

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМПЕРАТРИЦЫ ЕКАТЕРИНЫ II»**



ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ «ГРАНИТ НАУКИ»

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ
К ОТБОРОЧНОМУ ТУРУ ОЛИМПИАДЫ
2024/2025**

ХИМИЯ
10-11 класс

Х И М И Я

Отборочный тур олимпиады школьников «Гранит науки» по профилю Химия (предмет олимпиады – химия) проходит с использованием интернет-технологий (дистанционно).

Общая база включает три блока заданий из всех, указанных ниже, разделов курса химии.

Каждый блок заданий состоит из трех частей

Часть 1. Общая химия;

Часть 2. Неорганическая химия;

Часть 3. Органическая химия.

Для конструирования вариантов олимпиадной работы отборочного тура использованы различные способы представления информации в текстах заданий (таблицы; схемы; схематические рисунки; ионные уравнения; графические формулы).

Содержательные элементы представлены в каждом варианте заданиями, различающимися по уровню сложности и форме выполнения.

Первые два блока содержат тестовые задания с выбором одного правильного ответа, третий блок содержит задания, в которых необходимо вписать правильный ответ.

Первый блок содержит задания базового уровня сложности. Второй блок содержит задания, для выполнения которых участникам олимпиады необходим повышенный уровень подготовки, подразумевающий умение применять термины различных тем и комбинированный алгоритм действий.

Третий блок содержит расчётные задания высокого уровня сложности, позволяющие оценить способность участников олимпиады применять свои знания и умения в сложных ситуациях, требующих проявления достаточно высокой степени самостоятельности мышления, творческих способностей, более глубоких знаний и смекалки.

Участник олимпиады получает индивидуальный вариант олимпиадной работы отборочного этапа, состоящий из 50 заданий: двадцать задач из первого блока заданий; двадцать задач из второго блока заданий; десять задач из третьего блока заданий.

Каждое задание оценивается в зависимости от уровня его сложности. Баллы, полученные участником олимпиады за выполненные задания, суммируются.

ПЕРЕЧЕНЬ ЭЛЕМЕНТОВ СОДЕРЖАНИЯ, ВКЛЮЧЕННЫХ В ЗАДАНИЯ ОЛИМПИАДЫ ОТБОРОЧНОГО ТУРА

ОБЩАЯ ХИМИЯ

1. Атомно-молекулярное учение. Атомы. Молекулы. Моль – единица количества вещества.
2. Современное представление о строении атома. Строение электронных оболочек атомов на примере элементов первого, второго и третьего периодов периодической системы. Изотопы.
3. Периодический закон и периодическая система элементов Д.И. Менделеева. Их значение для развития химии, физики и технологии.
4. Валентность элементов. Объяснение валентности с точки зрения учения о строении атома. Понятие о степени окисления.
5. Ковалентная связь. Типы ковалентной связи, примеры.
6. Химические формулы, их графическое изображение.
7. Классификация химических реакций: соединения, разложения, замещения, обмена.
8. Тепловой эффект химических реакций. Эндо- и экзотермические превращения. Примеры.
9. Окислительно-восстановительные реакции. Окислитель и восстановитель. Уравнивание окислительно-восстановительных реакций.
10. Обратимость химических реакций. Химическое равновесие и условия его смещения.
11. Скорость химической реакции. Факторы, влияющие на скорость реакции: природа реагирующих веществ, концентрация, температура. Катализ и катализаторы.
12. Закон Авогадро. Следствия из закона Авогадро (число Авогадро, относительная плотность газов, молярный объем).
13. Растворы. Растворимость веществ. Зависимость растворимости веществ от их природы, температуры и давления. Насыщенные и ненасыщенные растворы. Численное выражение концентрации растворов.

14. Классификация оксидов. Основные способы получения и химические свойства оксидов.
15. Основания. Их типы. Основные химические свойства и получение. Особенности щелочей. Неорганические и органические основания, их строение и свойства.
16. Свойства кислот, оснований, солей в свете теории электролитической диссоциации. Сильные и слабые электролиты. Степень диссоциации.
17. Кислоты. Их общие свойства и способы получения. Реакция нейтрализации.
18. Соли, их классификация. Основные химические свойства и способы получения.
19. Электролиз водных растворов и расплавов солей. Процессы, протекающие у катода и анода.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

1. Классификация неорганических соединений.
2. Металлы, их положение в периодической системе, физические и химические свойства. Основные способы получения металлов. Коррозия металлов и борьба с ней.
3. Щелочные металлы, их характеристика на основе положения в периодической системе и строения атома. Основные химические свойства. Соединения натрия и калия в природе.
4. Общая характеристика элементов II группы главной подгруппы периодической системы. Кальций, его соединения в природе.
5. Алюминий. Характеристика элемента и его соединений на основе положения в периодической системе и строения атома. Амфотерность оксида и гидроксида алюминия. Способы получения металлического алюминия.
6. Железо. Его оксиды и гидроксиды, зависимость их свойств от степени окисления железа. Химические реакции, лежащие в основе получения чугуна и стали.
7. Общая характеристика элементов IV группы главной подгруппы периодической системы. Углерод, его аллотропные формы. Химические свойства углерода.
8. Оксиды углерода (II) и (IV), их химические свойства. Угольная кислота, ее химические свойства. Свойства солей угольной кислоты.
9. Кремний. Его физические и химические свойства. Оксид кремния и кремниевая кислота.
10. Общая характеристика элементов V группы главной подгруппы периодической системы. Азот. Его основные физические и химические свойства и важнейшие соединения.
11. Оксиды азота и азотная кислота. Химические особенности азотной кислоты. Соли азотной кислоты.
12. Аммиак. Реакции, лежащие в основе его промышленного синтеза, физические и химические свойства. Соли аммония. Качественная реакция на ион аммония.
13. Фосфор. Его аллотропные формы, физические и химические свойства. Оксид фосфора (V), фосфорная кислота и ее соли.
14. Общая характеристика элементов VI группы главной подгруппы периодической системы.
15. Кислород, его физические и химические свойства, аллотропия. Способы получения.
16. Сера, ее физические и химические свойства. Основные физические и химические свойства сероводорода и оксидов серы.
17. Серная кислота, ее свойства. Химические основы получения серной кислоты контактным способом. Качественная реакция на сульфат-ион.
18. Общая характеристика элементов VII группы главной подгруппы периодической системы. Сравнение их химических свойств. Соединения галогенов в природе.
19. Галогеноводороды. Их свойства и получение.
20. Вода, ее физические и химические свойства (взаимодействие с оксидами, металлами, солями). Гидролиз солей.
21. Жесткость воды. Способы ее устранения.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

1. Теория строения органических веществ А.М. Бутлерова. Зависимость свойств органических веществ от их строения. Изомерия.
2. Теория химического строения органических соединений А.М. Бутлерова. Электронная природа химических связей в молекулах органических соединений, способы разрыва связей. Понятие о свободных радикалах.

3. Именные реакции в органической химии и их значение. Реакции А.М. Бутлерова, Н.Н. Зинина, Н.Д. Зелинского, М.Г. Кучерова, Ш.А. Вюрца.
4. Природные источники углеводородов. Нефть, способы ее переработки (перегонка, крекинг нефтепродуктов).
5. Основные классы органических соединений.
6. Генетическая связь между классами органических соединений.
7. Гомологический ряд предельных углеводородов (алканов), их электронное и пространственное строение, тип гибридизации. Номенклатура алканов, их физические и химические свойства.
8. Карбиды металлов. Их получение и использование в органическом синтезе.
9. Алкены: тип гибридизации, σ - и π -связи, номенклатура. Этилен, его свойства и получение.
10. Алкадиены. Особенности их строения. Номенклатура. Получение, основные химические свойства и применение на примере дивинила.
11. Ацетилен. Особенности его строения (тип гибридизации, тройная связь). Номенклатура алкинов. Получение ацетилена карбидным способом и из метана. Основные химические свойства.
12. Реакции полимеризации и поликонденсации. Их практическое использование.
13. Общие понятия химии высокомолекулярных соединений: мономер, полимер, элементарное звено, степень полимеризации. Полиэтилен. Природный и синтетический каучук.
14. Спирты, их строение, химические свойства, получение и применение. Водородная связь и ее влияние на физические свойства спиртов.
15. Альдегиды, их строение и основные химические свойства. Получение и применение муравьиного и уксусного альдегидов.
16. Карбоновые кислоты. Строение карбоксильной группы. Получение и химические свойства этих кислот на примере муравьиной и уксусной.
17. Бензол, его электронное строение. Получение бензола. Его основные химические свойства.
18. Фенол, его строение. Взаимное влияние атомов в молекуле фенола. Химические свойства в сопоставлении со свойствами алифатических спиртов.
19. Нитросоединения. Их свойства и применение на примере нитробензола, тринитротолуола и др.
20. Жиры как представители сложных эфиров. Их строение, получение по реакции этерификации. Химические свойства.
21. Глюкоза, ее строение, химические свойства. Сахароза, ее гидролиз.
22. Амины – органические основания, их реакции с водой и кислотами. Анилин, его получение из нитробензола.

ПРИМЕРЫ ЗАДАЧ И ИХ РЕШЕНИЙ

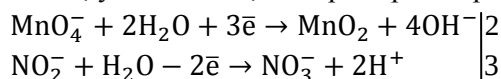
Пример 1.

Составить уравнение реакции в нейтральной среде:



Решение:

Как следует из приведённой схемы реакции, ион MnO_4^- восстанавливается до MnO_2 . Восстановителем является нитрит-ион NO_2^- , который в условиях реакции окислится до нитрат-иона NO_3^- . Запишем уравнения полуреакций, учитывая то, что среда раствора – нейтральная:



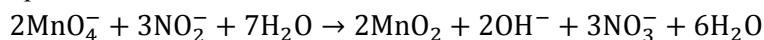
Объединяя указанные полуреакции, получаем:



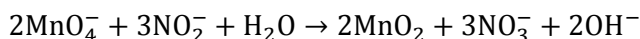
Образовавшиеся в ходе реакции ионы H^+ и OH^- реагируют между собой, образуя молекулы воды:



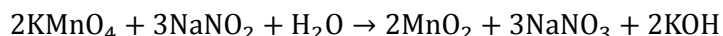
Таким образом, реакцию можно записать как



Исключая из обеих частей уравнения одинаковые частицы ($6\text{H}_2\text{O}$), получаем итоговое ионно-молекулярное уравнение:



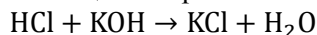
Добавляя к обеим частям уравнения соответствующие противоions и комбинируя катионы и анионы, получаем уравнение реакции в молекулярной форме:



Пример 2. Реакции, идущие с образованием малодиссоциированного соединения

Решение:

1. Реакция нейтрализации, протекающая с образованием слабого электролита – воды:



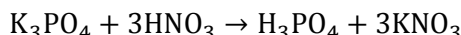
Полное ионно-молекулярное уравнение:



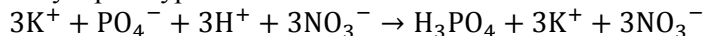
Краткое ионно-молекулярное уравнение:



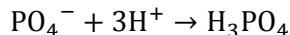
2. Реакции, идущие с образованием слабых кислот или оснований:



Полное ионно-молекулярное уравнение:



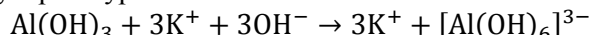
Краткое ионно-молекулярное уравнение:



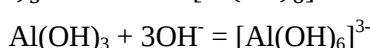
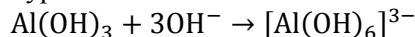
3. Реакции, сопровождающиеся образованием комплексного соединения:



Полное ионно-молекулярное уравнение:

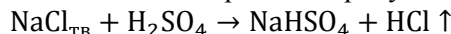


Краткое ионно-молекулярное уравнение:

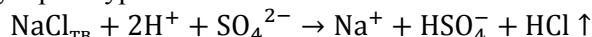


Реакции, идущие с образованием новой фазы

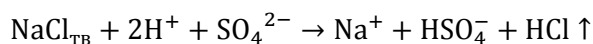
4. Реакции, идущие с образованием газообразного продукта



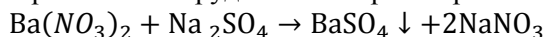
Полное ионно-молекулярное уравнение:



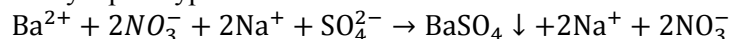
Краткое ионно-молекулярное уравнение – такое же, как и полное:



5. Реакции, идущие с образованием трудно- и малорастворимых соединений

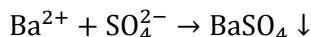


Полное ионно-молекулярное уравнение:



здесь все участники реакции относятся к классу солей – сильных электролитов, однако, одна из них – сульфат бария – является труднорастворимым веществом, поэтому формула этой соли записана в молекулярной форме, тогда как формулы всех остальных солей – в ионной форме.

Краткое ионно-молекулярное уравнение:



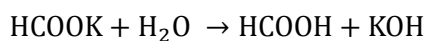
Пример 3.

Вычислить pH и степень гидролиза, $C_M = 0.1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ раствора HCOOK

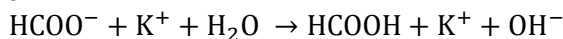
Решение:

Запишем уравнение гидролиза HCOOK в 3-х формах:

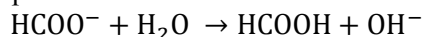
1. молекулярной



2. ионно-молекулярной



3. краткой ионно-молекулярной



$$K_h = \frac{[\text{HCOOH}] \times [\text{OH}^-]}{[\text{HCOO}^-]} = \frac{[\text{HCOOH}] \times [\text{OH}^-] \times [\text{H}^+]}{[\text{HCOO}^-] \times [\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_d} = \frac{10^{-14}}{1.77 \times 10^{-4}} = 5.6 \times 10^{-11}$$

Степень гидролиза определяем по формуле:

$$\beta = \sqrt{\frac{K_h}{C_{\text{HCOO}^-}}} \times 100\% = \sqrt{\frac{5.7 \times 10^{-11}}{0.1}} \times 100\% = 0.0024\%$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_h \times C_{\text{HCOO}^-}} = \sqrt{5.7 \times 10^{-11} \times 0.1} = 2.4 \times 10^{-6}$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg[2.4 \times 10^{-6}] = 5.6$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5.6 = 8.4$$

Пример 4.

Найти pH раствора борной кислоты с мольной долей 0,0025 ($\rho_{\text{р-р}} = 1.0 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$).

Решение.

1. Пусть

$$n_{\text{р-р}} = n_1 + n_2 = 1 \text{ моль}$$

Тогда

$$x_2 = n_2 = 0.0025 \text{ моль}$$

Количество воды будет равно

$$n_1 = 1 - 0.0025 = 0.9975 \text{ моль}$$

Молярные массы

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \text{ и } M_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 62 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Найдем массу H_2O :

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \times M_{\text{H}_2\text{O}} = 0.9975 \times 18 = 17.955 \text{ г}$$

Найдем массу H_3PO_3 :

$$m_{\text{H}_3\text{PO}_3} = n_{\text{H}_3\text{PO}_3} \times M_{\text{H}_3\text{PO}_3} = 0.0025 \times 62 = 0.155 \text{ г}$$

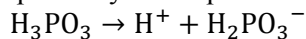
Масса раствора будет равна:

$$m_{\text{р-р}} = m_{\text{H}_3\text{PO}_3} + m_{\text{H}_2\text{O}} = 0.155 + 17.955 = 18.11 \text{ г}$$

2. Так как плотность раствора равна $\rho_{p-p} = 1.0 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, то его объем соответствует 18,11 мл, и молярная концентрация раствора равна:

$$C_M = \frac{n_{H_3BO_3}}{V_{p-p}} = \frac{0.0025}{0.01811} = 0.138 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

3. Диссоциация борной кислоты по первой ступени протекает по реакции:



константа диссоциации $K_{d1} = 7.1 \times 10^{-10}$. Вторая и третья ступени диссоциации борной кислоты не учитываются.

4. pH раствора борной кислоты

$$[H^+] = \sqrt{K_{d1} C_M} = \sqrt{7.1 \times 10^{-10} \times 0.138} = 9.9 \times 10^{-6}$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg[9.9 \times 10^{-6}] = 5$$

Ответ: pH раствора борной кислоты = 5.

Пример 5.

Найти молярную концентрацию раствора, полученную при смешивании 600 мл 2,15% раствора карбоната натрия ($\rho_{p-p1} = 1.02 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$) и 200 мл 8,82% раствора карбоната натрия ($\rho_{p-p} = 1.09 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$).

Решение:

Найдем количество вещества карбоната натрия в каждом из смешиваемых растворов соответственно:

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{\omega_1 \times \rho_1 \times V_1}{100 \times M_{Na_2CO_3}} = \frac{2.15 \times 1.02 \times 600}{100 \times 160} = 0.082 \text{ моль}$$

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{\omega_2 \times \rho_2 \times V_2}{100 \times M_{Na_2CO_3}} = \frac{8.82 \times 1.09 \times 200}{100 \times 160} = 0.12 \text{ моль}$$

Следовательно, молярная концентрация полученного раствора:

$$C_M = \frac{n_1 + n_2}{V_1 + V_2} = \frac{0.082 + 0.12}{0.6 + 0.2} = 0.25 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Пример 6.

При соединении 5,6 г железа с серой образовалось 8,8 г сульфида железа. Найти эквивалентную массу железа $\mathcal{E}_{Fe}$ и его эквивалент, если известно, что эквивалентная масса серы равна $16 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$.

Решение:

1. Найдем массу серы в сульфиде железа:

$$m_S = m_{FeS_y} - m_{Fe} = 8.8 - 5.6 = 3.2 \text{ г}$$

2. Запишем формулу закона эквивалентов применительно к железу и сере:

$$\frac{m_{Fe}}{m_S} = \frac{\mathcal{E}_{Fe}}{\mathcal{E}_S} \text{ г}$$

$$\frac{5.6}{3.2} = \frac{\mathcal{E}_{Fe}}{16 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}$$

$$\mathcal{E}_{Fe} = 28 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

3. Поскольку молярную массу металла можно вычислить по формуле:

$$M_{Me} = \mathcal{E}_{Me} \times Z_{Me}$$

где Z_{Me} – степень окисления металла,

$$Z_{Fe} = \frac{M_{Fe}}{\mathcal{E}_{Fe}} = \frac{56}{28} = 2$$

следовательно, в 1 моле железа содержится 2 эквивалента. Таким образом, эквивалент железа равен $\frac{1}{2}$ моля

Пример 7.

Относительное понижение парциального давления пара над раствором тростникового сахара ($C_{12}H_{22}O_{11}$) в воде составляет 2%. Определить осмотическое давление этого раствора при температуре 47°C . Плотность $\rho_{p-p} = 1.15 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$. Определить изменение температуры плавления и кристаллизации, если

$$K_{\text{эб}} = 0.52 \frac{\text{К}\cdot\text{кг}}{\text{моль}}, K_{\text{кр}} = 1.86 \frac{\text{К}\cdot\text{кг}}{\text{моль}}, \Delta_{\text{кип}} H_{H_2O} = 40 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, \Delta_{\text{пл}} H_{H_2O} = 6 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, V_1^0 = 18.16 \text{ мл.}$$

Решение.

Из закона Рауля $p_1 = p_1^0 x_1 = p_1^0 (1 - x_2)$ и $\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{\Delta p_1}{p_1^0} = x_2$ при $n_2^0 \ll n_1^0$ (где p_1 – давление насыщенного пара растворителя над раствором; p_1^0 – давление насыщенного пара над индивидуальным растворителем, x_1, x_2 – мольные доли растворителя и растворенного вещества в растворе) следует, что мольная доля сахара в растворе составляет 0.02. По формуле $\Delta_{\text{кип}} T = T_{\text{кип}} - T_{\text{кип}}^0 = K_{\text{эб}} C_m$ определим повышение температуры кипения раствора:

$$\Delta_{\text{кип}} T = \frac{R(T_{\text{кип}}^0)^2}{\Delta_{\text{кип}} H^0} x_2 = \frac{8.134 \times 373^2}{40.02 \times 10^3} \times 0.02 = 0.58^\circ\text{K}$$

По формуле $\Delta_{\text{кр}} T = T_{\text{кр}}^0 - T_{\text{кр}} = K_{\text{кр}} C_m$ определим понижение температуры замерзания раствора:

$$\Delta_{\text{кр}} T = \frac{R(T_{\text{пл}}^0)^2}{\Delta_{\text{пл}} H_1^0} x_2 = \frac{8.134 \times 273^2}{6 \times 10^3} \times 0.02 = 2.06^\circ\text{K}$$

Вычислим осмотическое давление по формул $\pi = C_m RT 10^3 e$:

$$\pi = \frac{RT}{V_1^0} x_2 = \frac{8.314 \times 320}{18.16 \times 10^{-6}} \times 0.02 = 2929 \text{ кПа} = 2,93 \text{ МПа}$$

Пример 8.

Соединение состоит из калия, серы и кислорода, причём содержание калия $\omega_K = 35.2\%$, а серы $\omega_S = 28.8\%$. Найти формулу вещества.

Решение:

В соответствии с определением понятия «моль», соотношение числа атомов различных элементов в соединении равно соотношению количества молей этих элементов. Найдём данное соотношение. Пусть всего имеется $m_B = 100 \text{ г}$ вещества; тогда

$$m_K = \frac{\omega_K m_B}{100} = \frac{35.2 \times 100}{100} = 35.2 \text{ г}$$

$$m_S = \frac{\omega_S m_B}{100} = \frac{28.8 \times 100}{100} = 28.8 \text{ г}$$

По разности найдём массу кислорода:

$$m_O = m_B - m_K - m_S = 100 - 35.2 - 28.8 = 36.0 \text{ г}$$

Далее рассчитаем количество молей данных элементов:

$$n_K = \frac{m_K}{M_K} = \frac{35.2}{39.1} = 0.90 \text{ моль}$$

$$n_S = \frac{m_S}{M_S} = \frac{28.8}{32.1} = 0.90 \text{ моль}$$

$$n_O = \frac{m_O}{M_O} = \frac{36.0}{16.0} = 2.25 \text{ моль}$$

Составляем соотношение,

$$\frac{n_K}{0.90} \div \frac{n_S}{0.90} \div \frac{n_O}{2.25}$$

Чтобы перевести данное соотношение в целые числа, разделим каждое из этих чисел на минимальное из них, то есть на 0,90.

$$\frac{n_K}{1} \div \frac{n_S}{1} \div \frac{n_O}{2.5}$$

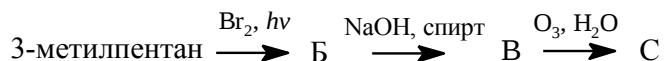
Чтобы избавиться от дробного числа 2,5, умножим все рассчитанные коэффициенты на 2. Окончательно получим:

$$\frac{n_K}{2} \div \frac{n_S}{2} \div \frac{n_O}{5}$$

Следовательно, формула соединения $-K_2S_2O_5$

Пример 9.

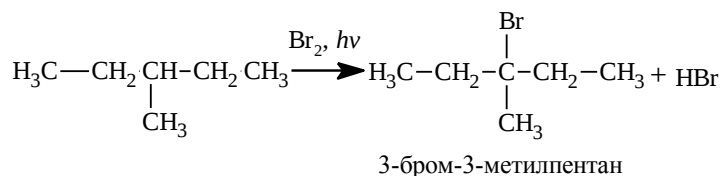
Заполните следующую схему превращений:



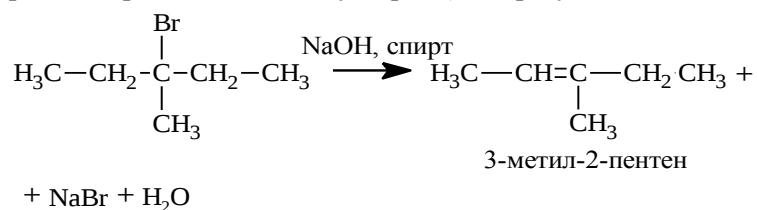
Назовите все промежуточные и конечные продукты.

Решение

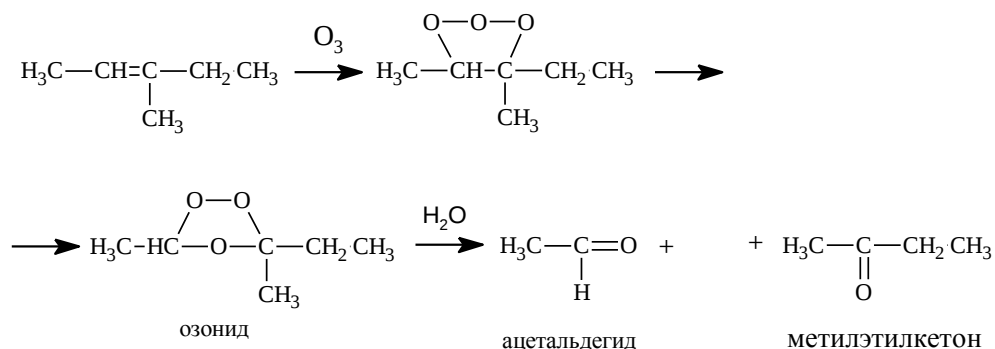
При бромировании 3-метилпентана легче будет замещаться водород у третичного атома углерода:



Под действием спиртового раствора щелочи отщепляется HBr (по правилу Зайцева водород отщепляется от менее гидрогенизированного атома углерода) и образуется этиленовый углеводород.

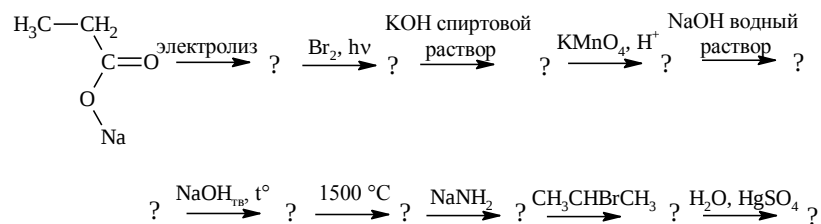


При озонировании этиленового углеводорода в начале образуется мольозонид, который превращается в озонид, гидролиз последнего даёт карбонильные соединения.

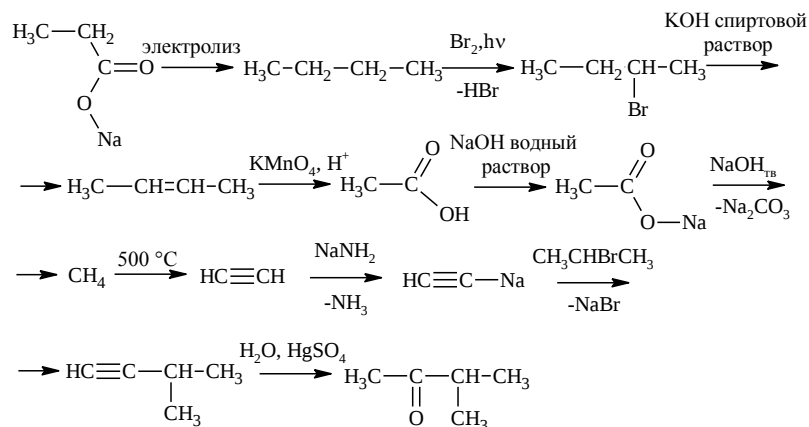


Пример 10.

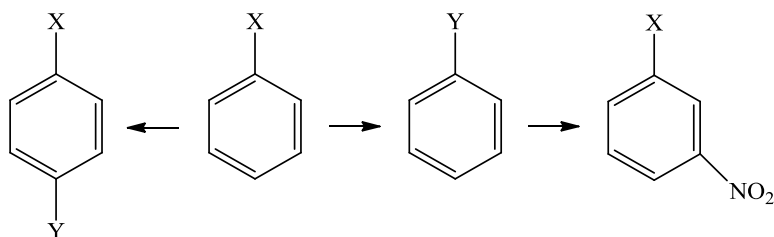
Осуществите следующие превращения:



Решение

**Пример 11.**

Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

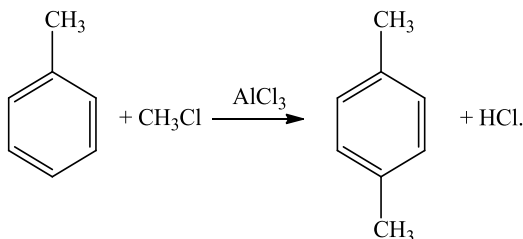


Определите функциональные группы X и Y. Укажите условия протекания всех реакций.

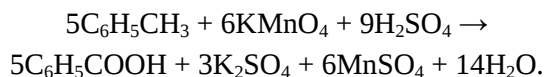
Решение

Из схемы видно, что группа X – ориентант первого рода, а Y – второго рода, причем X может быть превращена в Y. Если внимательно изучить очень небольшой список ориентантов первого и второго рода, то можно найти единственную пару заместителей, удовлетворяющих этим условиям: X – CH₃, Y – COOH.

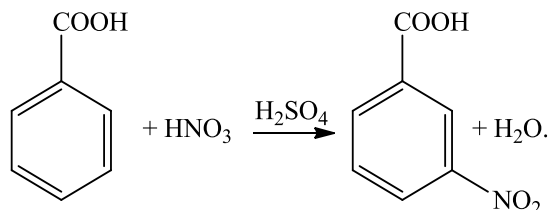
Толуол может быть превращен в *пара*-ксилол по реакции Фриделя – Крафтса действием хлорметана в присутствии катализатора AlCl₃:



Метильная группа CH₃ может быть превращена в карбоксильную COOH под действием кислого раствора перманганата калия:



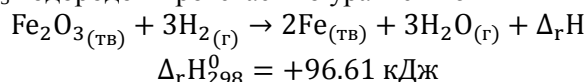
3-нитробензойная кислота образуется из бензойной кислоты под действием нитрующей смеси:



X – CH₃, Y – COOH.

Пример 12.

Восстановление Fe₂O₃ водородом протекает по уравнению



Возможна ли эта реакция в стандартных условиях? При какой температуре начинается восстановление Fe₂O₃?

Решение

Вычисляем $\Delta_r G_{298}^0$ реакции по уравнению

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0$$

На основании абсолютных стандартных энтропий веществ (Приложение, табл. 1) находим изменение энтропии реакции в стандартных условиях:

$$\Delta_r S_{298}^0 = 3\Delta_f S_{298}^0(\text{H}_2\text{O})_{(\text{Г})} + 2\Delta_f S_{298}^0(\text{Fe})_{(\text{ТВ})} - \Delta_f S_{298}^0(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{(\text{ТВ})} - 3\Delta_f S_{298}^0(\text{H}_2)_{(\text{Г})}$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = 3 \times 188.72 + 2 \times 27.15 - 87.45 - 3 \times 130.52 = 141.45 \frac{\text{Дж}}{\text{моль К}} = 0.141 \frac{\text{кДж}}{\text{моль К}}$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = 96.61 - 298 \times 0.141 = 54.59 \text{ кДж}$$

Ввиду того, что $\Delta_r G_{298}^0 > 0$ реакция невозможна в стандартных условиях. В этих условиях возможна обратная реакция – коррозия железа.

Найдем температуру, при которой $\Delta_r G_{298}^0 = 0$ В таком случае $\Delta_r H_{298}^0 = T \Delta_r S_{298}^0$

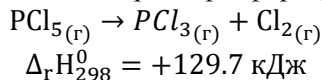
Откуда:

$$T = \frac{\Delta_r H_{298}^0}{\Delta_r S_{298}^0} = \frac{96.61}{0.141} = 685.2 \text{ К} = 412^\circ\text{C}$$

Следовательно, при температуре 412°C начнется реакция восстановления Fe₂O₃. Иногда эту температуру называют температурой начала реакции.

Пример 13.

Эндотермическая реакция разложения хлорида фосфора (V) протекает по уравнению



Как нужно изменить: температуру, давление и концентрацию, чтобы сместить равновесие в сторону прямой реакции?

Решение

1. Ввиду того, что реакция эндотермическая $\Delta_r H_{298}^0 > 0$, то для смещения равновесия в сторону прямой реакции нужно повысить температуру;
2. Так как в данной системе разложение PCl₅ ведет к увеличению объема (из одной молекулы газа образуется две газообразные молекулы), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции нужно уменьшить давление;
3. Смещение равновесия в указанном направлении можно достигнуть как увеличением концентрации PCl₅, так и уменьшением концентрации PCl₃ или Cl₂.

Пример 14.

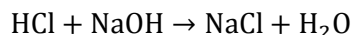
При взаимодействии 40 мл 2 М раствора HCl с таким же количеством 2 М раствора NaOH температура реакционной смеси увеличилась на 13,7 К. Вычислите тепловой эффект реакции, если удельная теплоемкость воды равна 4,18 Дж/(г·К).

Решение

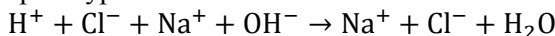
$$\Delta T = 13.7^\circ\text{K}; \quad V_{\text{HCl}} = V_{\text{NaOH}} = 40 \text{ мл} = 0,04 \text{ л}; \quad C_{M_{\text{HCl}}} = C_{M_{\text{NaOH}}} = 2 \text{ М}; \quad \Delta C_{P_{\text{H}_2\text{O}}} = 4.18 \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{К}};$$

$$\Delta_f H_{298}^0_{\text{H}_2\text{O}} = -285.83 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; \quad \Delta_f H_{298}^0_{\text{OH}^-} = -229.94 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Уравнение реакции имеет вид:



Полное ионно-молекулярное уравнение:



Краткое ионно-молекулярное уравнение:



Из молекулярного уравнения реакции следует, что исходные вещества и продукты реакции взаимодействуют в одинаковых эквивалентных отношениях.

1. Рассчитаем количество вещества HCl и NaOH.

$$n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}} = C_{M_{\text{HCl}}} V_{\text{р-р}} = 2 \times 0.04 = 0,08 \text{ моль};$$

2. Находим стандартный тепловой эффект реакции нейтрализации в виде изменения энтальпии по известным теплотам образования по формуле:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta_f H_{298}^0_{\text{OH}^-} = -285.83 - (-229.94) = -55.9 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta_r H_{298}^0 \text{ любой реакции нейтрализации равен } -55.9 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

3. Рассчитаем $\Delta_r H_{298}^0$ (х. р.) при количестве вещества $n_{\text{в.в.}} = 0.08$ моль, получим:

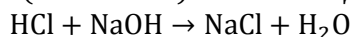
$$\Delta_r H_{298}^0 (\text{х. р.}) = \Delta_r H_{298}^0 n_{\text{в.в.}} = -55.9 \times 0,08 = -4.472 \text{ кДж} = -4472 \text{ Дж}$$

4. Вычислим тепловой эффект реакции нейтрализации гидроксида натрия соляной кислотой при $\Delta T = 13.7^\circ\text{K}$, по формуле:

$$\Delta_r H_{\Delta T}^0 = \Delta_r H_{298}^0 (\text{х. р.}) + \Delta C_{P_{\text{H}_2\text{O}}} \Delta T$$

где $\Delta_r H_{\Delta T}^0$ - тепловой эффект реакции при изменении температуры; $\Delta_r H_{298}^0$ (х. р.) - тепловой эффект реакции при стандартных условиях; $\Delta C_{P_{\text{H}_2\text{O}}}$ - изменение удельной теплоемкости веществ в реакции; ΔT - изменение температуры реакции.

$$\Delta_r H_{\Delta T}^0 = -4472 + (4.18 \times 13.7) = -4414.7 \text{ Дж} = -4.415 \text{ кДж}$$

**Пример 15.**

Выразить концентрации раствора серной кислоты 15% H_2SO_4 $\rho_{\text{р-р}} = 1.10 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$. Через молярность, нормальность, моляльность.

Решение

Пусть масса раствора равна $m_{\text{р-р}} = 1000 \text{ г}$, тогда

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = m_{\text{р-р}} \times \frac{\omega}{100} = 1000 \times \frac{15}{100} = 150 \text{ г}$$

Молярная масса серной кислоты

$$M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Найдем массу растворителя

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{р-р}} - m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1000 - 150 = 850 \text{ г}$$

Выразим моляльную концентрацию

$$C_m = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{150}{98 \times 0.85} = 1.8 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$$

Найдем объем раствора

$$V_{\text{р-р}} = \frac{m_{\text{р-р}}}{\rho_{\text{р-р}}} = \frac{1000}{1.1} = 909,1 \text{ мл} = 0,909 \text{ л}$$

Выразим молярную концентрацию

$$C_M = \frac{m_{H_2SO_4}}{M_{H_2SO_4} \times V_{p-p}} = \frac{150}{98 \times 0.909} = 1.68 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Выразим нормальную концентрацию

$$C_N = ZC_M = 2 \times 1.68 = 3.36 \frac{\text{экв}}{\text{л}}$$

Пример 16.

Составьте схему гальванического элемента, в котором электродами являются кадмиевая и цинковая пластинки, опущенные в соответствующие растворы электролитов с концентрацией $ZnSO_4$ – 0,01 моль/л и $CdSO_4$ – 1 моль/л. Напишите электронные уравнения электродных процессов и суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции. Вычислите ЭДС гальванического элемента. $T=298 \text{ K}$

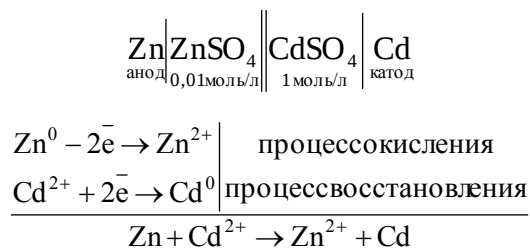
Решение:

$$E^0_{Cd^{2+}/Cd} = -0,403 \text{ В}$$

$$E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763 \text{ В}$$

Так как стандартный потенциал цинка меньше стандартного потенциала кадмия, цинк окисляется и в гальваническом элементе цинковая пластина является анодом, а ионы кадмия из раствора восстанавливаются, следовательно, кадмиевая пластина является катодом.

Схема гальванического элемента записывается следующим образом:



Э.Д.С. гальванического элемента

$$\Delta E = E_{Zn^{2+}/Zn} - E_{Cd^{2+}/Cd}$$

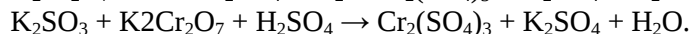
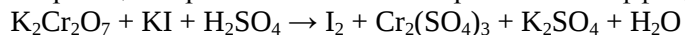
$$E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = -0,822 \text{ В}$$

$$E_{Cd^{2+}/Cd} = -0,403 + \frac{0,059}{2} \lg 1 = -0,403 \text{ В}$$

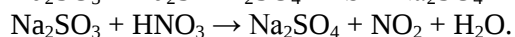
$$\Delta E = -0,403 + 0,822 = 0,419 \text{ В}$$

Задачи для самостоятельной работы

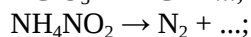
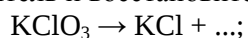
1. Зная степени окисления хрома, иода и серы в соединениях $K_2Cr_2O_7$, KI и H_2SO_3 , определите, какое из них, за счет атомов этих элементов, является окислителем, какое восстановителем и какое проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему? Напишите электронные уравнения реакции и расставьте стехиометрические коэффициенты:



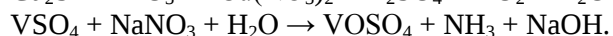
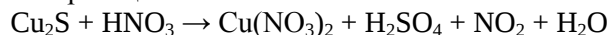
2. Почему сернистая кислота способна проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Напишите электронные уравнения реакции и расставьте стехиометрические коэффициенты:



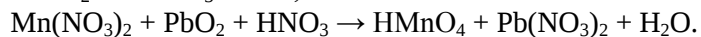
3. Какие реакции называют реакциями внутримолекулярного окисления-восстановления? Напишите электронные уравнения реакций и расставьте стехиометрические коэффициенты, обозначив окислитель и восстановитель в каждой из них:



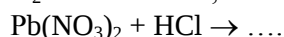
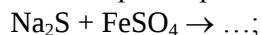
4. Какие из ионов металлов могут проявлять восстановительные свойства: Sn^{4+} , V^{2+} , Mn^{4+} , In^{3+} ? Почему? На основании электронных уравнений расставьте стехиометрические коэффициенты в уравнениях реакций:



5. Какие из ионов: SO_3^{2-} , NH_4^+ , Cl^- , ClO_2^- , NO_3^- , за счет атомов S, N и Cl, могут проявлять окислительные свойства? Почему? На основании электронных уравнений расставьте стехиометрические коэффициенты в уравнениях реакций:



6. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные (полное и краткое) уравнения реакций, протекающих в растворах при взаимодействии следующих веществ:



7. На нейтрализацию 100 мл раствора фосфорной кислоты плотностью $1,01 \text{ г/см}^3$ израсходовано 61,2 г 1 н. раствора гидроксида натрия плотностью $1,04 \text{ г/см}^3$. Определить процентную концентрацию фосфорной кислоты.

8. К 5 г цинка прибавили 100 мл 10,2-процентной соляной кислоты (плотность раствора $1,05 \text{ г/см}^3$). Какое вещество и в каком количестве осталось в избытке? Вычислить объем водорода, выделившегося при 20°C и 750 мм рт. ст.

9. Определите простейшую формулу вещества, если массовые доли составляющих его элементов равны: кислорода 56,47%, азота 16,47% и натрия 27,06%. Какой объем газа выделится при нагревании этого вещества массой 340 г? Объем рассчитайте при нормальных условиях.

10. Какая из двух солей при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу: $FeCl_2$ или $FeCl_3$, $MgCl_2$ или $ZnCl_2$, $NaCN$ или CH_3COONa ? Почему? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей?

11. Какой процентной концентрации получится соляная кислота, если к 100 мл раствора HCl (концентрация 36 %, плотность $1,179 \text{ г/см}^3$) прибавить 200 мл воды?

12. Вычислить константу гидролиза ортофосфата калия. Каков pH в 2,4 М растворе Na_3PO_4 ? Определить степень гидролиза.

13. Сколько и какого вещества останется в избытке, если к 150 мл 0,4 н. раствора соляной кислоты прибавить 250 мл 0,2 н. раствора гидроксида натрия?

14. Вычислить pH следующих растворов слабых электролитов: а) 0,02 М NH_4OH ; б) 0,1 М HCN ; в) 0,05 н. HSO_3H ; г) 0,01 М CH_3COOH .

15. В лаборатории имеется 20 кг 12-процентного раствора поташа K_2CO_3 . Сколько килограммов технического поташа, содержащего 8 % посторонних примесей, надо взять для повышения концентрации имеющегося раствора до 20 %?

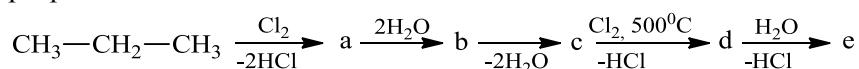
16. Имеется раствор уксусной кислоты с массовой долей, равной 18 %, и плотностью 1,024 г/см³. Определите какова молярность, нормальность и моляльность данного раствора?

17. Сколько грамм раствора HNO_3 с массовой долей 32% следует добавить к раствору этого же вещества массой 600 грамм с массовой долей 80% для того, чтобы получить раствор с массовой долей, равной 64%?

18. Какие продукты образуются при электролизе водных растворов следующих солей с инертными электродами а) $AgNO_3$; б) $ZnSO_4$?

19. Вещество состава $C_{10}H_{18}$ не дает осадка при взаимодействии с аммиачным раствором оксида серебра и хлорида одновалентной меди. При частичном гидрировании на неактивном платиновом катализаторе из него получается продукт $C_{10}H_{20}$, который при озонлизе дает метилэтилуксусный альдегид. Определите строение углеводорода, дайте ему название. Напишите все реакции.

20. Предложите формулы веществ и уравнения химических реакций в представленной ниже схеме превращений:



21. Напишите схемы реакций ступенчатого гидрирования углеводородов: а) 3-метил-1-бутина; б) 2,5-диметил-3-гексина. Назовите образующиеся углеводороды.

22. При проведении озонирования вещества 1 установлено, что оно состоит из соединений 2 и 3. Соединение 2 выделили экспериментальным путем, подвергли окислению и установили, что это этановая кислота. Исследование соединения 3 показало, что при окислении оно образует этановую кислоту и кислоту с молекулярной массой 102 и является кетоном, не содержащим фрагмент CH_3CO . Определите формулы веществ.

23. Укажите, как с помощью трехстадийного синтеза можно получить 2-бром-4-нитробензойную кислоту по следующей схеме:



Напишите уравнения реакций, назовите промежуточные соединения.

24. Перед экспериментатором поставлена задача установить строение вещества А с молекулярной формулой $C_{10}H_{10}O_2$. Экспериментатор провел испытания этого соединения аммиачным раствором оксида серебра и установил, что вещество продемонстрировало положительную пробу с этим реактивом. При попытке восстановить соединение он обнаружил, что оно восстановилось до углеводорода $C_{10}H_{14}$. Полученный углеводород экспериментатор сначала пробромировал в присутствии кислоты Льюиса и получил только одно монобромпроизводное, а затем окислил в жестких условиях и получил паракарбоксибензойную кислоту. Установите строение вещества А. Ответ иллюстрируйте химическими уравнениями.

25. Определите строение алкена, при озонировании которого с последующим восстановлением озонида (Zn пыль в уксусной кислоте) образуется смесь 2-бутанона и 2-метилпропаналя. Напишите соответствующие уравнения реакций. Для Z-изомера данного алкена напишите уравнения реакций:

а) с Br_2 в CCl_4 ;

б) с водным раствором $KMnO_4$ в нейтральной среде при охлаждении.

26. Напишите структурные формулы углеводородов: а) 3,4-диметил-3-гексена; б) 2-метил-3-этил-2-пентена; в) 2,5-диметил-3-гексена; г) 2,5-диметил-2-гексена; д) 2,3-диметил-1-пентена. Укажите углеводороды, для которых возможна геометрическая изомерия. Напишите формулы соответствующих геометрических изомеров и назовите их. Укажите, чем различается строение таких изомеров. Объясните, почему для некоторых из приведенных соединений геометрическая изомерия невозможна.

27. Напишите схемы реакций и укажите условия гидрирования следующих углеводородов: а) 2-метил-2-пентена; б) 2,4-диметил-2-пентена; в) 2,4-диметил-3-гексена. Назовите образующиеся углеводороды.

28. Заводское производство фенилацетилена предполагает использование в качестве сырья бензола и этилена. Предложите химическое решение получения этого соединения.