : \text{N} : \text{O} &\approx 0.9975 : 1.000 : 2.002 \approx 1 : 1 : 2. \end{aligned}$$

Следовательно, стехиометрические формулы имеют вид



2.2

При нагревании нитрат калия разлагается на нитрит калия и кислород. При таком изменении формулы калий и азот сохраняются, а на каждую формульную единицу удаляется один атом кислорода. Следовательно, из двух формульных единиц выделяется одна молекула кислорода:



В обеих частях уравнения содержатся два атома калия, два атома азота и шесть атомов кислорода.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Определение состава газообразного углеводорода по продуктам сгорания

Пробу неизвестного газообразного углеводорода объёмом 10 см³ смешали с 70 см³ кислорода и подожгли смесь электрической искрой. После завершения реакции и конденсации водяного пара конечный объём газов уменьшился до 65 см³. Затем эту смесь

обработали раствором гидроксида калия, и объём газов уменьшился до 45 см³.

Вопрос:

Какова молекулярная формула неизвестного углеводорода, если объёмы газов измеряли при нормальных условиях (STP)?

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 3. C_2H_2 : **этин (ацетилен)**, SMILES C#C.

Решение

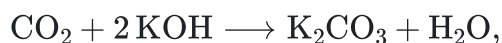
3. Пусть молекулярная формула углеводорода — C_xH_y . Его полное сгорание протекает по уравнению



При одинаковых температуре и давлении объёмы газов пропорциональны их количествам вещества в молях.

После конденсации воды, SMILES O, в газовой смеси остаются углекислый газ, SMILES O=C=O, и избыток кислорода, SMILES O=O.

Гидроксид калия, SMILES [K+] . [OH-], поглощает углекислый газ. При избытке щёлочи эта реакция протекает по уравнению



с образованием карбоната калия, SMILES [K+] . [K+] . [O-] C(=O) [O-].

Таким образом, объём образовавшегося углекислого газа равен

$$V_{CO_2} = (65 - 45) \text{ см}^3 = 20 \text{ см}^3.$$

Из каждого моля углеводорода образуется x молей углекислого газа, поэтому

$$x = \frac{20 \text{ см}^3}{10 \text{ см}^3} = 2.$$

Газ, оставшийся после поглощения, представляет собой непрореагировавший кислород. Следовательно,

$$V_{O_2, \text{ израсходовано}} = (70 - 45) \text{ см}^3 = 25 \text{ см}^3.$$

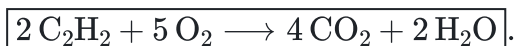
Из уравнения горения получаем

$$x + \frac{y}{4} = \frac{25 \text{ см}^3}{10 \text{ см}^3} = 2.5.$$

Подставляя $x = 2$, получаем

$$2 + \frac{y}{4} = 2.5 \implies y = 2.$$

Следовательно, углеводород — **этин (ацетилен)**, C_2H_2 , SMILES $C\equiv C$, уравнение горения которого с расставленными коэффициентами имеет вид



Для проверки: при сгорании 10 см^3 этина расходуется 25 см^3 кислорода и образуется 20 см^3 углекислого газа. После конденсации объём газов составляет $45 + 20 = 65\text{ см}^3$; после поглощения углекислого газа остаётся 45 см^3 , что согласуется с обоими наблюдениями.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Продукты, получаемые из карбида кальция и воды

Карбид кальция и вода являются основными исходными веществами для получения:

- а) этанола
- б) уксусной кислоты
- с) этилена и полиэтилена
- д) винилхлорида
- е) бензола

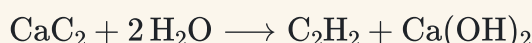
Задание:

Приведите основные химические уравнения всех реакций, с помощью которых можно получить перечисленные выше соединения.

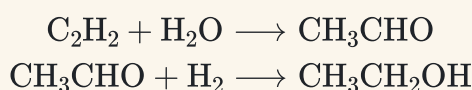
Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

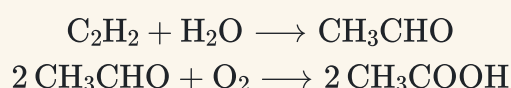
Все пути получения начинаются с образования ацетилена (этина), $C\equiv C$:



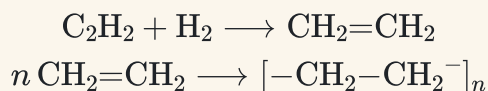
- **а) Этанол**, CCO : гидратировать ацетилен до этанала, затем провести гидрирование.



- **б) Уксусная кислота**, $CC(=O)O$: гидратировать ацетилен до этанала, затем провести окисление.

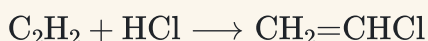


- **с) Этилен (этен), $C=C$, и полиэтилен**, SMILES повторяющегося звена $[*]CC[*]$: провести частичное гидрирование ацетилена, затем полимеризацию.



Звёздочки в SMILES повторяющегося звена обозначают места соединения с продолжением цепи; для полной записи SMILES молекулы необходимо задать длину цепи и концевые группы.

- **d) Винилхлорид (хлорэтен), $C=CCl$** : присоединить хлороводород к ацетилену.



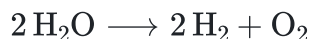
- **е) Бензол, $c1ccccc1$** : провести циклотримеризацию ацетилена.



Решение

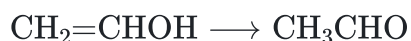
Общая исходная реакция — гидролиз карбида кальция. Вода протонирует содержащийся в нём ацетилид-ион, при этом выделяется ацетилен и образуется гидроксид кальция. Эти вещества: карбид кальция, $[Ca+2] \cdot [C-] \# [C-]$; вода, O ; и гидроксид кальция, $[Ca+2] \cdot [OH-] \cdot [OH-]$. Записи SMILES солей с несвязанными фрагментами представляют ионные формульные единицы, а не отдельные молекулы.

Водород, $[H][H]$, и кислород, $O=O$, служат вспомогательными реагентами в приведённых ниже путях получения. Их также можно получить из воды электролизом:



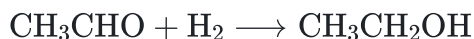
а) Этанол

Гидратация ацетилена в кислом водном растворе, катализируемая ионами ртути(II), $[Hg+2]$, даёт этаналь (ацетальдегид), $CC=O$. Первоначально образующийся енол — виниловый спирт (этенол), $C=CO$, который превращается в этаналь в результате кето-енольной таутомерии:



Таким образом, суммарное уравнение гидратации имеет вид $C_2H_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHO$.

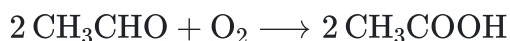
При каталитическом гидрировании этанала, например на никелевом катализаторе, его карбонильная группа восстанавливается с образованием первичного спирта:



Углеродный скелет из двух атомов сохраняется, и образуется этанол.

б) Уксусная кислота

Сначала получают этаналь с помощью той же реакции гидратации, что и в (а). При окислении его альдегидная группа превращается в карбоксильную:



Каждая молекула этанала присоединяет один атом кислорода, поэтому одна молекула кислорода окисляет две молекулы этанала.

с) Этилен и полиэтилен

При селективном каталитическом гидрировании одна молекула водорода присоединяется по тройной связи ацетилена, частично восстанавливая её:



Катализатор и условия реакции должны способствовать остановке процесса на стадии образования этилена.

Затем этилен подвергают полимеризации присоединения, например при высоких температуре и давлении с радикальным иницированием:



При соединении мономеров в цепь двойные связи превращаются в одинарные. Каждая молекула мономера образует одно повторяющееся звено $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, без отщепления низкомолекулярного вещества.

д) Винилхлорид

Хлороводород, HCl , присоединяется по тройной связи ацетилена. Обычно в качестве катализатора используют хлорид ртути(II), HgCl_2 :



При присоединении одного эквивалента образуется соединение с двойной связью и одним атомом хлора в качестве заместителя — винилхлорид. Хлороводород служит источником хлора, который отсутствует в двух основных исходных веществах.

е) Бензол

При нагревании в присутствии подходящего катализатора, например активированного угля, три молекулы ацетилена вступают в реакцию циклотримеризации:



Их шесть атомов углерода образуют ароматическое шестичленное кольцо бензола. Все шесть атомов водорода сохраняются, и образование сопутствующего продукта не требуется.

Решение проверено по официальному решению.