

# Задания 1 теоретического тура

## Девятый класс

### Задача 9-1

#### *Лжецы и рыцари.*

Все химики разные, среди них есть и поборники правды, и любители приукрасить истину. Назовем тех, кто говорит только правду, рыцарями, а тех, кто только врёт – лжецами.

Однажды собралась компания из трех химиков, Алена (далее А.), Олег (О.) и Игорь (И.), среди которых есть по меньшей мере один рыцарь. Они обсуждали соединение X.

А.: X хорошо растворимо в воде при любом pH.

И.: Нет, оно в чистой воде растворимо плохо, это я знаю точно.

О.: К чему спорить? X хорошо растворимо в щелочах.

О.: X состоит из трёх элементов.

И.: Точно могу сказать, что при нагревании X немного уменьшается в массе.

И.: Продукт прокаливания X содержит на один элемент меньше, чем сам X.

О.: Если прокаливать X на воздухе, то масса твердой фазы увеличится на 50%.

А.: При прокаливании вообще ничего происходить не будет!

А.: Даже если осадок X с соляной кислотой кипятить, так и не растворится!

А.: При внесении в пламя горелки кристалликов X пламя окрасится в желтый цвет.

И.: С горелкой всё понятно: пламя будет яблочно-зеленым.

И.: Олег, элементов-то в X целых четыре!

О.: К чему всё путать? Пламя горелки – фиолетовое!

А.: А, вспомнила: в X элементов-металлов не меньше двух.

И.: При внесении в раствор серной кислоты X нацело превращается в другое нерастворимое вещество.

И.: Масса твердого продукта взаимодействия X с серной кислотой равна массе исходного X – вот что забавно!

#### **Вопросы:**

1. Определите, кто в этой компании лжец, а кто – рыцарь. Ответ обоснуйте.

2. Определите вещество **X**. В тех случаях, когда в тексте **корректно** описаны химические превращения **X**, приведите уравнения соответствующих реакций.

3. К спорящей компании присоединился друг Андрей. Он заявил, что вещество **X** растворимо в растворе кислоты, солью которой оно является. Лжец Андрей или рыцарь? Если лжец, обоснуйте, если рыцарь – напишите уравнение реакции растворения.

### Задача 9-2

В городах, ныне входящих в состав Германии, было в разное время открыто 16 химических элементов. Эти элементы зашифрованы номерами от **1** до **16** в порядке очередности их открытия (**1** – открытый раньше всего). На приведенной на следующей странице карте эти номера подписаны рядом с городами, в которых было совершено открытие.

Известно, что:

- Среди элементов **1–10** 2 s-элемента, 3 p-элемента, 3 d-элемента и 2 f-элемента.

- Среди элементов **1–10** максимально возможная степень окисления составляет +1 для 2-х элементов, +2 для 1-го элемента, +3 для 1-го элемента, +4 для 2-х элементов, +5 для 2-х элементов, +6 для 1-го элемента, +7 для 1-го элемента.

- Атомные массы элементов **1–10** возрастают в ряду:

$$1 < 8 < 6 < 3 < 4 < 7 < 5 < 10 < 9 < 2.$$

- Все элементы **1–10** способны напрямую взаимодействовать с кислородом. В реакциях одинаковых масс каждого из этих элементов с кислородом при высокой температуре массы полученных оксидов возрастают в ряду элементов:

$$4 < 9 < 2 < 7 < 5 < 10 < 3 < 6 < 8 < 1.$$

- В реакциях одинаковых масс элементов **1–10** со фтором при нагревании массы полученных фторидов возрастают в ряду элементов:

$$5 < 6 < 4 < 9 < 2 < 7 < 10 < 3 < 8 < 1.$$

- Атомные (ковалентные) радиусы элементов **1–10** возрастают в ряду:

$$1 < 8 < 7 < 4 < 10 < 3 < 2 < 9 < 6 < 5.$$

- Плотности элементов **1–10** при стандартных условиях возрастают в ряду:

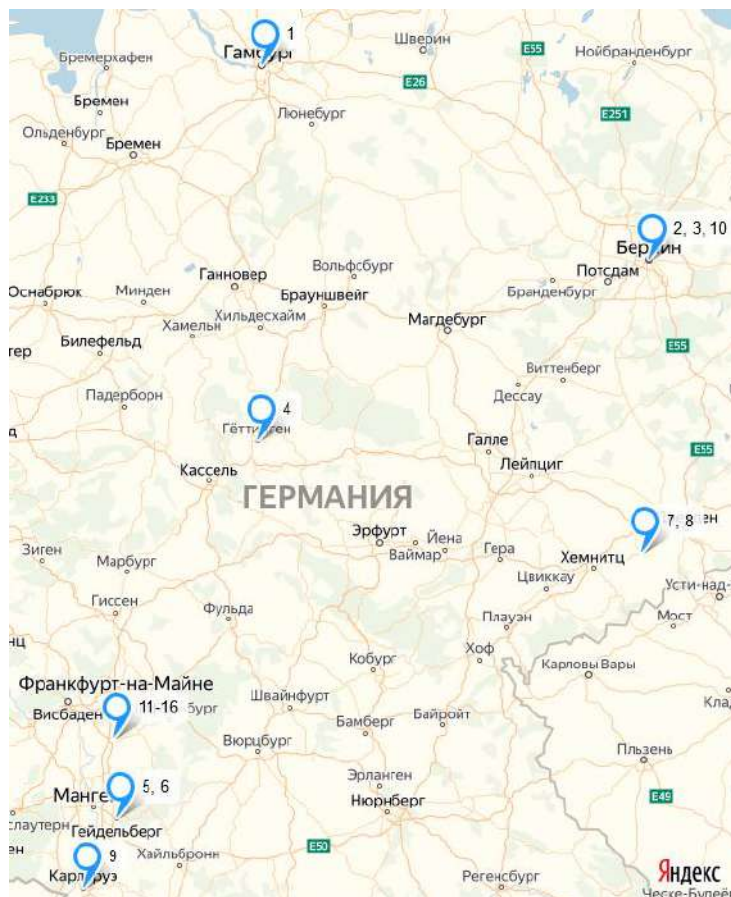
$$6 < 1 < 5 < 8 < 3 < 7 < 4 < 9 < 2 < 10.$$

- Температуры плавления элементов 1–10 возрастают в ряду:

$$5 < 6 < 1 < 7 < 4 < 8 < 2 < 9 < 3 < 10.$$

**Вопросы:**

1. Определите элементы 1–10.
2. Запишите формулы оксидов и фторидов, упомянутых в условии задачи.
3. Напишите символы элементов 11–16. В каком городе они были открыты?
4. Приведите 2 примера реакций между какими-либо двумя элементами, открытыми в Германии, чтобы в этих двух реакциях участвовало 4 разных элемента.



**Задача 9-3**

Ниже представлена упрощенная схема технологического процесса получения некоторого соединения из метана, воды и воздуха с указанием величин потоков газов. Все реакции, кроме протекающей в реакторе 5, идут с количественным выходом.

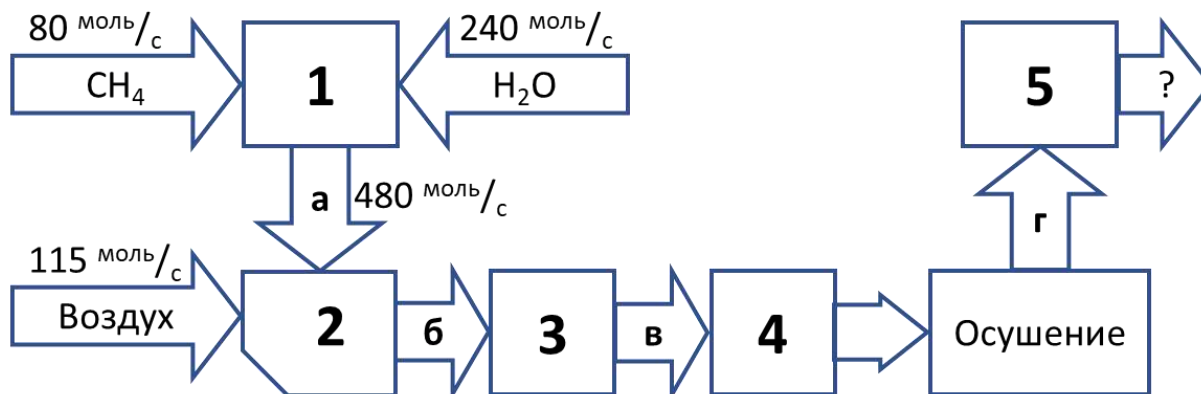


Схема (цифрами обозначены реакторы, в которых протекают реакции 1–5, буквами – магистрали, их соединяющие).

Метан и водяной пар смешивают и под давлением пропускают над катализатором, нагретым до 1100 °С (*р-ция 1*). В полученной смеси молекулы только одного из газов неполярные. После этого к смеси газов добавляют воздух (его состав 21% O<sub>2</sub>, 78% N<sub>2</sub>, 1% Ar по объему), при этом протекает химическая реакция (*р-ция 2*). Затем смесь пропускают над катализатором при температуре 250 °С (*р-ция 3*, протекает без изменения общего объема при постоянной температуре). Полученную смесь охлаждают до 110 °С и пропускают под повышенным давлением через 25%-ный водный раствор K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (*р-ция 4*), затем охлаждают и осушают. Смесь трёх оставшихся газов под высоким давлением направляют в реактор **5**, причем на выходе из реактора скорость потока газов составляет 103 л/с ( $p = 1.8 \cdot 10^7$  Па,  $T = 707$  К) (*р-ция 5*).

**Вопросы:**

1. Запишите уравнения реакций (1-5).
2. Вычислите скорости потоков (в моль/с) каждого из компонентов газовых смесей в магистралях **а – г**. Заполните таблицу:

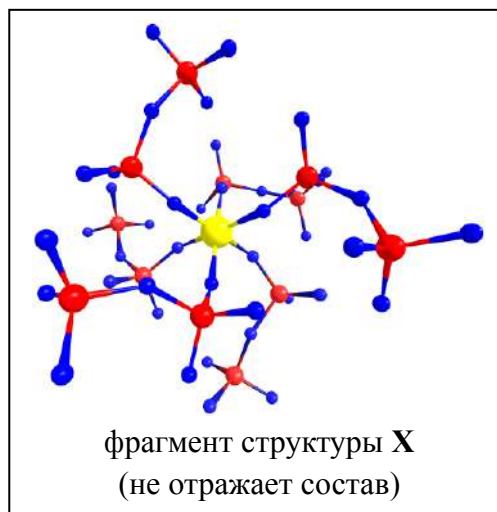
Газ	а	б	в	г

3. Определите мольные доли газов в смеси на выходе из реактора **5**. Какой из этих газов имеет самую низкую, а какой – самую высокую температуру кипения? Объясните почему.
4. Как отделить целевой продукт на выходе из реактора **5**? Оцените массу целевого продукта, производимого в сутки.

**Задача 9-4**

Вещества **X**, **Y** и **Z** имеют схожую структуру и содержат в своем составе два элемента третьего периода Э<sub>1</sub> и Э<sub>2</sub>.

Вещество **X** впервые было получено в 1883 году в ходе изучения устойчивости материалов химического оборудования к воздействию агрессивных сред. Вещество **X** получают



из тонко измельченного порошка вещества **A**, который смешивают с избытком вещества **B** и нагревают. Сначала образуется вязкий прозрачный раствор,

из которого при длительном нагревании кристаллизуется бесцветный осадок **X**.

Для анализа порошок **X** отделяют от избытка **B** промыванием в кипящей воде. Далее осадок сушат, сплавляют с NaOH (*р-ция 1*), растворяют плав в воде. При подкислении полученного раствора соляной кислотой образуется белый студенистый осадок (*р-ция 2*), который при прокаливании превращается в **A** (*р-ция 3*). При нейтрализации подкисленного раствора аммиаком и добавлении избытка раствора нитрата серебра выпадает желтый осадок **C** (*р-ция 4*). Ниже приведены результаты количественного анализа:

<b>B-ва</b>	<b>X</b>	<b>A</b>	<b>C</b>
Массы сухих веществ, г	0.6684	0.1988	2.7697

Вещество **Y** можно получить по следующей методике:

40.00 г 85%-ного водного раствора **D** выдерживают при 120 °С, а затем добавляют тонкий порошок **A**. Полученную смесь нагревают при 300 °С, а затем отжигают при 1000 °С для кристаллизации. В результате образуется 42.00 г вещества **Y**, которое анализируют аналогично **X**. Результаты анализа **Y** приведены в таблице:

<b>B-ва</b>	<b>Y</b>	<b>A</b>	<b>C</b>
Массы сухих веществ, г	0.4456	0.1843	1.5409

Вещество **Z** было получено случайно в 2005 году из-за того, что исходные вещества **Y** и **A** взятые для синтеза не были в достаточной степени высушены. В дальнейшем для его получения брали эквимольные количества хорошо высушенных веществ **Y** и **A** и в 3 раза большее количество H<sub>2</sub>O, далее смесь выдерживали под давлением 8.3 ГПа при 1000 °С (*р-ция 5*). Вещество **Z** – единственный продукт реакции, после резкого охлаждения **Z** устойчиво при нормальном давлении. На формульную единицу **Z** приходится два атома элементов третьего периода.

Известно, что вещество **B** образуется при длительном выдерживании 85%-ного раствора **D** при 300 °С, потеря массы при этом составляет ~30.6%.

### **Вопросы:**

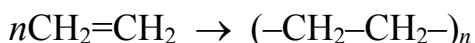
1. Определите элементы Э<sub>1</sub> и Э<sub>2</sub>, состав неизвестных веществ **X**, **Y** и **Z**, а также **A** – **D**. Ответ обоснуйте, там, где это возможно, состав подтвердите расчетами.
2. Запишите уравнения реакций (1 – 5).

3. Предскажите координационные числа (6 или 4) элементов 3-го периода в структуре соединения Y.

### Задача 9-5

#### Термохимия полиэтилена

Полимеры – органические и неорганические молекулы с большой молекулярной массой, состоящие из большого числа повторяющихся структурных фрагментов – мономеров. Например, при полимеризации этилена  $C_2H_4$  образуется длинная цепь, состоящая из  $CH_2$ -групп:

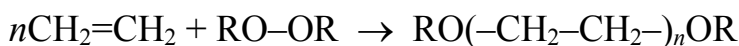


Число  $n$  называется степенью полимеризации.

Тепловой эффект данной реакции можно оценить, например, по табличным значениям энергий связи:  $E(C-C) = 332$  кДж/моль;  $E(C=C) = 588$  кДж/моль.

1. Оцените энтальпию данной реакции, используя значения энергий связи (здесь и далее – в расчёте на 1 моль  $C_2H_4$ ).

Приведённая выше запись уравнения реакции не учитывает группы, находящиеся на концах полимера. Для длинных цепей их вклад в свойства продукта достаточно мал. Обычно на концах цепи находятся остатки инициатора – вещества, запускающего реакцию полимеризации. Уравнение реакции с участием инициатора можно записать следующим образом:



2. Определите значение  $n$ , при котором тепловые эффекты реакции с учётом и без учёта концевых групп будут отличаться не более, чем на 0.1 %. Энергии связи:  $E(O-O) = 188$  кДж/моль,  $E(O-C) = 333$  кДж/моль.

Можно воспользоваться и другим подходом: сравнить полиэтилен с низкомолекулярными аналогами – алканами, также состоящими из последовательно соединённых  $CH_2$ -групп. Стандартные энтальпии образования газообразных алканов  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$  и  $C_4H_{10}$  составляют  $-84.0$ ,  $-105.0$  и  $-126.0$  кДж/моль соответственно, энтальпия образования этилена равна  $52.4$  кДж/моль.

3. Оцените энтальпию реакции полимеризации, используя стандартные энтальпии образования алканов и этилена. Указание: многие свойства алканов линейно зависят от числа атомов углерода в молекуле.

Оба использованных выше подхода описывают реакцию образования гипотетического «газообразного» полиэтилена и не учитывают, что в данной реакции образуется твёрдый полимер. Чтобы это учесть, нужно оценить энтальпию перехода полиэтилена из твёрдой фазы в газовую. Поскольку экспериментальное определение данной величины затруднительно, для этого можно использовать следующие данные:

Вещество	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	Вещество	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>
$\Delta_{\text{исп.}}H^\circ$ , кДж/моль	26.5	31.2	36	$\Delta_{\text{плавл.}}H^\circ$ , кДж/моль	61	65	69

**4.** Рассчитайте энтальпию реакции полимеризации с образованием твёрдого полиэтилена. Для реакции в газовой фазе возьмите значение, полученное в пункте **3**.

*Если не смогли выполнить п. 3, возьмите значение, полученное в п. 1.*

Энтальпию реакции полимеризации можно также определить на основании экспериментальных данных. При сгорании 1 г полиэтилена в калориметрической бомбе выделилось 46.50 кДж теплоты (в пересчете на  $T = 298$  К). Стандартные энтальпии образования углекислого газа и жидкой воды равны соответственно  $-393.5$  и  $-285.8$  кДж/моль.

**5.** Исходя из этих данных, определите энтальпию образования полиэтилена и энтальпию реакции полимеризации.

Расхождения между данными, полученными в пунктах **4** и **5**, можно отчасти объяснить тем, что полиэтилен представляет собой структуру с чередованием кристаллических (твёрдых) и аморфных (похожих на жидкость) участков. Долю кристаллических участков называют степенью кристалличности.

**6.** Оцените степень кристалличности (в %) полиэтилена, исходя из полученных Вами значений энтальпии реакции полимеризации. Аморфные участки рассматривайте как жидкий полиэтилен.