

Решения
I Молодежного чемпионата по решению химических задач

Задача №1

Решение:

| | | | | | | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| A | B | C | D | E | F | G | H | I | J |
| 10 | 18 | 16 | 15 | 17 | 11 | 19 | 13 | 12 | 8 |
| K | L | M | N | O | P | R | Q | S | T |
| 2 | 1 | 6 | 3 | 14 | 5 | 4 | 7 | 20 | 9 |

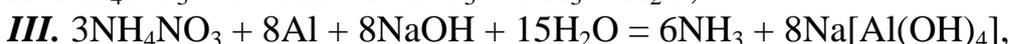
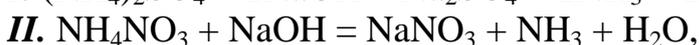
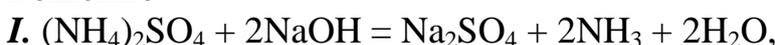
Разбалловка:

Правильное соотношение вещество-характеристика 1*20=20б.

Итого 20б.

Задача №2

Решение



Для первого определения запишем формулу для расчета массы NH_3 :

$$m_{\text{NH}_3} = \left(C\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4} - C(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{NaOH}} \right) \cdot M_r(\text{NH}_3) \cdot 10^{-3}.$$

Подставляем исходные данные:

$$\begin{aligned} m_{\text{NH}_3} &= \left(C\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4} - C(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{NaOH}} \right) \cdot M_r(\text{NH}_3) \cdot 10^{-3} = \\ &= (50,00 \cdot 0,5250 - 6,40 \cdot 0,3750) \cdot 17,0304 \cdot 10^{-3} = 0,4062 \text{ г}. \end{aligned}$$

В этом случае аммиак был получен из катиона аммония и нитрат-иона.

Для второго определения запишем формулу для расчета массы NH_3 :

$$m_{\text{NH}_3} = \left(C(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{NaOH}} - C\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \right) \cdot M_r(\text{NH}_3) \cdot 10^{-3}.$$

Подставляем исходные данные:

$$\begin{aligned} m_{\text{NH}_3} &= \left(C(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{NaOH}} - C\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \right) \cdot M_r(\text{NH}_3) \cdot 10^{-3} = \\ &= (50,00 \cdot 0,3750 - 7,14 \cdot 0,5250) \cdot 17,0304 \cdot 10^{-3} = 0,2555 \text{ г}. \end{aligned}$$

В этом случае аммиак был получен только из катиона аммония.

Значит,

$$\begin{array}{ll} 1,370 \text{ г вещества} & 0,2555 \text{ г NH}_3 \text{ из NH}_4^+ \\ 1,560 \text{ г вещества} & x \text{ г NH}_3 \text{ из NH}_4^+ \end{array}$$

Откуда, $x = 0,2909 \text{ г}$. Тогда, в первой навеске из нитрат-иона было выделено $0,4062 - 0,2909 = 0,1153 \text{ г NH}_3$.

Рассчитаем массу нитрат-иона, из которой можно выделить 0,1153 г аммиака:

$$n(\text{NO}_3^-) = n(\text{NH}_3) = \frac{m(\text{NH}_3)}{M_r(\text{NH}_3)} = \frac{0,1153}{17,0304} = 0,006770 \text{ моль},$$

$$m(\text{NO}_3^-) = n(\text{NO}_3^-) \cdot M_r(\text{NO}_3^-) = 0,006770 \cdot 62,0049 = 0,4198 \text{ г},$$

$$n(\text{NO}_3^-) = n(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 0,006770 \text{ моль},$$

$$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = n(\text{NH}_4\text{NO}_3) \cdot M_r(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 0,006770 \cdot 80,0432 = 0,5419 \text{ г}.$$

Тогда, $m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 1,560 - 0,5419 = 1,0181 \text{ г}$.

Осталось рассчитать процентное содержание солей в смеси:

$$\omega_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = \frac{m(\text{NH}_4\text{NO}_3)}{m_{\text{см}}} \cdot 100 \% = \frac{0,5419}{1,560} \cdot 100 \% = 34,74 \% ,$$

$$\omega_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = \frac{m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)}{m_{\text{см}}} \cdot 100 \% = \frac{1,0181}{1,560} \cdot 100 \% = 65,27 \% .$$

Разбалловка:

Написание реакций I-V 5*1=5б.

Написание формул для расчета до 3б.

Нахождение массы или количества сульфата аммония 4б.

Расчет процентного содержания солей 2*2=4б.

Нахождение массы или количества нитрата аммония 4б.

Итого 20б.

Задача №3

Решение

Процессы радиоактивного распада подчиняются кинетике реакции первого порядка. Используем интегральное кинетическое уравнение и выражение, связывающее константу скорости с периодом полураспада (или полупревращения):

$$\frac{\ln N_0}{N} = kt \quad (1) \quad \text{и} \quad k = \frac{\ln 2}{t_{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

Здесь N_0 и N – соответственно число атомов ^{14}C в образце в начальный момент времени (момент смерти человека) и в момент времени t . Отношение N_0/N можно заменить на отношение пропорциональных величин, в данном случае удельных активностей:

$$\frac{N_0}{N} = \frac{a_0}{a} \quad (3)$$

Выразив время t с учетом соотношений (1), (2) и (3), найдем:

$$\frac{t = \frac{1}{k} \ln N_0}{\frac{N}{a}} = \frac{t_{\frac{1}{2}}}{\ln 2} \ln a_0 = \frac{5580}{0.693} \ln 15.3 = 3184 \text{ г.}$$

Запишем выражение для определения возраста радиоуглеродным методом:

$$\Delta t = \left[\frac{1}{k} \cdot \frac{\Delta a}{a} \right] = \frac{t_{\frac{1}{2}}}{0.693} \cdot \frac{\Delta a}{a} = \frac{5580}{0.693} \cdot 0.01 = 81 \text{ год.}$$

Разбалловка:

Установление того, что радиоактивный распад, описывается кинетическим уравнением первого порядка 3б.

Запись интегрального кинетического уравнения первого порядка (уравнение 1) 3б.

Выражение, связывающее константу скорости с периодом полураспада (уравнение 2) 3б.

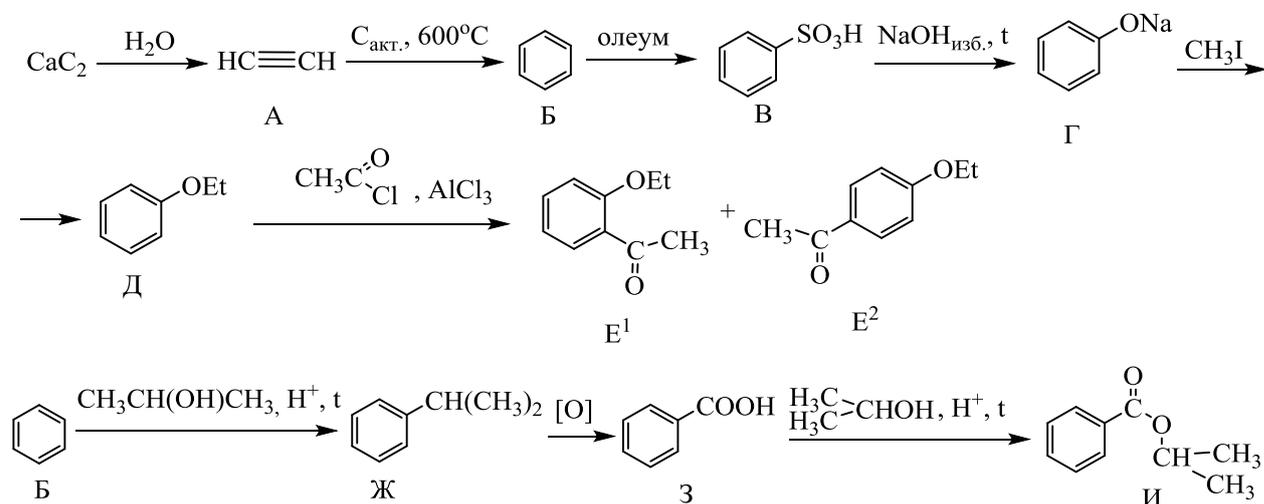
Установление возраста останков человека 6б.

Нахождение ошибки определения возраста радиоуглеродным методом 5б.

Итого 20б.

Задача №4

Решение:



А – ацетилен (этин)

Б – бензол

В – бензолсульфокислота

Г – фенолят натрия

Д – этоксибензол (фенетол, этиловый эфир фенола)

E¹ – 1-(2-этоксифенил)пропан-1-он (1-(*o*-этоксифенил)пропан-1-он, *o*-этоксифенилэтилкетон, *o*-этоксипропиофенон)

Е² – 1-(4-этоксифенил)пропан-1-он (1-(*n*-этоксифенил)пропан-1-он ,
n-этоксифенилэтилкетон, *n*-этоксипропиофенон)

Ж – изопропилбензол

З – бензойная кислота

И – изопропиловый эфир бензойной кислоты (изопропил бензоат, проп-2-ил
бензоат, проп-2-иловый эфир бензойной кислоты)

Засчитываются любые верные названия.

Разбаловка:

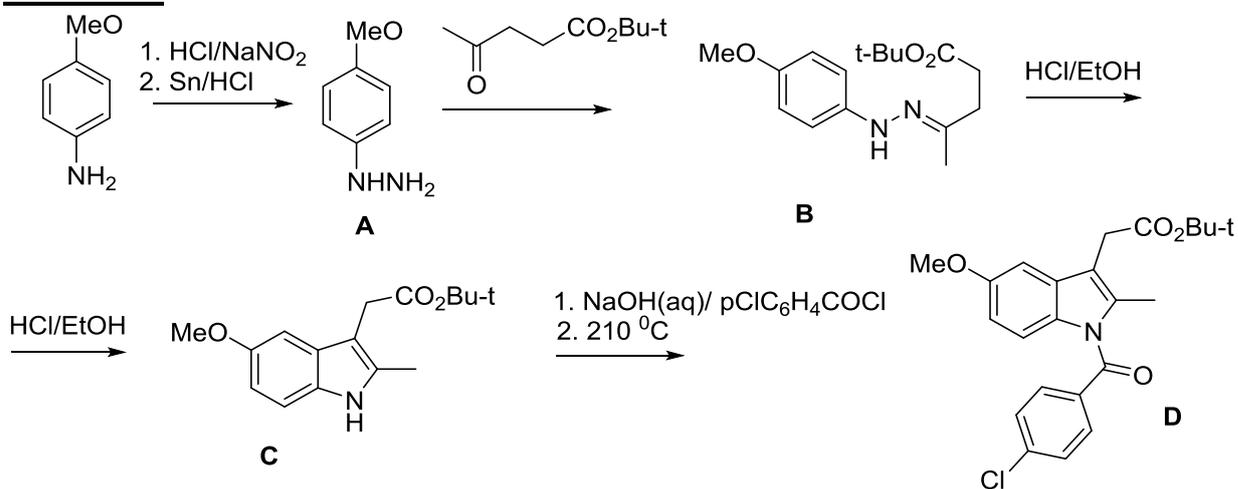
Структура продуктов А-К 10*1=10б.

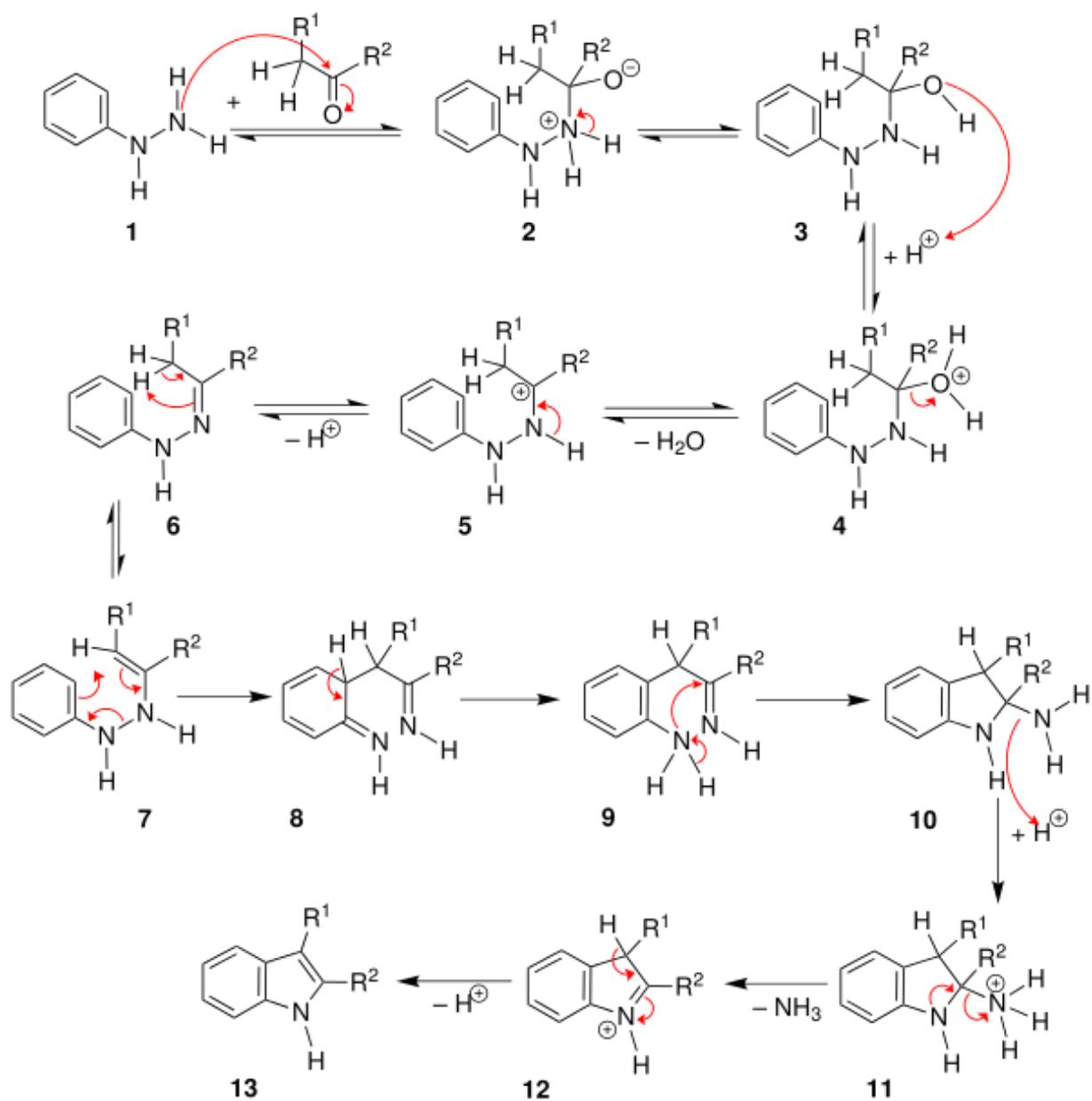
Названия продуктов А-К 10*1=10б.

Итого 20б.

Задача №5

Решение:





Задача №6

Решение

Используем интегральную форму уравнения Аррениуса:

$$\frac{\ln k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)},$$

откуда выразим энергию активации

$$E_a = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}.$$

Поскольку по условию $\frac{k_2}{k_1} = \frac{t_1}{t_2}$, после подстановки численных значений получим

$$E_a = \frac{8.314 \cdot \frac{293 \cdot 313}{313 - 293} \ln 24}{4} = 68 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Зная энергию активации, используем снова уравнение Аррениуса при температуре 60 °С для нахождения константы скорости k_3 :

$$\frac{k_3}{k_1} = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{T_3 - T_1}{T_1 \cdot T_3} = \frac{6.8 \cdot 10^4 (333 - 293)}{8.314 \cdot 293 \cdot 333} = 3,3.$$

Осуществив снова замену отношения констант скорости на соотношение времен протекания реакции при разных температурах, находим:

$$\frac{k_3}{k_1} = \frac{t_1}{t_3} = 27; \quad t_3 = \frac{t_1}{27} = 0,9 \text{ ч} = 54 \text{ мин}$$

Согласно правилу Вант-Гоффа, скорость реакции возрастает в 2-4 раза при увеличении температуры на 10 °С. Математически данное правило для заданных условий можно выразить следующим образом:

$$\frac{t_1}{t_3} = \gamma^{\frac{T_3 - T_1}{10}}$$

Выражаем температурный коэффициент

$$\gamma = \frac{\frac{T_3 - T_1}{10} \sqrt[t_1]{t_1}}{\sqrt[t_3]} = \frac{60 - 20}{10} \sqrt[27]{\frac{24}{0,9}} = \sqrt[27]{26.667} = 2,27$$

Полученное значение температурного коэффициента соответствует указанному в правиле диапазону, следовательно, правило Вант-Гоффа для данной реакции в диапазоне температур 20-60 °С выполняется.

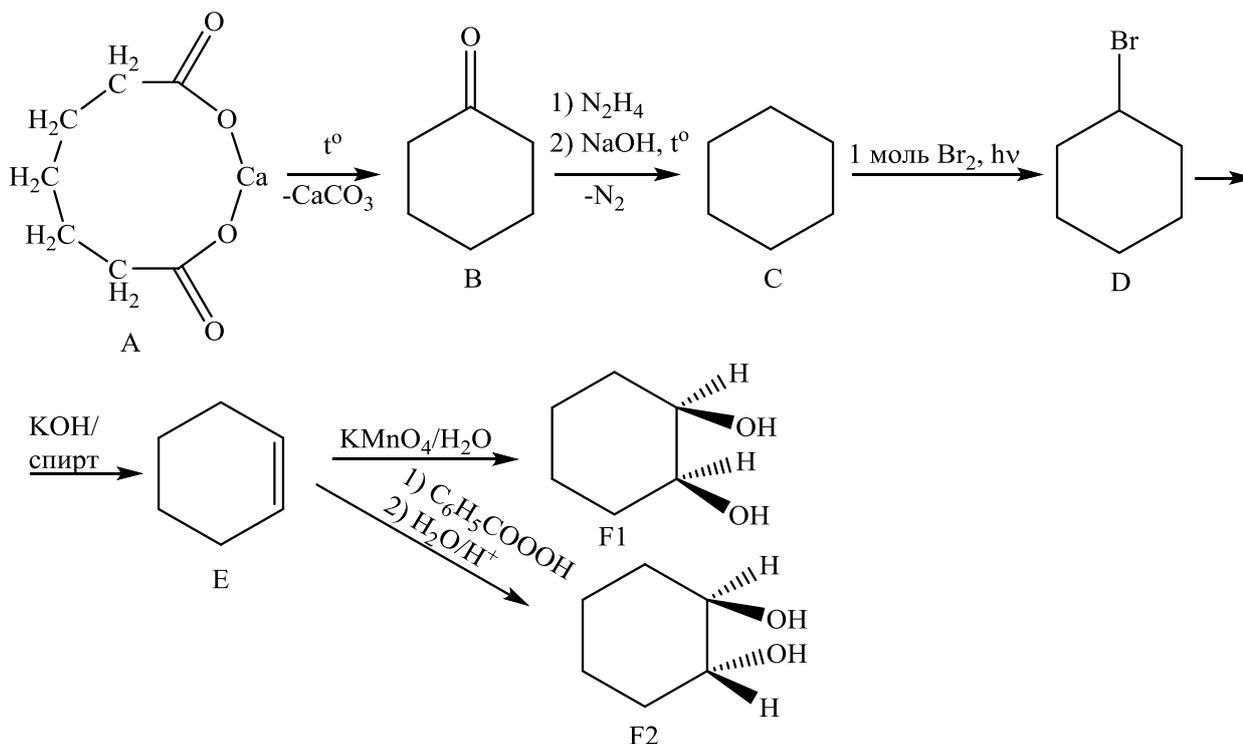
Разбалловка:

| | |
|---|-----|
| Уравнение Аррениуса для вычисления энергии активации | 3б. |
| Вычисление энергии активации | 3б. |
| Нахождение константы скорости при температуре 60 °С | 3б. |
| Нахождение времени протекания реакции при температуре 60 °С | 2б. |
| Формулирование правила Вант-Гоффа | 2б. |

| | |
|---|------|
| Математическая запись правила Вант-Гоффа | 26. |
| Вычисление температурного коэффициента в температурном интервале (20-60 °С) | 46. |
| Вывод о выполнимости правила Вант-Гоффа | 16. |
| <hr/> | |
| Итого | 206. |

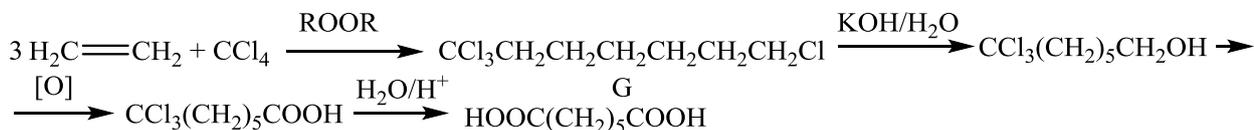
Задача №7

Решение:



Соединения F1 и F2 являются структурными изомерами, причём F1 представляет собой цис-гликоль, а F2 – транс-гликоль.

Пимелиновая кислота может быть получена из 1,1,1,7-тетрахлоргептана (G), образующегося в результате теломеризации этилена по схеме:



Разбалловка:

| | |
|--|-------|
| 1. Структурные формулы веществ А-Е, G | 6*2 б |
| 2. Структурные формулы соединений F1 и F2 с верным указанием цис-транс изомерии (если изображены формулы циклогексан-1,2-диола без | 2*4 б |

| | |
|--|--|
| <p>указания цис-транс изомеров – по 1 б за формулу, если изображены формулы цис-транс изомеров, но неверно указано или не указано образование определенного изомера в соответствующей реакции – по 1,5 б за формулу)</p> | |
|--|--|

Задача №8

Решение

В задаче рассмотрены две реакции горения, которые протекают в калориметре. В виду того, что калориметры имеют различные конструкции необходимо определить постоянную калориметра согласно уравнению:

$$Q = K \cdot \Delta t ,$$

где K – постоянная калориметра соответствует количеству теплоты, необходимому для нагрева калориметра на 1°C .

Для нахождения постоянной калориметра воспользуемся условиями задачи, которые относятся к реакции горения бензойной кислоты:

$M(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})=122$ г/моль, следовательно сгорает $n = \frac{0,825}{122} = 6,76 \cdot 10^{-3}$ моль бензойной кислоты.

Согласно первому закону термодинамики и закону Гесса тепловой эффект изохорной реакции равен приращению внутренней энергии системы. Таким образом, константа калориметра будет равна

$$K = \frac{-3251 \cdot 10^3 \cdot 6,76 \cdot 10^{-3}}{1,940} = -11328,23 \frac{\text{Дж}}{\text{град}}$$

Рассчитаем изменение внутренней энергии для реакции горения D-рибозы.

$M(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5)=150$ г/моль, следовательно сгорает $n = \frac{0,727}{150} = 4,846 \cdot 10^{-3}$ моль D-рибозы. Тогда

$$\Delta U = \frac{-11328,23 \cdot 0,910}{4,846 \cdot 10^{-3}} = -2127,26 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} .$$

Энтальпия образования D-рибозы будет равна изменению внутренней энергии ее при сгорании согласно уравнению

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT ,$$

где Δn – приращение числа молей газообразных веществ. Для реакции сгорания D-рибозы оно равно нулю ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5 + 5\text{O}_2 \rightarrow 5\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$).

Разбалловка:

| | |
|--|------|
| Вычисление постоянной калориметра | 7б. |
| Расчет внутренней энергии при сгорании D-рибозы | 5б. |
| Обоснование равенства значений внутренней энергии и энтальпии образования с учетом химического уравнения реакции сгорания D-рибозы | 8б. |
| <hr/> | |
| Итого | 20б. |