

Межрегиональная олимпиада школьников
«Будущие исследователи – будущее науки» - 2023/24
Химия. Финальный тур. Время выполнения заданий – 180 минут.
11 класс

Задача 11-1

Два минерала **А** и **Б** имеют одинаковый качественный элементный состав. Цвет минерала **А** длительное время считался одним из самых редких и красивых. Он вдохновлял великих художников и иконописцев, его сияние на протяжении веков освещает своды Сикстинской капеллы Ватикана. Минерал **Б** используется как дорогой поделочный камень, пилястры и предметы декора из которого украшают залы московского Кремля.

На полное растворение измельченного **А** требуется в 1.5 раза больше водного раствора сильной минеральной кислоты, чем на растворение такого же количества вещества **Б**. При этом выделяется одинаковый объем бесцветного газа без запаха, не поддерживающего горение, и образуется водный раствор, содержащий только одно вещество. Если для растворения использовать соляную кислоту, то этим веществом является **В**. При полном электролизе 100 г 5% раствора **В** со 100% выходом по току масса катода увеличивается на 2.36 г.

1. Установите химические формулы минералов **А** и **Б**, если молярная масса **А** в 1.441 раза больше, чем **Б**. Ответ поясните соответствующими рассуждениями и расчетами. Запишите уравнения реакций растворения **А** и **Б** в соляной кислоте.
2. Запишите реакции, протекающие на платиновых электродах и в электролизере при электролизе раствора **В**. Установите формулу **В**. Ответ подтвердите расчетами.

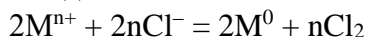
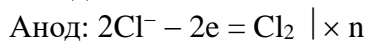
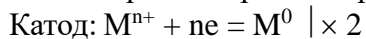
Вычислите объем выделившегося на аноде газа при 25°C и давлении 745 мм рт.ст.

В расчетах атомные массы элементов округляйте до десятых.

Решение

По описанию газа, выделяющегося при растворении **А** и **Б**, можно предположить, что это CO_2 , то есть в состав минералов входит карбонат. Тот факт, что на растворение одинаковых количеств **А** и **Б** требуется разный объем водного раствора сильной минеральной кислоты и при этом образуется только одно вещество может свидетельствовать о том, что в состав минералов входят гидроксиды. Также в состав обоих минералов входят катионы одного и того же металла. Природу металла можно найти по данным электролиза вещества **В**. Там как **В** образуется при растворении **А** и **Б** в соляной кислоте, то **В** – это хлорид некоторого металла, в общем виде его формулу можно записать MCl_n , где n – это степень окисления металла.

При электролизе протекают следующие реакции на электродах и в электролизере:



Найдем количество вещества MCl_n , подвергшееся электролизу:

$$n(\text{MCl}_n) = 100 \cdot 0.05 / (M(M) + 35.5n).$$

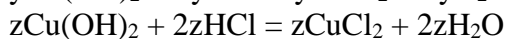
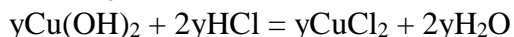
При этом на катоде выделилось такое же количество металла M массой:

$$M(M) \cdot [100 \cdot 0.05 / (M(M) + 35.5n)] \text{ или } 2.36 \text{ г:}$$

$$M(M) \cdot [100 \cdot 0.05 / (M(M) + 35.5n)] = 2.36.$$

При $n = 2$ получаем $M(M) = 63.5$ г/моль. Металл M – это **медь**.

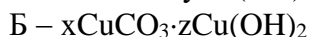
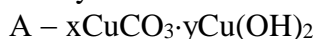
Общую формулу **А** и **Б** можно представить в виде $x\text{CuCO}_3 \cdot y\text{Cu}(\text{OH})_2$ и $x\text{CuCO}_3 \cdot z\text{Cu}(\text{OH})_2$.



$$(2x+2y) / (2x + 2z) = 1.5$$

$$2x+2y = 3x+3z$$

$$x = 2y - 3z$$



$$M(\text{CuCO}_3) = 123.5 \text{ г/моль}, M(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 97.5 \text{ г/моль}.$$

$$(123.5x+97.5y) / (123.5x+97.5z) = 1.441$$

$$123.5x+97.5y = 178x + 140.5z$$

$$54.5x = 97.5y-140.5z$$

$$54.5(2y - 3z) = 97.5y-140.5z$$

$$109y - 163.5z = 97.5y-140.5z$$

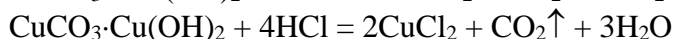
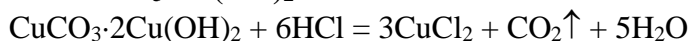
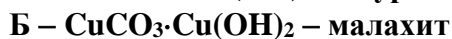
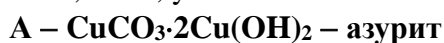
$$11.5y = 23z$$

$$y = 2z$$

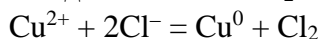
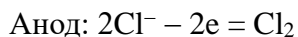
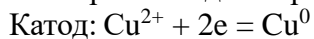
$$x = 2y - 3z = 4z - 3z = z$$

$$(123.5z+97.5 \cdot 2z) / (123.5z+97.5z) = 1.441$$

$$z = 1, x = 1, y = 2.$$



Электролиз водного раствора хлорида меди (II):

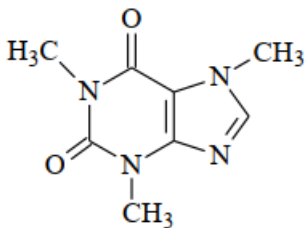


$$V(\text{Cl}_2) = nRT/P = [100 \cdot 0.05 / (63.5 + 2 \cdot 35.5)] \cdot 8.314 \cdot 298 / [(745/760) \cdot 101.3 \cdot 10^3] = 0.0009275 \text{ м}^3 \text{ или } 0.9275 \text{ л}.$$

Разбалловка:

- | | |
|-----------------------------------------------------------------|-------|
| 1. За установление веществ А и Б по 5 б. | 10 б. |
| 2. За реакции растворения А и Б в кислоте по 2 б. | 4 б. |
| 3. За установление формулы В | 4 б. |
| 4. За реакции на электродах и в электролизере (1+1+2) | 4 б. |
| 5. За расчет объема газа на аноде | 3 б. |
| Итого: | 25 б. |

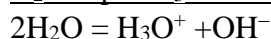
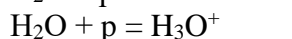
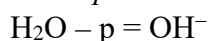
Задача 11-2



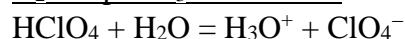
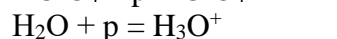
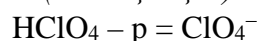
Кофеин (см. формулу) является основным тонизирующим компонентом чая и кофе. Он стимулирует психическую деятельность, повышает умственную и физическую работоспособность, двигательную активность. Однако большие дозы кофеина угнетающе действуют на организм человека, поэтому очень важно определять его содержание в продуктах. В классической аналитической химии для определения кофеина используют кислотно-основное титрование.

Кислотно-основное титрование кофеина проводится в неводной среде, поскольку в воде кофеин проявляет слабые основные свойства и не титруется кислотой. Использование ледяной (концентрированной) уксусной кислоты в качестве растворителя (вместо воды) позволяет усилить основные свойства кофеина и титровать его раствором хлорной кислоты в уксусной кислоте. Уравнение реакции, которая протекает при титровании, можно записать в рамках протолитической теории. Эта теория в отличие от теории Аррениуса рассматривает ион водорода H^+ (протон p) как частицу, не способную к самостоятельному существованию в растворе. Все кислотно-основные реакции в рамках этой теории сопровождаются переносом p от одной молекулы (иона) к другой. Для того, чтобы кислотно-основная реакция прошла, необходимо, чтобы одна молекула (или ион) отдала p , а другая приняла. Например, распад на ионы воды и хлорной кислоты в воде можно представить следующим образом:

автопротолиз воды



распад на ионы (диссоциация) хлорной кислоты в воде



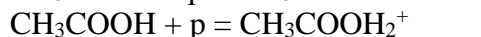
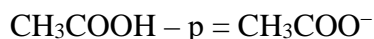
Напишите уравнения реакции автопротолиза уксусной кислоты, реакции распада на ионы (диссоциации) хлорной кислоты в растворе ледяной уксусной кислоты в рамках протолитической теории. Используя полученный результат, запишите уравнение реакции, протекающей при титровании кофеина уксуснокислым раствором хлорной кислоты, учитывая, что реакция протекает в молярном отношении 1:1.

Вычислите массовую долю кофеина в чае, если анализ чая проводили следующим образом. Кофеин количественно извлекли из 5 г чая в 50 мл уксуснокислого раствора. На титрование 20 мл этого раствора потребовалось 15.5 мл 0.01 моль/л уксуснокислого раствора хлорной кислоты.

Сколько чашек такого чая можно выпить в сутки, чтобы не превысить установленный в РФ максимальный уровень безопасного суточного потребления кофеина (150 мг). На одну чашку расходуется 2 г чая, кофеин в раствор извлекается полностью.

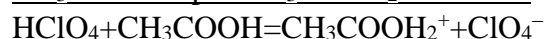
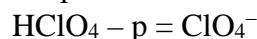
Решение

Автопротолиз уксусной кислоты

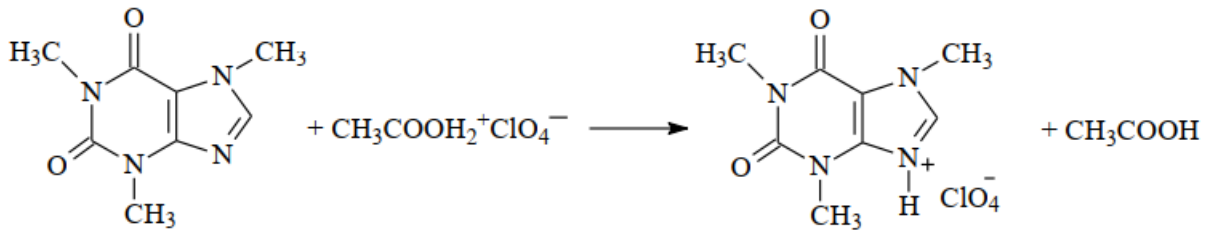


распад на ионы (диссоциация)

хлорной кислоты в уксусной кислоте



Реакция при титровании кофеина уксуснокислым раствором хлорной кислоты:



Найдем массовую долю кофеина в чае:

$$n(\text{HClO}_4) = 0.0155 \text{ л} \cdot 0.01 \text{ моль/л} = 0.000155 \text{ моль}$$

$$n(\text{кофеина в 20 мл раствора}) = 0.000155 \text{ моль}$$

$$n(\text{кофеина в 50 мл раствора}) = 0.000155 \text{ моль} \cdot 2.5 = 0.0003875 \text{ моль}$$

$$m(\text{кофеина в 5 г чая}) = m(\text{кофеина в 50 мл раствора}) = 0.0003875 \text{ моль} \cdot 194 \text{ г/моль} = 0.075175 \text{ г}$$

$$\omega(\text{кофеина в чае}) = 0.075175 \text{ г} / 5 \text{ г} = 0.015 \text{ или } 1.5\%.$$

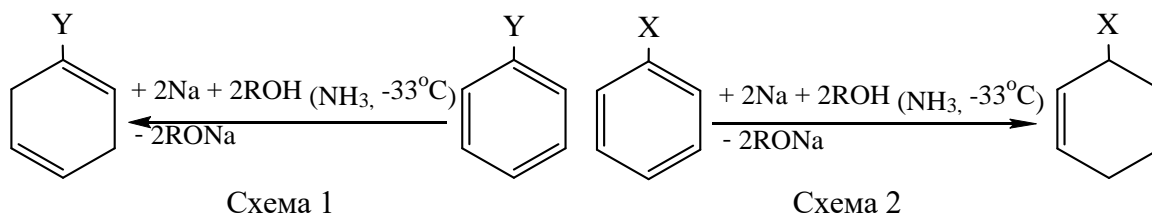
В 2 г чая содержится $0.075175 \text{ г} / 2.5 = 0.03 \text{ г}$ кофеина, то есть одна чашка чая содержит 0.03 г или 30 мг кофеина. 150 мг кофеина содержится в 5 чашках чая.

Разбалловка:

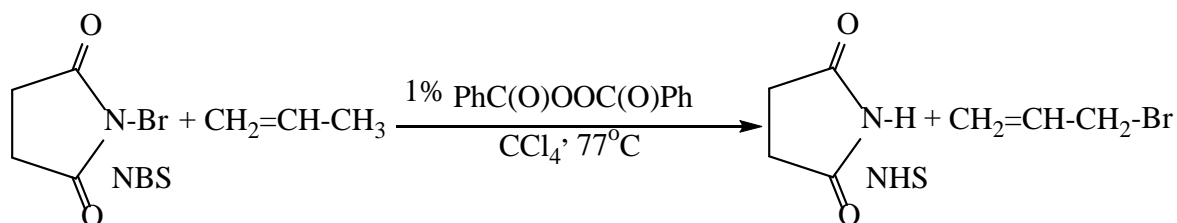
- | | |
|------------------------------------|-------|
| 1. За уравнения реакций по 5 б. | 15 б. |
| 2. За расчет массовой доли кофеина | 5 б. |
| 3. За расчет числа чашек чая | 5 б. |
| Итого: | 25 б. |

Задача 11-3

В 1944 г. австралийским химиком Артуром Берчем открыта реакция восстановления аренов и их производных под действием натрия и спирта в жидком аммиаке до 1,4-циклогексадиенов. При этом электроноакцепторные группы (EWG) и электронодонорные группы (EDG) в бензольном кольце оказывают противоположный стереохимический эффект, как показано на схемах 1 и 2. Принадлежность заместителей X, Y к классам EWG или EDG Вам предстоит определить.

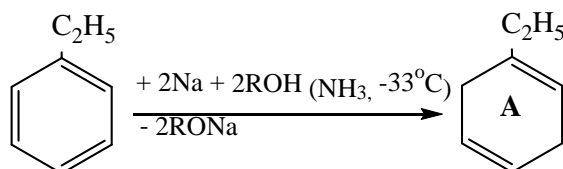


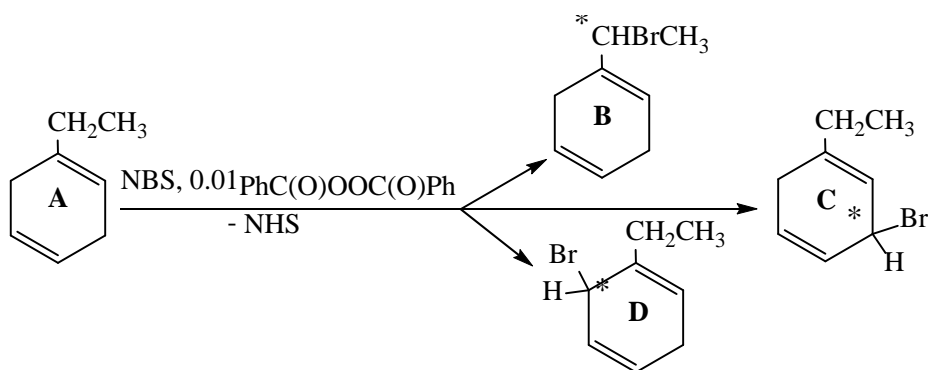
Например, этилбензол восстанавливается по Берчу до углеводорода А (C_8H_{12}) в качестве основного продукта. Дальнейшее свободнорадикальное аллильное бромирование вещества А с помощью N-бромсукцинимида (NBS) приводит к одновременному образованию трех изомерных монобромпроизводных В, С, D ($C_8H_{11}Br$), причем каждый из них может существовать в виде двух оптических (зеркальных) изомеров. На следующей схеме показан характерный пример использования NBS для аллильного бромирования алкена в кипящем CCl_4 в присутствии малых количеств радикального инициатора – пероксида бензоила:



1. Определите вещества А, В, С, D, составьте их структурные формулы.
2. Напишите 4 уравнения получения А, В, С, D по изложенной в задаче схеме.
3. Определите принадлежность к классам электроноакцепторов EWG и электронодоноров EDG таких заместителей в бензольном кольце, как C_2H_5 , OCH_3 , $C(O)NH_2$. Укажите, какие индукционные (+I или -I) и мезомерные (+M или -M) эффекты каждый из них оказывает на бензольное кольцо.
4. Отнесите к EWG или EDG группу Y на схеме 1 и X на схеме 2.
5. Предположите, по какой причине бензальдегид не восстанавливают по Берчу.

Решение





Этильная группа – электронодонорный заместитель EDG (+I), так как атом углерода в sp^3 -гибридном состоянии менее электроотрицателен, чем в sp^2 -состоянии. Продуктом А является 1-этилгексадиен-1,4. Именно он при аллильном бромировании может давать 3 изомера В, С, D, каждый из которых имеет в молекуле по одному асимметрическому атому углерода и может существовать в виде двух оптических изомеров (R, S). Итак, этилбензол реагирует по схеме 1, Y = EDG. Если бы этилбензол реагировал бы по схеме 2, то в этом случае после аллильного бромирования получились бы не 3, а только 2 изомерных монобромпроизводных, которые не имеют асимметрических атомов углерода и не образуют оптических изомеров.

Метокси-группа OCH₃ в бензольном кольце относится к EDG за счет положительного мезомерного эффекта, кроме этого она оказывает слабый отрицательный индукционный эффект (+M, -I).

Амидная группа C(O)NH₂ относится к EWG за счет отрицательных индукционного и мезомерного эффектов (-I, -M).

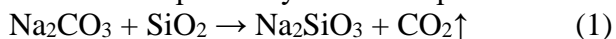
Бензальдегид не восстанавливают по Берчу, так как альдегидная группа сама способна легко восстанавливаться системой (Na + ROH) до соответствующей спиртовой группы.

Разбалловка

За определение эффектов и принадлежности заместителей	
C ₂ H ₅ (+I) и OCH ₃ (+M, -I) к классу EDG, а C(O)NH ₂ (-I, -M) к EWG по 2 б.	6 б.
За 4 уравнения по 2 б.	8 б.
За структурные формулы А, В, С, D по 2 б.	8 б.
За указание, что Y = EDG на схеме 1, а X = EWG на схеме 2	1 б.
За причину того, что бензальдегид не восстанавливают по Берчу	2 б.
Итого:	25 б.

Задача 11-4

Силикат натрия получается нагреванием кварцевого песка и соды:



С другой стороны, известно, что при пропускании углекислоты через водный раствор силиката натрия в стандартных условиях наблюдается обратное протекание приведенной выше реакции:



1. Определите стандартное изменение энтальпии прямой реакции (1), если известны значения мольных стандартных энтальпий образования $\Delta_f H^\circ$ (кДж/моль) = -1131 для Na_2CO_3 , -911 для SiO_2 , -1561 для Na_2SiO_3 , -394 для CO_2 .
2. Эта реакция является экзо- или эндотермической?
3. Определите тепловой эффект такого процесса с участием 6 г песка и 12 г карбоната натрия при выходе 100%.
4. Определите стандартное изменение энтропии обратной реакции (2), если известны значения мольных стандартных энтропий образования $\Delta_f S^\circ$ (Дж/моль·град) = 114 для Na_2SiO_3 , 198 для CO_2 , 135 для Na_2CO_3 , 42 для SiO_2 .
5. Известно, что у самопроизвольно протекающих при температуре T(K) изменение энергии Гиббса ($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$) имеет отрицательное значение. Вычислите для реакции (1) ΔG и сделайте заключение о возможности или невозможности самопроизвольного протекания ее при 25°C и при 1600°C.
6. Приведите по одному примеру промышленных процессов, в основу которых положены указанные выше прямая и обратная реакции.

Решение

1. Для прямой реакции $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$

$$\Delta H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Na}_2\text{SiO}_3) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{Na}_2\text{CO}_3) - \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2) = -1561 - 394 + 1131 + 911 = 87 \text{ кДж.}$$

2. Реакция эндотермическая, $Q^\circ = -87 \text{ кДж.}$

3. Определим тепловой эффект такого процесса с участием 6г песка и 12 г соды.

$n(\text{SiO}_2) = 6/60 = 0.1 \text{ моль. } n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 12/106 = 0.113 \text{ моль.}$ В недостатке SiO_2 .

$$\Delta H^\circ = 87 \cdot 0.1 = 8.7 \text{ кДж (} Q^\circ = -8.7 \text{ кДж).}$$

4. Для обратной реакции $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$

$$\Delta S^\circ = \Delta_f S^\circ(\text{Na}_2\text{CO}_3) + \Delta_f S^\circ(\text{SiO}_2) - \Delta_f S^\circ(\text{Na}_2\text{SiO}_3) - \Delta_f S^\circ(\text{CO}_2) = 135 + 42 - 114 - 198 = -135 \text{ Дж/град.}$$

Значит для прямой реакции $\Delta S^\circ = 135 \text{ Дж/град.}$

5. Определим значение ΔG° для прямой реакции:

$$\Delta G^\circ(298\text{K}) = \Delta H - 298 \cdot \Delta S = 87 - 298 \cdot 0.135 = +46.77 \text{ кДж.}$$
 Прямая реакция термодинамически невыгодна, не пойдет.

$$\Delta G^\circ(1873\text{K}) = \Delta H - 1873 \cdot \Delta S = 87 - 1873 \cdot 0.135 = -165.86 \text{ кДж.}$$
 Прямая реакция термодинамически выгодна, пойдет.

Более правильно говорить, что равновесие обратимой реакции сдвинуто в ту или иную сторону.

6. Прямая реакция соды с песком протекает при выплавке стекла, например:



Обратная реакция силиката натрия с CO_2 протекает при отверждении смоченных силикатным клеем песчаных форм, предназначенных для разливки расплавленных металлов.

Разбалловка

За расчет $\Delta H^\circ = 87 \text{ кДж}$ реакции (1)	4 б.
За указание на эндотермичность реакции (1)	1 б.
За расчет $\Delta H^\circ = 8.7 \text{ кДж}$ или $Q = -8.7 \text{ кДж}$ реакции (1) на 6г песка	4 б.
За расчет $\Delta S^\circ = -135 \text{ Дж/град}$ для обратной реакции (2)	4 б.

За расчет $\Delta G^\circ(298\text{K}) = +46.77$ кДж и вывод, что прямая реакция не пойдет	4 б.
За расчет $\Delta G^\circ(1873\text{K}) = -165.86$ кДж и вывод, что прямая реакция пойдет	4 б.
За 2 примера промышленных процессов реакций (1) и (2) по 2 б.	4 б.
Всего	25 б.