

**Муниципальный этап всероссийской олимпиады школьников по химии**  
**2020/2021 учебный год**  
**11 класс**  
**240 минут**

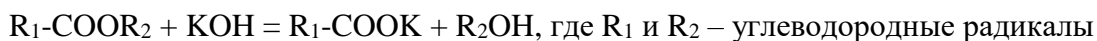
**Задача 11 -1. (6 баллов)**

Число омыления – это количество миллиграмм гидроксида калия, требуемое для омыления 1 г сложных эфиров и нейтрализации полученных жирных кислот. Оно широко используется для оценки качества природных и синтетических продуктов, содержащих в своем составе жиры, масла и воски.

Число омыления для мирицилпальмитата – основного компонента пчелиного воска – составляет 81,2 мг. Установите брутто-формулу данного сложного эфира, если известно, что при его омылении гидроксидом калия получаются предельный одноатомный спирт и соль предельной одноосновной карбоновой кислоты, содержание углерода в которой составляет 65,3%.

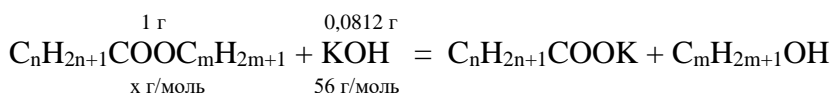
**Решение 11-1**

Реакция омыления сложных эфиров раствором щелочи (KOH) в общем виде выглядит следующим образом:



Поскольку по условию задачи сказано, что при омылении мирицилпальмитата образуются предельный спирт и соль предельной одноатомной кислоты, то  $R_1$  и  $R_2$  соответствуют общей формуле  $C_nH_{2n+1}$ . Таким образом, брутто-формулу мирицилпальмитата можно выразить в следующем виде:  $C_nH_{2n+1}COOC_mH_{2m+1}$ , а формулы спирта и соли кислоты, из которых он образован, соответственно, как:  $C_nH_{2n+1}COOK$  и  $C_mH_{2m+1}OH$ .

Молярную массу мирицилпальмитата можно определить с помощью числа омыления (81 мг = 0,0812 г):



$$x = 56 \text{ г/моль} * 1 \text{ г}/0,0812 \text{ г} = 689,655 \text{ г/моль} \approx 690 \text{ г/моль}$$

С другой стороны, согласно брутто-формуле,  $M$  (мирицилпальмитата) =  $12n + 2n + 1 + 12 + 16*2 + 12m + 2m + 1 = 14n + 14m + 46$ . Отсюда:

$$14n + 14m = 690 - 46 = 644 \rightarrow n + m = 644/14 = 46$$

Из условия задачи известно, что содержание углерода в калиевой соли карбоновой кислоты составляет 65,3%. Молярную массу соли можно определить по следующей формуле:  $12n + 2n + 1 + 12 + 16*2 + 39 = 14n + 84$ . В таком случае:

$$12(n+1) / (14n + 84) = 0,653 \rightarrow 12n + 12 = 9,124n + 54,852 \rightarrow 2,858n = 42,852 \rightarrow n = 15$$

$$\text{Тогда } m = 46 - n = 31$$

Таким образом, формула соли (пальмитата калия) –  $C_{15}H_{31}COOK$ , формула мирицилового спирта –  $C_{31}H_{63}OH$ , а формула мирицилпальмитата –  $C_{15}H_{31}COOC_{31}H_{63}$ .

**Баллы:**

- 1 балл за уравнение реакции омыления мирицилпальмитата гидроксидом калия
- 2 балла за определение молярной массы мирицилпальмитата через число омыления
- 3 балла - за установление формул мирицилпальмитата, мирицилового спирта и пальмитиновой кислоты (пальмитата калия) (по 1 баллу за каждую формулу).

**Задача 11 -2. (12 баллов)**

Как говорится, «красота – это страшная сила». В 1775 году шведский химик-фармацевт Карл Вильгельм Шееле получил соединение красивого зеленого цвета, которое позднее стали называть «зеленью Шееле». Полученный им пигмент быстро стал популярен в среде художников и модельеров, которые использовали его для обработки тканей. К концу 19-го века «зелень Шееле» практически полностью вытеснила известные ранее пигменты зеленого цвета. К сожалению, за такую красоту многим пришлось расплачиваться собственной жизнью из-за высокой токсичности такого соединения, поэтому в настоящее время оно запрещено к применению во всех странах мира.

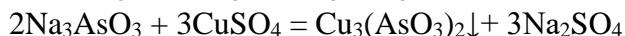
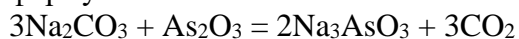
Чтобы получить «зелень Шееле», к раствору натриевой соды, нагретому до 90°C, прибавляют оксид трехвалентного мышьяка, в результате чего получается новая соль. К свежеполученному раствору этой соли добавляют раствор медного купороса, в результате чего выпадает практически нерастворимый в воде зеленый осадок. После его фильтрации осадок высушивают при 43°C, а затем нагревают до 50-60°C, чтобы усилить его окраску. Цвет «зелени Шееле» варьируется в зависимости от соотношения меди и мышьяка, поскольку она представляет собой смесь из нескольких соединений, элементный состав которых приведен в таблице ниже.

Соединение	$\omega(\text{Cu}), \%$	$\omega(\text{As}), \%$	$\omega(\text{O}), \%$	$\omega(\text{H}), \%$
1	22,91	54,02	23,07	-
2	37,28	43,95	18,77	-
3	33,90	39,96	25,60	0,54
4	40,35	31,71	27,09	0,85

- 1) Напишите уравнения реакций, приводящих к получению «зелени Шееле» (для любого из четырех соединений).
- 2) Предположите состав четырех соединений, входящих в состав «зелени Шееле».
- 3) Предположите, почему окраска пигмента усиливается при его высушивании и последующем нагревании.
- 4) Одним из недостатков «зелени Шееле» является то, что со временем она чернеет на воздухе. Предположите причину такого поведения этого пигмента.

**Решение 11 -2. (12 баллов)**

1) При взаимодействии оксида мышьяка (III) с карбонатом натрия (натриевой содой) образуется соль мышьяковистой кислоты – арсенит натрия ( $\text{NaAsO}_2$  или  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ ). При взаимодействии арсенита натрия с сульфатом меди (II) (медным купоросом) в осадок выпадает арсенит меди (II), который может иметь различные формулы в зависимости от соотношения сульфата меди (II) и арсенита натрия. Ниже приведена одна из возможных формул:



2) Поскольку из формул известно, что некоторые соединения могут содержать водород, можно предположить, что такие арсениты либо являются кристаллогидратами и содержат молекулы кристаллизационной воды, либо являются кислыми солями (гидроарсенит). В таком случае, общая формула арсенита меди (II) –  $\text{Cu}_a\text{As}_b\text{O}_c\text{H}_d$ . Соотношение  $a:b:c:d = n(\text{Cu}):n(\text{As}):n(\text{O}):n(\text{H})$ . Пусть масса арсенита составляет 100 г. Тогда по значениям массовой доли можно вычислить массы и количества элементов в составе арсенита меди (II):

Соединение	$m(\text{Cu}), \text{г}$	$m(\text{As}), \text{г}$	$m(\text{O}), \text{г}$	$m(\text{H}), \text{г}$
1	22,91	54,02	23,07	-
2	37,28	43,95	18,77	-

3	33,90	39,96	25,60	0,54
4	40,35	31,71	27,09	0,85

Соединение	n(Cu), моль	n(As), моль	n(O), моль	n(H), моль
1	0,36	0,72	1,44	-
2	0,58	0,59	1,17	-
3	0,53	0,53	1,60	0,54
4	0,63	0,42	1,69	0,85

Для нормировки полученных значений и нахождения значений a, b, c и d разделим полученные количества элементов на наименьшее количество моль (n(Cu) в случае соединений 1-3, n(As) в случае соединения 4):

Соединение	a	b	c	d
1	1	2	4	-
2	1	1	2	-
3	1	1	3	1
4	1,5	1,0	4,0	2,0

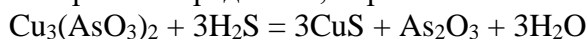
Из таблицы видно, что в случае соединения 4 можно умножить полученные значения на 2, чтобы получить следующее соотношение a:b:c:d = 3 : 2 : 8 : 4.

В таком случае брутто-формулы соединений 1-5:

1.  $\text{CuAs}_2\text{O}_4 = \text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$  – метаарсенит меди (II)
2.  $\text{CuAsO}_2$  – метаарсенит меди (I)
3.  $\text{CuAsO}_3\text{H} = \text{CuHAsO}_3$  – гидроарсенит меди (II)
4.  $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_8\text{H}_4 = \text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – двухводный ортоарсенит меди (II)

3) Окраска пигмента усиливается при высушивании и нагревании, т.к. происходит испарение воды и ее удаление из координационной сферы меди (II), в результате чего окраска соединения становится более насыщенной.

4) Одним из наиболее устойчивых соединений меди (II) является ее сульфид черного цвета. Если в воздухе присутствует даже незначительное количество сероводорода, то арсенит меди реагирует с ним с образованием сульфида меди (II), что и обуславливает почернение предметов, окрашенных «зеленью Шееле»:



#### Баллы:

2 балла – за уравнения реакций, приводящих к получению арсенита меди (II) (по 1 баллу за каждую реакцию)

8 баллов – за расчет возможных формул арсенита меди (II) (по 2 балла за каждую формулу)

1 балл – за объяснение причины насыщения окраски при высушивании и нагревании «зелени Шееле»

1 балл – за объяснение причины почернения «зелени Шееле»

#### Задание 11-3 (10 баллов)

В замкнутый сосуд внесли 200 мл ацетона (плотностью 0,78 кг/м<sup>3</sup>) и нагрели до 510 °С.

При этой температуре происходит разложение ацетона, описываемое следующей реакцией первого порядка:



С помощью калориметра определили, что за 100 секунд поглотилось 11,15 кДж тепла. Стандартные энтальпии образования веществ приведены в таблице:

Вещество	$\Delta H_f^0$ , кДж/моль
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	-235,6
$\text{C}_2\text{H}_4$	40,7
$\text{CO}$	110,8

Определите тепловой эффект реакции разложения ацетона (в кДж/моль). Какая часть ацетона разложилась за 10 минут? Рассчитайте период полураспада и константу скорости реакции разложения ацетона. Сколько теплоты поглотится за 1 час?

**Решение 11-3 (10 баллов)**

Тепловой эффект реакции (Q) равен по величине и противоположен по знаку энтальпии реакции, которую можно вычислить по следствию из закону Гесса:

$$\Delta H_r = \Delta H_f^0(\text{C}_2\text{H}_4) + \Delta H_f^0(\text{CO}) - \Delta H_f^0(\text{CH}_3\text{COCH}_3)$$

$$\Delta H_r = 40,7 \text{ кДж/моль} + (-110,8) \text{ кДж/моль} - (-235,6 \text{ кДж/моль}) = 165,5 \text{ кДж/моль}$$

$$Q = -\Delta H_r = -165,5 \text{ кДж/моль}$$

Из условия известно, что за 100 секунд реакционная смесь поглощает 11,15 кДж тепла.

Следовательно, за 10 минут (600 секунд) реакционная смесь поглотит в шесть раз больше тепла, т.е. 66,90 кДж. При разложении одного моля ацетона поглощается 165,5 кДж тепла.

В этом случае количество моль ацетона, подвергающееся разложению за 10 минут, согласно пропорции, составляет:

$$n(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = 66,90 \text{ кДж} / 165,5 \text{ кДж/моль} = 0,40 \text{ моль}$$

$$\text{Исходное количество ацетона составляет: } n_0(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = m(\text{CH}_3\text{COCH}_3)/M(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = \rho(\text{CH}_3\text{COCH}_3) \cdot V(\text{CH}_3\text{COCH}_3)/M(\text{CH}_3\text{COCH}_3)$$

$$n_0(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = 0,78 \text{ г/мл} \cdot 200 \text{ мл} / 58 \text{ г/моль} = 2,69 \text{ моль}$$

В таком случае за 10 минут разложится  $0,40 / 2,69 \cdot 100\%$ , т.е. примерно 15% исходного ацетона.

Поскольку известно, что данная реакция является, реакцией первого порядка, то ее кинетика описывается следующим уравнением:

$$v = k \cdot c, \text{ или } -dc/dt = k \cdot c \rightarrow -(1/c)dc = k dt \rightarrow -\int_{c_0}^c \left(\frac{1}{c}\right) dc = k \int_0^t dt \rightarrow -(\ln(c) - \ln(c_0)) = k \cdot t \rightarrow$$

$$\ln(c_0/c) = k \cdot t \rightarrow k = \ln(c_0/c)/t$$

Через 10 минут после начала реакции разлагается 15% вещества, следовательно,  $c = c_0 \cdot (100-15)/100 = 0,85 c_0$

Константа скорости реакции равна:

$$k = \ln(c_0/0,85c_0)/(10 \text{ мин}) = \ln(1,17)/10 \text{ мин}^{-1} = 0,16/10 \text{ мин}^{-1} = 0,016 \text{ мин}^{-1}$$

Период полураспада ( $t_{1/2}$ ) – это время, за которое половина молекул вещества подверглась разложению, т.е  $c = 1/2 c_0$ . Подставим это значение в полученное уравнение:

$$\ln(c_0/1/2c_0) = k \cdot t_{1/2} \rightarrow t_{1/2} = \ln 2 / k = 0,69/0,016 \text{ мин}^{-1} = 43,3 \text{ мин.} = 43 \text{ минуты } 20 \text{ секунд}$$

Из кинетического уравнения реакции следует:

$$\ln(c_0) - \ln(c) = k \cdot t \rightarrow \ln(c) = \ln(c_0) - k \cdot t$$

$c_0 = n_0/V(\text{сосуда}) \rightarrow$  поскольку  $V(\text{сосуда})$  в ходе реакции не менялся, то вместо концентраций можно учитывать непосредственно количества вещества:

$$\ln(n) = \ln(n_0) - k \cdot t$$

Исходное количество ацетона составляет 2,69 моль. Тогда через 1 час количество ацетона будет равно:

$$\ln(n) = \ln(2,69) - 0,016 \text{ мин}^{-1} * 60 \text{ минут} = 0,99 - 0,96 = 0,03$$

$$n = e^{0,03} = 1,03 \text{ (моль)}$$

Т.о. количество разложившегося через 1 час ацетона составляет:  $n = 2,69 - 1,03 = 1,66$  моль.

При разложении 1 моль ацетона поглощается 165,5 кДж тепла, тогда при разложении 1,66 моль ацетона поглотится:  $Q = 1,66 \text{ моль} * 165,5 \text{ кДж/моль} = 274,7 \text{ кДж}$ .

**Баллы:**

1 балл – за определение теплового эффекта реакции по уравнению Гесса

1 балл – за определение количества ацетона, разложившегося за 10 минут

4 балла – за выведение формул для расчета периода полураспада и константы скорости реакции (по 2 балла за формулу)

1 балл – за расчет периода полураспада по формуле

1 балл – за расчет константы скорости реакции

2 балла – за определение количества теплоты, поглощенного за час

**Задание 11-4 (11 баллов)**

При сливании двух растворов выпал белый осадок А, который аккуратно отфильтровали и оставили высохли на воздухе. Навеску осадка А массой 2,00 г подвергли термогравиметрическому анализу. Для этого навеску поместили на чувствительные весы и изучали закономерности изменения массы навески при ее нагревании в атмосфере кислорода. В результате анализа было установлено, что при последовательном нагревании вещество А разлагается с выделением нескольких продуктов Б, В и Г. Результаты анализа приведены в таблице:

Вещество	Температура образования, °С	Масса сухого остатка, г
Б	110	1,676
В	200	1,595
Г	800	0,621

Известно, что все образующиеся вещества белого цвета и содержат элемент Х. При этом при нагревании вещества В в атмосфере кислорода оно также разлагается с выделением вещества Г и газа Д. Элементный анализ вещества Г показал, что это бинарное соединение, в котором содержание элемента Х составляет 65,22%. Аналогичный анализ исходного вещества А показал, что оно на 61,26 масс. % состоит из кислорода и содержит, помимо Х, углерод и водород.

Установите состав веществ А, Б, В, Г и Д и природу элемента Х. Напишите уравнения всех описанных реакций.

**Решение 11-4 (11 баллов)**

Из условий проведения опыта видно, что Д – это оксид элемента Х. Исходя из этого установим формулу такого оксида. Общая формула оксида –  $X_nO_m$ . Согласно условию, в 100 г такого оксида содержится 65,22 г элемента Х. Тогда масса кислорода составляет  $(100 - 65,22) = 34,78$  г. Молярную массу оксида можно установить исходя из соотношения

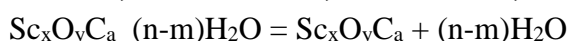
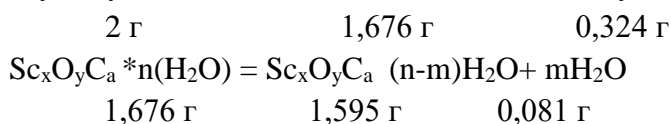
элементов в нем:  $n:m = n(X):n(O) \rightarrow n:m = 65,22/M(X) : 34,78/16 \rightarrow n:m = 30/M(X) \rightarrow M(X) = 30 * (m:n)$

Поскольку  $m$  и  $n$  – это натуральные целые числа, путем подстановки и сопоставления расчетного значения молярной массы с табличным установим природу элемента  $X$ :

$n$	$m$	$M(X)$ , г/моль
1	1	30
1	2	60
1	3	90
2	1	15
2	3	45
3	1	10
3	2	20

Как видно из таблицы, наиболее совпадение с табличным значением наблюдается для элемента скандия ( $M = 45$  г/моль). При этом формула соединения  $D$  (оксида скандия) –  $Sc_2O_3$ . Количество моль скандия не должно изменяться в ходе реакции, в таком случае –  $n(Sc)$  в оксиде скандия =  $n(Sc)$  в веществе ( $A$ ).  $n(Sc) = m(Sc)/M(Sc)$ ;  $m(Sc) = 65,22\%/100\% * 0,621$  г = 0,405 г;  $n(Sc) = 0,405$  г / 45 г/моль =  $9 * 10^{-3}$  моль. Масса кислорода в соединении  $A$  составляет:  $m(O) = 61,26\%/100\% * 2$  г = 1,225 г. Тогда количество кислорода:  $n(O) = 1,225$  г / 16 г/моль =  $7,66 * 10^{-2}$  моль. Соотношение атомов скандия к атомам кислорода в молекуле  $A$  будет равно:  $n(Sc):n(O) = 1:8,5 = 2:17$ .

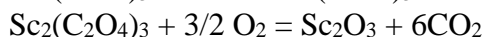
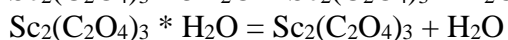
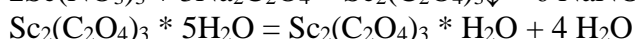
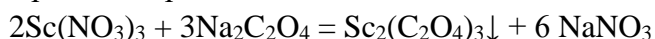
Поскольку температуры разложения по первым двум стадиям (до веществ  $B$  и  $V$ ) малы, можно предположить, что они соответствуют процессам дегидратации, причем в первом случае удаляется большее количество молекул воды, чем во втором:



Как видно из убыли массы, количество молекул испарившейся воды соотносится как 4:1 ( $0,324$  г /  $0,081$  г = 4). Таким образом, можно предположить, что в исходном соединении  $A$  5 молекул воды.

В таком случае предполагаемая формула соединения  $A$  –  $Sc_2C_aO_{12} * 5H_2O$ , соединения  $B$  –  $Sc_2C_aO_{12} * H_2O$ , соединения  $V$  –  $Sc_2C_aO_{12}$ . Из соединений углерода, отвечающих таким брутто-формулам, подходят только оксалаты (соли щавелевой кислоты  $H_2C_2O_4$ ). В этом случае формулы веществ  $A$ ,  $B$  и  $V$  примут вид:  $A$  –  $Sc_2(C_2O_4)_3 * 5H_2O$ ;  $B$  –  $Sc_2(C_2O_4)_3 * H_2O$ ;  $V$  –  $Sc_2(C_2O_4)_3$ .

Уравнения реакций:



Формулы веществ:



**Баллы:**

2 балла – за установление природы элемента  $X$

4 балла – за установление брутто-формулы соединений А, Б, В и Г  
5 баллов – за написание уравнений описанных реакций (по 1 баллу за каждую реакцию)

**Задание 11-5 (7 баллов)**

При дегидратации смеси двух алифатических одноатомных спиртов выделилось 14,4 г воды и образовались 52,8 г смеси четырех органических соединений. Установите строение полученных веществ, если принять, что дегидратации прошли количественно, а органические соединения образовались в равных мольных соотношениях. Ответ поясните уравнениями протекающих реакций и соответствующими расчетами.

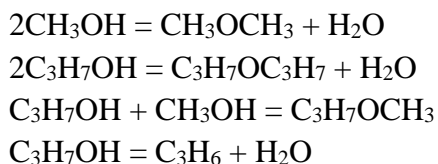
**Решение 11-4 (11 баллов)**

Дегидратация спиртов может протекать как внутримолекулярно с образованием непредельных углеводородов, так и межмолекулярно с образованием простых эфиров. Два спирта могут образовать 3 простых эфира (2 симметричных и 1 асимметричный) и 2 алкена. Поскольку образовалось только четыре соединения, можно предположить, что один из спиртов не способен к внутримолекулярной дегидратации. Таким спиртом является первый представитель ряда – метанол  $\text{CH}_3\text{OH}$ . В таком случае уравнения дегидратации будут выглядеть следующим образом:

- 1)  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 2)  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} = \text{CH}_3 - \text{O} - \text{C}_n\text{H}_{2n+1} + \text{H}_2\text{O}$
- 3)  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} + \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1} - \text{O} - \text{C}_n\text{H}_{2n+1} + \text{H}_2\text{O}$
- 4)  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} = \text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H}_2\text{O}$

В результате данных реакций образовалось 14,4 г воды (или 0,8 моль). Следовательно общая масса исходных спиртов составляет  $14,4 \text{ г} + 52,8 \text{ г} = 67,2 \text{ г}$ . Поскольку по условию задачи продукты дегидратации образовались в равных количествах, то в каждой реакции образовалось  $0,8/4 = 0,2$  моль воды. Тогда  $n(\text{CH}_3\text{OH}) = 3 \cdot n(\text{H}_2\text{O}) = 0,6$  моль, а  $n(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}) = 4 \cdot n(\text{H}_2\text{O}) = 0,8$  моль. Масса метанола в исходной смеси составляет:  $m(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,6 \text{ моль} \cdot 32 \text{ г/моль} = 19,2 \text{ г}$ . Тогда масса второго спирта равна:  $m(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}) = 67,2 \text{ г} - 19,2 \text{ г} = 48,0 \text{ г}$ . Молярную массу второго спирта можно определить как:  $M(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}) = m(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH})/n(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}) = 48,0 \text{ г} / 0,8 \text{ моль} = 60 \text{ г/моль}$ . С другой стороны,  $M(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}) = (12n + 2n+1 + 16 + 1) \text{ г/моль} = (14n + 18) \text{ г/моль}$ . Решим полученное уравнение:  $14n + 18 = 60 \rightarrow 14n = 42 \rightarrow n=3$

Следовательно, брутто-формула второго спирта –  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ . Это может быть как пропиловый, так и изопропиловый спирт. В этом случае, реакции дегидратации выглядят следующим образом:



**Баллы:**

2 балла – за определение состава спиртов (по 1 баллу за каждый спирт)

4 балла – за реакции дегидратации (по 1 баллу за каждую реакцию)

1 балл – за указание возможности изомерии углеводородного радикала  $\text{C}_3\text{H}_7$ –