

IChO 1975

Теоретические задачи и решения · Веспрем, Венгрия · 8 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/1975/

Задача 1: Кристаллизация квасцов при испарении

Сколько граммов квасцов $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ выкристаллизуется из 320 г раствора $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, насыщенного при 20 °C, если из раствора при 20 °C испарится 160 г воды?

(Раствор, насыщенный при 20 °C, содержит 5.50 % $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ по массе.)

Относительные атомные массы:

$A_r(\text{K}) = 39.10$; $A_r(\text{Al}) = 26.98$; $A_r(\text{S}) = 32.06$; $A_r(\text{O}) = 16.0$; $A_r(\text{H}) = 1.01$

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

1. Выкристаллизуется 18.0 g алюмокалиевых квасцов, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

Решение

1. Алюмокалиевые квасцы — это додекагидрат сульфата калия-алюминия. Их стехиометрическая запись SMILES с несвязанными компонентами имеет вид $[\text{K}^+].[\text{Al}^{+3}].[\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-].[\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-].\text{O}.\text{O}.\text{O}.\text{O}.\text{O}.\text{O}.\text{O}.\text{O}.\text{O}.\text{O}.\text{O}.\text{O}.$ Эта запись отражает их состав; она не задаёт кристаллическую решётку или координационную геометрию. Вода, H_2O , имеет запись SMILES O .

Молярные массы, рассчитанные по приведённым атомным массам, равны

$$\begin{aligned} M(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2) &= 39.10 + 26.98 + 2(32.06 + 4 \times 16.0) \\ &= 258.20 \text{ g mol}^{-1}, \\ M(\text{H}_2\text{O}) &= 2(1.01) + 16.0 = 18.02 \text{ g mol}^{-1}, \\ M(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}) &= 258.20 + 12(18.02) \\ &= 474.44 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Следовательно, массовая доля безводного $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ в кристаллах составляет

$$f = \frac{258.20}{474.44}.$$

Первоначально раствор содержит

$$m_0(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2) = 0.0550(320 \text{ g}) = 17.60 \text{ g}.$$

Пусть x — масса образовавшихся кристаллов кристаллогидрата. При испарении удаляется 160 g воды, а при кристаллизации из жидкой фазы удаляется масса x , поэтому масса оставшегося раствора равна

$$m_{\text{раствора}} = 320 \text{ g} - 160 \text{ g} - x = 160 \text{ g} - x.$$

Вместе с кристаллизационной водой в кристаллы переходит безводная соль массой fx . Поскольку оставшийся раствор насыщен при 20 °C, массовая доля соли в нём по-прежнему равна 0.0550. Следовательно,

$$17.60 \text{ g} - \frac{258.20}{474.44}x = 0.0550(160 \text{ g} - x).$$

Решая это уравнение, получаем

$$x = \frac{17.60 \text{ g} - 0.0550(160 \text{ g})}{\frac{258.20}{474.44} - 0.0550} = 17.99 \text{ g} \approx \boxed{18.0 \text{ g}}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Состав сплава Al-Zn-Si-Cu

Сплав, приготовленный для экспериментальных целей, содержит алюминий, цинк, кремний и медь. При растворении 1000 мг сплава в соляной кислоте выделяется 843 см³ водорода (0 °C, 101.325 кПа) и остаётся 170 мг нерастворившегося остатка. При взаимодействии образца сплава массой 500 мг с раствором NaOH выделяется 517 см³ водорода при указанных выше условиях, и в этом случае также остаётся нерастворившаяся часть.

Задание:

2.1 Рассчитайте состав сплава в массовых процентах.

Относительные атомные массы:

$$A_r(\text{Al}) = 26.98; \quad A_r(\text{Zn}) = 65.37; \quad A_r(\text{Si}) = 28.09; \quad A_r(\text{Cu}) = 63.55.$$

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

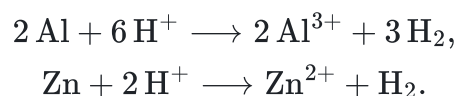
- 2.1** Сплав содержит приблизительно **61.8% алюминия, 21.2% цинка, 12.0% кремния и 5.0% меди по массе.**

Решение

2.1

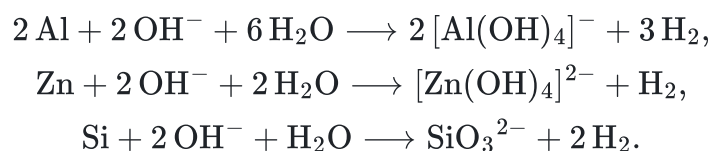
Алюминий и цинк растворяются в соляной кислоте с выделением водорода. Кремний и медь остаются нерастворёнными, поэтому остаток массой 170 мг после обработки кислотой состоит из этих двух элементов.

Сокращённые ионные уравнения реакций с расставленными коэффициентами имеют вид



Здесь представлены ионы водорода $[\text{H}^+]$, ионы алюминия(III) $[\text{Al}^{3+}]$, ионы цинка(II) $[\text{Zn}^{2+}]$ и водород $[\text{H}][\text{H}]$.

В растворе гидроксида натрия алюминий и цинк растворяются благодаря своим амфотерным свойствам; кремний также реагирует с выделением водорода. Медь остаётся нерастворённой. Уравнения реакций с расставленными коэффициентами имеют вид



Здесь гидроксид-ион обозначен как $[\text{OH}^-]$, а вода — как O . Продуктами являются тетрагидроксоалюминат(III), $[\text{Al}-](\text{O})(\text{O})(\text{O})\text{O}$; тетрагидроксоцинкат(II), $[\text{Zn}-2](\text{O})(\text{O})(\text{O})\text{O}$; и формально метасиликат, $[\text{O}-][\text{Si}](=\text{O})[\text{O}-]$. В обоих гидроксокомплексах атомы металлов имеют тетраэдрическое координационное окружение, которое эти записи SMILES не отражают. В уравнении реакции кремния используется общепринятое представление в виде метасиликата; гидратация и распределение между различными химическими формами в водном растворе не изменяют выход водорода.

Таким образом, каждый моль алюминия даёт $3/2$ моль водорода в любой из двух сред, каждый моль цинка — 1 моль, а каждый моль кремния — 2 моль только в щелочной среде.

Проведём расчёт **на 1.000 г сплава**, используя молярный объём газа при указанных условиях:

$$V_{\text{m}} = 22.414 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

При пересчёте опыта со щёлочью с 500 мг на 1000 мг сплава объём выделившегося водорода составил бы

$$V_{\text{alkali}} = 2(517) = 1034 \text{ cm}^3.$$

Поскольку алюминий и цинк дают одинаковые количества водорода в обеих средах, весь избыток обусловлен кремнием:

$$\Delta V = 1034 - 843 = 191 \text{ cm}^3 = 0.191 \text{ dm}^3.$$

Следовательно,

$$n_{\text{Si}} = \frac{\Delta V}{2V_{\text{m}}} = \frac{0.191}{2(22.414)} = 4.26073 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

$$m_{\text{Si}} = n_{\text{Si}} M_{\text{Si}} = (4.26073 \times 10^{-3})(28.09) = 0.119684 \text{ g}.$$

Оставшаяся часть остатка после обработки кислотой — медь:

$$m_{\text{Cu}} = 0.170 - 0.119684 = 0.050316 \text{ g}.$$

Следовательно, суммарная масса алюминия и цинка равна

$$m_{\text{Al}} + m_{\text{Zn}} = 1.000 - 0.170 = 0.830 \text{ g}.$$

Количество водорода, выделившегося при обработке кислотой, позволяет записать второе уравнение:

$$\frac{3}{2} \frac{m_{\text{Al}}}{26.98 \text{ g mol}^{-1}} + \frac{m_{\text{Zn}}}{65.37 \text{ g mol}^{-1}} = \frac{0.843 \text{ dm}^3}{22.414 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.0376104 \text{ mol}.$$

Подставляя $m_{\text{Zn}} = 0.830 \text{ g} - m_{\text{Al}}$ и решая уравнение, получаем

$$m_{\text{Al}} = 0.618212 \text{ g}, \quad m_{\text{Zn}} = 0.211788 \text{ g}.$$

Наконец,

$$w_i = 100 \frac{m_i}{1.000 \text{ g}},$$

поэтому состав сплава с округлением до 0.1 процентного пункта следующий:

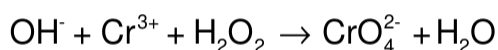
Элемент	Массовая доля в процентах
Алюминий	61.8%
Цинк	21.2%
Кремний	12.0%
Медь	5.0%
Итого	100.0%

Решение проверено по официальному решению.

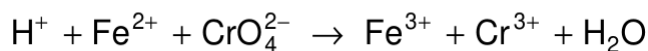
Задача 3: Состав сплава Ag-Cu-Cr

Образец сплава массой 1500 мг, содержащего серебро, медь и хром, растворяют, а раствор, содержащий ионы Ag^+ , Cu^{2+} и Cr^{3+} , разбавляют до точного объёма 500 cm^3 . Для дальнейшего анализа отбирают одну десятую объёма этого раствора:

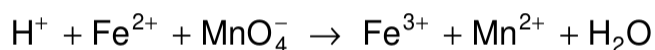
После удаления серебра и меди хром в нём окисляют согласно следующему неуравненному уравнению:



Затем добавляют 25.00 cm^3 0.100-молярного раствора соли Fe(II). Протекает следующая реакция (записанная в неуравненном виде):



Согласно неуравненному уравнению:



для окисления соли Fe(II), оставшейся в растворе неокисленной, требуется 17.20 cm^3 0.020-молярного раствора KMnO_4 .

В другом опыте электролизу подвергают 200 см³ исходного раствора. Из-за побочных реакций выход по току для рассматриваемых металлов составляет 90 %. Все три металла количественно осаждаются за 14.50 минут при пропускании через раствор тока силой 2 А.

Задание:

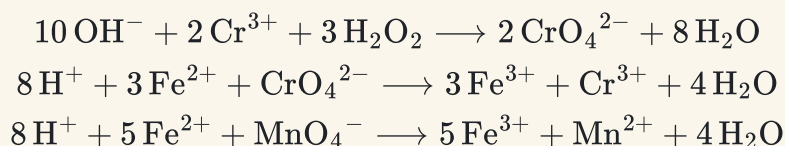
3.1 Расставьте коэффициенты в трёх химических уравнениях и рассчитайте состав сплава в массовых процентах.

Относительные атомные массы: $A_r(\text{Cu}) = 63.55$; $A_r(\text{Ag}) = 107.87$; $A_r(\text{Cr}) = 52.00$

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 3.1 Уравнения с расставленными коэффициентами:



Состав сплава в массовых процентах:

Серебро: 30.6%,	Медь: 60.4%,	Хром: 9.0%.
-----------------	--------------	-------------

Решение

3.1 — Расстановка коэффициентов в уравнениях реакций

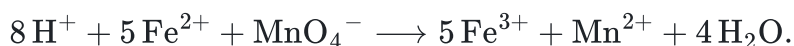
В первой реакции хром окисляется из степени окисления +3 до +6, отдавая три электрона на каждый атом хрома. Пероксид водорода принимает два электрона на молекулу, поскольку степень окисления кислорода в нём изменяется с -1 до -2. Таким образом, два иона хрома реагируют с тремя молекулами пероксида водорода. Уравнивая число атомов кислорода и водорода, а также заряд в щелочном растворе, получаем:



Во второй реакции хром восстанавливается из степени окисления +6 до +3, принимая три электрона, тогда как каждый ион железа(II) отдаёт один электрон. Следовательно, на один хромат-ион расходуются три иона железа(II):



В третьей реакции марганец восстанавливается из степени окисления +7 до +2, принимая пять электронов. Поэтому один перманганат-ион окисляет пять ионов железа(II):



Определение содержания хрома по результатам обратного титрования

Объём анализируемой аликвоты составляет

$$V_{\text{aliquot}} = \frac{500}{10} = 50.0 \text{ см}^3.$$

Сохраняя дополнительные значащие цифры до окончательного расчёта процентного содержания, получаем количество вещества первоначально добавленного железа(II):

$$n_{\text{Fe,added}} = (25.00 \times 10^{-3} \text{ L})(0.100 \text{ mol L}^{-1}) = 2.500 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Количество вещества перманганата, израсходованного на обратное титрование, составляет

$$n_{\text{permanganate}} = (17.20 \times 10^{-3} \text{ L})(0.020 \text{ mol L}^{-1}) = 3.440 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Поскольку на каждый перманганат-ион расходуется пять ионов железа(II), количество вещества оставшегося железа(II) составляло

$$n_{\text{Fe,remaining}} = 5(3.440 \times 10^{-4}) = 1.720 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Следовательно, количество вещества железа(II), израсходованного на реакцию с хроматом, составляло

$$n_{\text{Fe,consumed}} = 2.500 \times 10^{-3} - 1.720 \times 10^{-3} = 7.80 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Три иона железа(II) восстанавливают один хромат-ион, поэтому количество вещества хрома в аликвоте равно

$$n_{\text{Cr,aliquot}} = \frac{7.80 \times 10^{-4}}{3} = 2.60 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Следовательно, во всём образце содержится

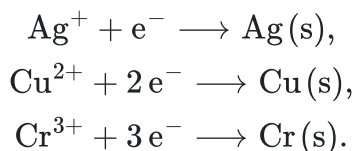
$$\begin{aligned} n_{\text{Cr}} &= 10n_{\text{Cr,aliquot}} = 2.60 \times 10^{-3} \text{ mol,} \\ m_{\text{Cr}} &= (2.60 \times 10^{-3} \text{ mol})(52.00 \text{ g mol}^{-1}) = 0.1352 \text{ g.} \end{aligned}$$

Таким образом,

$$w_{\text{Cr}} = \frac{0.1352}{1.500} \times 100\% = 9.0133 \dots \%$$

Определение содержания серебра и меди по результатам электролиза

Реакции осаждения на катоде имеют вид



Таким образом, для осаждения одного моля серебра, меди или хрома требуется соответственно один, два или три моля электронов.

Общий прошедший заряд равен

$$Q = It = (2 \text{ A})(14.50 \times 60 \text{ s}) = 1740 \text{ C.}$$

Лишь 90% этого заряда расходуется на осаждение металлов:

$$Q_{\text{metals}} = 0.90(1740) = 1566 \text{ C.}$$

Используя стандартное значение постоянной Фарадея $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, получаем количество вещества электронов, израсходованных на осаждение из порции объёмом 200 cm^3 :

$$n_{\text{e},200} = \frac{1566}{96485} = 0.0162305 \text{ mol.}$$

Обозначим через n_{Ag} , n_{Cu} и n_{Cr} количества вещества металлов во **всём исходном образце**. Пересчитывая с 200 на 500 cm^3 , получаем

$$n_{\text{Ag}} + 2n_{\text{Cu}} + 3n_{\text{Cr}} = \frac{500}{200}(0.0162305) = 0.0405763 \text{ mol.}$$

Подстановка количества вещества хрома даёт

$$n_{\text{Ag}} + 2n_{\text{Cu}} = 0.0405763 - 3(0.002600) = 0.0327763 \text{ mol.}$$

Суммарная масса серебра и меди равна

$$m_{\text{Ag}} + m_{\text{Cu}} = 1.500 - 0.1352 = 1.3648 \text{ g.}$$

Поэтому уравнение для их масс имеет вид

$$(107.87 \text{ g mol}^{-1})n_{\text{Ag}} + (63.55 \text{ g mol}^{-1})n_{\text{Cu}} = 1.3648 \text{ g.}$$

Подставляя $n_{\text{Ag}} = 0.0327763 \text{ mol} - 2n_{\text{Cu}}$ и решая уравнение, получаем

$$n_{\text{Cu}} \approx 0.0142636 \text{ mol}, \quad n_{\text{Ag}} \approx 0.00424909 \text{ mol.}$$

Следовательно,

$$m_{\text{Cu}} \approx 0.906451 \text{ g}, \quad m_{\text{Ag}} \approx 0.458349 \text{ g.}$$

Массовые доли в процентах равны

$$w_{\text{Ag}} = \frac{0.458349}{1.500} \times 100\% \approx \boxed{30.6\%},$$

$$w_{\text{Cu}} = \frac{0.906451}{1.500} \times 100\% \approx \boxed{60.4\%},$$

$$w_{\text{Cr}} \approx \boxed{9.0\%}.$$

Сумма рассчитанных масс составляет 1.500 g, а сумма приведённых массовых долей в процентах составляет 100.0%.

Названия химических частиц и SMILES

Химическая частица	Название	SMILES
Ag^+	Ион серебра(I)	[Ag+]
Cu^{2+}	Ион меди(II)	[Cu+2]
Cr^{3+}	Ион хрома(III)	[Cr+3]
OH^-	Гидроксид-ион	[OH-]
H_2O_2	Пероксид водорода	OO
CrO_4^{2-}	Хромат-ион	[O-][Cr](=O)(=O)[O-]
H_2O	Вода	O
H^+	Ион водорода (протон)	[H+]
Fe^{2+}	Ион железа(II)	[Fe+2]
Fe^{3+}	Ион железа(III)	[Fe+3]
MnO_4^-	Перманганат-ион	[O-][Mn](=O)(=O)=O
Mn^{2+}	Ион марганца(II)	[Mn+2]
KMnO_4	Перманганат калия	[K+].[O-][Mn](=O)(=O)=O

В SMILES ионов не учитывается сольватация в водном растворе. В хромат- и перманганат-ионах атомы кислорода расположены тетраэдрически; эти SMILES не задают такую геометрию и показывают лишь одно из формальных представлений их делокализованных связей.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Разбавление муравьиной кислоты и степень ионизации

Значение pH раствора с массовой долей муравьиной кислоты 3 % ($\rho = 1.0049 \text{ g cm}^{-3}$) равно 1.97.

Задание:

4.1 Во сколько раз следует разбавить раствор, чтобы степень ионизации увеличилась в десять раз?

Относительные атомные массы: $A_r(\text{H}) = 1.01$; $A_r(\text{C}) = 12.01$; $A_r(\text{O}) = 16$.

Условие переведено с официального английского текста.

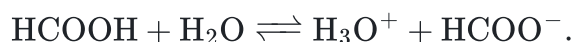
Ответы

- **4.1:** Требуемая кратность разбавления составляет $117.6 \approx 118$: конечный объём раствора должен быть приблизительно **в 118 раз больше начального объёма**.

Решение

4.1

Муравьиная кислота $\text{O}=\text{C}\text{OH}$ реагирует с водой с образованием иона гидроксония $[\text{OH}_3^+]$ и формиат-иона $\text{O}=\text{C}[\text{O}^-]$:



Используем обычное приближение, заменяя активности концентрациями, и пренебрегаем автоионизацией воды.

Молярная масса муравьиной кислоты равна

$$M = 2(1.01) + 12.01 + 2(16) = 46.03 \text{ g mol}^{-1}.$$

Один литр исходного раствора имеет массу

$$m_{\text{раствора}} = (1000 \text{ cm}^3)(1.0049 \text{ g cm}^{-3}) = 1004.9 \text{ g},$$

и, следовательно, содержит $0.03(1004.9) = 30.147 \text{ g}$ муравьиной кислоты. Её аналитическая концентрация равна

$$c_1 = \frac{30.147 \text{ g}}{(46.03 \text{ g mol}^{-1})(1 \text{ L})} = 0.654942 \text{ mol L}^{-1}.$$

Начальная концентрация ионов гидроксония определяется по значению pH:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 10^{-1.97} \text{ mol L}^{-1} = 0.0107152 \text{ mol L}^{-1}.$$

Следовательно, начальная степень ионизации равна

$$\alpha_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_1}{c_1} = \frac{0.0107152}{0.654942} = 0.0163605.$$

Таким образом, требуемая конечная степень ионизации равна

$$\alpha_2 = 10\alpha_1 = 0.163605.$$

При аналитической концентрации кислоты c и степени ионизации α

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCOO}^-] = c\alpha, \quad [\text{HCOOH}] = c(1 - \alpha).$$

Отсюда константа диссоциации кислоты, выраженная через концентрации, равна

$$K_a = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}.$$

При постоянной температуре для двух растворов получаем

$$\frac{c_1\alpha_1^2}{1 - \alpha_1} = \frac{c_2(10\alpha_1)^2}{1 - 10\alpha_1}.$$

Сокращая на α_1^2 и выполняя преобразования в явном виде, получаем

$$c_1(1 - 10\alpha_1) = 100c_2(1 - \alpha_1),$$

откуда

$$\frac{c_1}{c_2} = 100 \frac{1 - \alpha_1}{1 - 10\alpha_1}.$$

При разбавлении общее количество вещества кислоты сохраняется, поэтому $c_1V_1 = c_2V_2$.

Следовательно,

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{c_1}{c_2} = 100 \frac{1 - 0.0163605}{1 - 0.163605} = 117.6047 \approx 118.$$

Множители $1 - \alpha$ необходимо сохранить, поскольку конечная степень ионизации составляет около 16.4%; приближение малой степени ионизации дало бы неточное значение кратности разбавления, равное 100.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Два последовательных альдегида гомологического ряда

Некоторый альдегид **В** является следующим гомологом альдегида **А** в гомологическом ряду альдегидов. К 100 г водного раствора, содержащего 23 масс. % альдегида **А**, добавляют 19 г альдегида **В**. При добавлении аммиачного раствора AgNO_3 к 2 г раствора альдегидов выпадает осадок серебра массой 4.35 г.

Задания:

5.1 Определите расчётом, какие альдегиды были использованы.

5.2 Приведите структурные формулы альдегидов.

Относительные атомные массы:

$$A_r(\text{C}) = 12.01; \quad A_r(\text{O}) = 16.00; \quad A_r(\text{H}) = 1.01; \quad A_r(\text{Ag}) = 107.87$$

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **5.1** Если считать, что окисление останавливается на стадии карбоксилата, **A** — метаналь (формальдегид), $\text{C}=\text{O}$, а **B** — этаналь (ацетальдегид), $\text{CC}=\text{O}$.
- **5.2** Метаналь: $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$, $\text{C}=\text{O}$. Этаналь: $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$, $\text{CC}=\text{O}$.

Решение

5.1 Определение альдегидов расчётом

Полученный раствор содержит

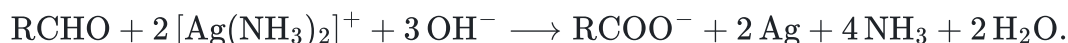
$$m_A = 100 \text{ g} \times 0.23 = 23 \text{ g}, \quad m_B = 19 \text{ g},$$

а его общая масса составляет

$$m_{\text{раствора}} = 100 + 19 = 119 \text{ g}.$$

Следовательно, анализируемая порция содержит $2/119$ от общего количества каждого альдегида.

Окисление альдегида до соответствующего карбоксилата серебром(I) в аммиачном растворе описывается уравнением



При окислении до этой стадии **из одного моля альдегида образуются два моля серебра**.

Полученному серебру соответствует количество вещества

$$n(\text{Ag}) = \frac{4.35 \text{ g}}{107.87 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0403263 \text{ mol}.$$

Таким образом, суммарное количество вещества альдегидов в анализируемой порции равно

$$n_A + n_B = \frac{0.0403263}{2} = 0.0201632 \text{ mol}.$$

Последовательные члены гомологического ряда предельных ациклических моноальдегидов отличаются на группу CH_2 , поэтому

$$M_B - M_A = 12.01 + 2(1.01) = 14.03 \text{ g mol}^{-1}.$$

Следовательно,

$$\frac{2 \text{ g}}{119 \text{ g}} \left[\frac{23 \text{ g}}{M_A} + \frac{19 \text{ g}}{M_A + 14.03 \text{ g mol}^{-1}} \right] = 0.0201632 \text{ mol}.$$

Решая это уравнение и выбирая положительный корень, получаем

$$M_A = 29.957 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_B = 43.987 \text{ g mol}^{-1}.$$

Общая молекулярная формула — $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$, причём

$$M_n = (14.03n + 16.00) \text{ g mol}^{-1}.$$

Для А

$$n = \frac{29.957 - 16.00}{14.03} = 0.9948 \approx 1.$$

Следовательно, А содержит один атом углерода, а В — два:

- **А:** CH_2O , метаналь (формальдегид), $\text{C}=\text{O}$; $M_A = 30.03 \text{ g mol}^{-1}$.
- **В:** $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, этаналь (ацетальдегид), $\text{CC}=\text{O}$; $M_B = 44.06 \text{ g mol}^{-1}$.

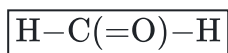
Используя эти молярные массы, рассчитанные по формулам, проверим массу выделившегося серебра:

$$m(\text{Ag}) = \frac{2}{119} \left(\frac{23}{30.03} + \frac{19}{44.06} \right) (2)(107.87) \text{ g} = 4.3407 \text{ g}.$$

Это значение близко к указанному 4.35 g.

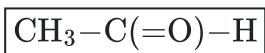
5.2 Структурные формулы

А — метаналь (формальдегид), $\text{C}=\text{O}$:



Карбонильный атом углерода в его молекуле связан двойной связью с атомом кислорода и одинарными связями с двумя атомами водорода.

В — этаналь (ацетальдегид), $\text{CC}=\text{O}$:

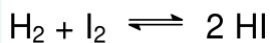


Карбонильный атом углерода в его молекуле связан двойной связью с атомом кислорода и одинарными связями с одним атомом водорода и одной метильной группой.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Равновесие образования иодоводорода при 600 °C

Константа равновесия реакции



при 600 °C равна 70.0.

Задания:

6.1 Какая доля иода (в %) прореагирует к моменту достижения равновесия, если реагенты смешать в:

а) молярном соотношении 1 : 1 при 600 °C;

б) молярном соотношении 2 : 1 при 600 °C (количество водорода вдвое больше количества иода).

6.2 Сколько молей водорода следует смешать с одним молем иода, чтобы к моменту достижения равновесия при 600 °C 99 % иода превратилось в иодоводород?

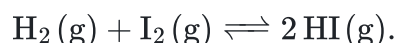
Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **6.1 a)** Прореагирует 80.7% иода.
- **6.1 b)** Прореагирует 95.1% иода.
- **6.2** В исходной смеси на один моль иода должно приходиться 6.59 mol водорода.

Решение

Уравнение равновесной реакции с расставленными коэффициентами имеет вид



В реакции участвуют водород, H_2 , [H][H]; иод, I_2 , II; и иодоводород, HI, [H]I.

Пусть исходная смесь содержит 1.00 mol иода и r mol водорода, а иодоводород в ней отсутствует. Обозначим через x долю исходного иода, вступившего в реакцию.

Вещество	Исходное количество / моль	Равновесное количество / моль
H_2	r	$r - x$
I_2	1	$1 - x$
HI	0	$2x$

При 600 °C

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = 70.0.$$

Множители, содержащие объём, сокращаются, поскольку суммы стехиометрических коэффициентов в обеих частях уравнения равны:

$$70.0 = \frac{(2x/V)^2}{((r-x)/V)((1-x)/V)} = \frac{4x^2}{(r-x)(1-x)}.$$

6.1 a) Исходное молярное соотношение 1 : 1

Здесь $r = 1$, поэтому

$$70.0 = \frac{4x^2}{(1-x)^2}.$$

Поскольку $0 < x < 1$, извлекая положительный квадратный корень, получаем

$$\sqrt{70.0} = \frac{2x}{1-x}, \quad x = \frac{\sqrt{70.0}}{2 + \sqrt{70.0}} = 0.807073.$$

Следовательно,

$\text{Степень превращения иода} = 80.7\%.$

6.1 b) Исходное молярное соотношение 2 : 1

Здесь $r = 2$:

$$70.0 = \frac{4x^2}{(2-x)(1-x)}.$$

Преобразуя, получаем

$$\begin{aligned}70(2 - 3x + x^2) &= 4x^2, \\33x^2 - 105x + 70 &= 0.\end{aligned}$$

Таким образом,

$$x = \frac{105 \pm \sqrt{1785}}{66}.$$

Большой корень, 2.23105, недопустим, поскольку степень превращения иода не может превышать 1. Физически допустимый корень равен

$$x = \frac{105 - \sqrt{1785}}{66} = 0.950769.$$

Следовательно,

$\text{Степень превращения иода} = 95.1\%.$

6.2 Количество водорода, необходимое для превращения 99% иода

Положим $x = 0.99$. Если исходное количество иода составляет один моль, равновесные количества веществ равны

$$n(\text{I}_2) = 0.01 \text{ mol}, \quad n(\text{HI}) = 1.98 \text{ mol}, \quad n(\text{H}_2) = (r - 0.99) \text{ mol}.$$

Отсюда

$$70.0 = \frac{1.98^2}{(r - 0.99)(0.01)}.$$

Решая уравнение относительно исходного количества водорода, получаем

$$r = 0.99 + \frac{1.98^2}{70.0(0.01)} = 6.59057.$$

Следовательно,

$n_0(\text{H}_2) = 6.59 \text{ mol} \quad \text{на } 1 \text{ mol иода}.$

Из этого количества водорода 0.99 mol вступает в реакцию, а приблизительно 5.60 mol остаётся при равновесии.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 7: Продукты окисления насыщенного углеводорода

Некоторый насыщенный углеводород **A** при каталитическом окислении частично превращается во вторичный спирт **B**, а частично — в кетон **C**. При окислении кетона азотной кислотой в присутствии катализатора образуется соединение **D** с формулой $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$. Из

соединения **D** при нагревании в присутствии уксусного ангидрида образуется кетон **E**, причём его образование сопровождается выделением CO_2 и H_2O . Соединения **E** и **C** имеют сходное строение, но соединение **E** содержит на одну метиленовую группу меньше, чем кетон **C**. Соединение **D** является одним из исходных веществ для производства важного синтетического волокна, получаемого поликонденсацией.

Задание:

7.1 Напишите структурные формулы соединений **A**, **B**, **C**, **D** и **E**.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 7.1:** Искомые соединения:

Соединение	Название	Описание строения	SMILES
A	Циклогексан	Шестиленный цикл из метиленовых групп	<chem>C1CCCCC1</chem>
B	Циклогексанол	Шестиленный углеродный цикл с одной группой $\text{CH}(\text{OH})$ и пятью метиленовыми группами	<chem>OC1CCCCC1</chem>
C	Циклогексанон	Шестиленный цикл, содержащий один карбонильный атом углерода и пять метиленовых групп	<chem>O=C1CCCCC1</chem>
D	Адипиновая кислота (гександиовая кислота)	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	<chem>O=C(O)CCCC(=O)O</chem>
E	Циклопентанон	Пятиленный цикл, содержащий один карбонильный атом углерода и четыре метиленовые группы	<chem>O=C1CCCC1</chem>

Решение

7.1

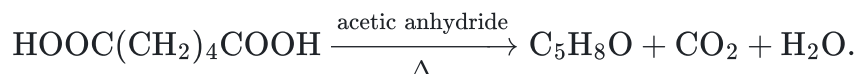
Указание на производство волокна позволяет установить, что **D** — это **адипиновая кислота**, мономер, используемый для получения нейлона-6,6. Её структура, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$, в точности соответствует требуемой молекулярной формуле $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$. Её две степени ненасыщенности,

$$\text{DBE} = \frac{2(6) + 2 - 10}{2} = 2,$$

обусловлены двумя карбонильными группами в составе карбоксильных групп.

При нагревании в присутствии **уксусного ангидрида**, $\text{CC}(=\text{O})\text{OC}(\text{C})=\text{O}$, адипиновая кислота подвергается внутримолекулярному кетонному декарбоксилированию. Четыре атома углерода метиленовых групп и один атом углерода карбоксильной группы образуют пятиленный цикл

кетона; оставшийся атом углерода карбоксильной группы отщепляется в виде **диоксида углерода**, $O=C=O$. Согласно суммарному уравнению реакции с расставленными коэффициентами, также образуется **вода**, O :



Таким образом, **Е** — **циклопентанон**.

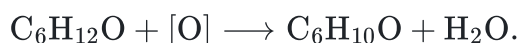
Поскольку **С** имеет сходное строение, но содержит на одну метиленовую группу больше, **С** **должен быть циклогексанон**. Его шестичленный цикл содержит пять метиленовых групп и один карбонильный атом углерода, тогда как циклопентанон содержит четыре метиленовые группы и один карбонильный атом углерода.

При окислении циклогексанона **азотной кислотой**, $O=[N^+]([O^-])O$, разрывается связь углерод–углерод, соседняя с карбонильной группой, и цикл раскрывается с образованием адипиновой кислоты:

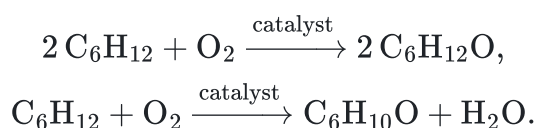


Здесь $[O]$ обозначает формальный эквивалент атома кислорода, предоставляемый окислителем. В этом уравнении окисления с расставленными коэффициентами азотсодержащие продукты восстановления не указаны, как и в условии задачи.

Следовательно, соответствующий вторичный спирт **В** — **циклогексанол**. Атом углерода, несущий гидроксильную группу, связан с двумя другими атомами углерода, поэтому спирт является вторичным. Окисление этой группы приводит к образованию кетона:



Наконец, насыщенный углеводород, сохраняющий этот шестичленный углеродный скелет, — **циклогексан**, **А**. При его каталитическом окислении **кислородом**, $O=O$, образуются циклогексанол и циклогексанон в соответствии со следующими суммарными уравнениями реакций с расставленными коэффициентами:



Таким образом, все пять структур согласуются с последовательностью окисления, уменьшением числа метиленовых групп на одну при переходе от **С** к **Е** и указанием на получение синтетического волокна.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 8: Таблица свойств молекул и изoeлектронные частицы

а) Отметьте знаком «+» в соответствующих клетках те молекулы, для которых верны утверждения, приведённые в левой части таблицы.

Утверждение	Молекула			
	C_2H_4	N_2H_4	H_2O_2	H_2F_2

Утверждение	Молекула			
Между двумя одинаковыми атомами имеется ковалентная связь				
Молекула содержит двойную связь				
Молекула плоская				
Молекула полярная				
В молекуле имеется также водородная связь				
Проявляет основные свойства по отношению к воде				

б) Следующее утверждение и таблица не завершены. Вставьте на места, обозначенные точками, соответственно недостающее слово и недостающие формулы.

Утверждение: Электронные структуры молекул (ионов), расположенных в таблице друг под другом, ...

CH ₄	C ₂ H ₆	CO ₃ ²⁻		C ₂ O ₄ ²⁻	
NH ₄ ⁺	N ₂ H ₆ ²⁺		NO ₂ ⁺		N ₂

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- а) Знаки «+» следует расставить следующим образом. Пустые клетки соответствуют неверным утверждениям.

Утверждение	C ₂ H ₄	N ₂ H ₄	H ₂ O ₂	H ₂ F ₂
Между двумя одинаковыми атомами имеется ковалентная связь	+	+	+	
Молекула содержит двойную связь	+			
Молекула плоская	+			+
Молекула полярная		+	+	+
В молекуле имеется также водородная связь				+
Проявляет основные свойства по отношению к воде		+		

- б) Недостающее слово: **одинаковы**; здесь подразумевается, что соответствующие частицы **изоэлектронны** и имеют аналогичные электронные структуры Льюиса.

Один из согласованных вариантов заполнения:

CH ₄	C ₂ H ₆	CO ₃ ²⁻	CO ₂	C ₂ O ₄ ²⁻	C ₂ ²⁻
NH ₄ ⁺	N ₂ H ₆ ²⁺	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁺	N ₂ O ₄	N ₂

Моноксид углерода, CO, также является правильным ответом для последнего пропуска.

Решение

а)

Четырём формулам соответствуют следующие структуры:

Частица	Название	SMILES	Существенные особенности структуры
C ₂ H ₄	Этен (этилен)	C=C	Два атома углерода с тригонально-плоским окружением соединены двойной связью; все шесть атомов лежат в одной плоскости.
N ₂ H ₄	Гидразин	NN	Одинарная связь азот–азот; каждый атом азота имеет пирамидальное окружение. Равновесная конформация неплоская, гош-конформация.
H ₂ O ₂	Пероксид водорода	OO	Одинарная связь кислород–кислород и неплоская, скошенная равновесная конформация.
H ₂ F ₂	Димер фтороводорода	[H]F. [H]F	Две молекулы фтороводорода соединены водородной связью и в равновесной конфигурации расположены в одной плоскости.

Обычная запись SMILES не задаёт эти конформации и не кодирует водородную связь между двумя компонентами димера фтороводорода.

1. Ковалентная связь между двумя одинаковыми атомами.

Этен содержит связь углерод–углерод, гидразин — связь азот–азот, а пероксид водорода — связь кислород–кислород. Димер фтороводорода содержит ковалентные связи водород–фтор и водородную связь; в нём нет ковалентной связи фтор–фтор или водород–водород.

2. Двойная связь.

Только этен содержит двойную связь: его связь углерод–углерод состоит из одной σ связи и одной π связи.

3. Плоское строение.

Этен имеет плоское строение, поскольку атомы углерода имеют тригонально-плоское окружение, а их параллельные p орбитали образуют π связь. Димер фтороводорода также имеет плоское строение, хотя его не обязательно изображать в виде прямой цепи. Гидразин и пероксид водорода имеют неплоские равновесные структуры.

4. Полярность.

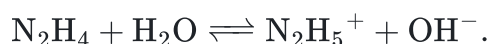
Благодаря симметрии этена постоянный дипольный момент его молекулы равен нулю. Дипольные моменты связей и распределения электронной плотности в гидразине, пероксиде водорода и димере фтороводорода не обеспечивают взаимной компенсации, поэтому эти три частицы полярны.

5. Водородная связь внутри перечисленных частиц.

Только димер фтороводорода содержит водородную связь в составе указанного агрегата: атом водорода, ковалентно связанный с одним атомом фтора, взаимодействует с другим атомом фтора. Отдельные молекулы гидразина и пероксида водорода не содержат внутримолекулярной водородной связи. Их способность образовывать водородные связи **между отдельными молекулами** не даёт оснований ставить «+» в этой строке.

6. Основные свойства по отношению к воде.

Гидразин принимает протон от воды за счёт неподелённой электронной пары атома азота:



Здесь вода обозначается как O, ион гидразиния — как $\text{N}[\text{NH}_3^+]$, а гидроксид-ион — как $[\text{OH}^-]$. Образование гидроксид-ионов обуславливает щелочную реакцию раствора. Этен практически не проявляет основных свойств по отношению к воде; пероксид водорода и фтороводород проявляют в воде кислотные свойства.

b)

Для частицы с зарядом q , учитывающим знак и выраженным в единицах элементарного заряда, общее число электронов равно

$$N_e = \sum_{\text{атомы}} Z - q.$$

Таким образом, положительный заряд уменьшает число электронов, а отрицательный — увеличивает.

Замена атома углерода атомом азота увеличивает заряд ядра на единицу. Одновременное увеличение положительного заряда частицы на единицу сохраняет число её электронов. Последовательное применение этого правила даёт все шесть пар в заполненной таблице.

Частица в верхней строке: название и SMILES	Частица в нижней строке: название и SMILES	Проверка общего числа электронов
Метан, CH_4 : c	Ион аммония, NH_4^+ : $[\text{NH}_4^+]$	$6 + 4 = 7 + 4 - 1 = 10$
Этан, C_2H_6 : cc	Ион гидразин-1,2-дииния, $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$: $[\text{NH}_3^+][\text{NH}_3^+]$	$2(6) + 6 = 2(7) + 6 - 2 = 18$
Карбонат-ион, CO_3^{2-} : $[\text{O-}]\text{C}(=\text{O})[\text{O-}]$	Нитрат-ион, NO_3^- : $[\text{O-}][\text{N+}](=\text{O})[\text{O-}]$	$6 + 3(8) + 2 = 7 + 3(8) + 1 = 32$
Диоксид углерода, CO_2 : $\text{O}=\text{C}=\text{O}$	Ион нитрония, NO_2^+ : $\text{O}=[\text{N+}]=\text{O}$	$6 + 2(8) = 7 + 2(8) - 1 = 22$
Оксалат-ион, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$: $[\text{O-}]\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})[\text{O-}]$	Тетраоксид диазота, N_2O_4 : $[\text{O-}][\text{N+}](=\text{O})[\text{N+}](=\text{O})[\text{O-}]$	$2(6) + 4(8) + 2 = 2(7) + 4(8) = 46$
Ацетилид-дианион (этиндиид), C_2^{2-} : $[\text{C-}]\#[\text{C-}]$	Молекулярный азот, N_2 : $\text{N}\#\text{N}$	$2(6) + 2 = 2(7) = 14$

Записи SMILES показывают отдельные структуры Льюиса; они не кодируют резонансную делокализацию в кислородсодержащих группах.

Соответствующие пары имеют одинаковое число валентных электронов и аналогичное расположение связей. В частности, диоксид углерода и ион нитрония линейны, а ацетилид-дианион и молекулярный азот имеют тройную связь и по одной неподелённой электронной паре на каждом атоме.

Монооксид углерода, CO, SMILES [C-]#[O+], также имеет тройную связь, по одной неподелённой электронной паре на каждом атоме, и для него

$$N_e = 6 + 8 = 14.$$

Поэтому он также подходит для последнего пропуска.

Слово «одинаковы» здесь описывает подразумеваемое соответствие по числу электронов и структурам Льюиса; оно не означает равенства энергий орбиталей, прочности связей или других физических свойств.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.