

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.

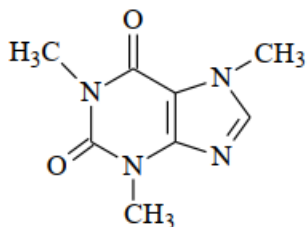
На полное растворение измельченного **А** требуется в 1.5 раза больше водного раствора сильной минеральной кислоты, чем на растворение такого же количества вещества **Б**. При этом выделяется одинаковый объем бесцветного газа без запаха, не поддерживающего горение, и образуется водный раствор, содержащий 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.

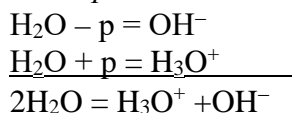
Задача 11-2



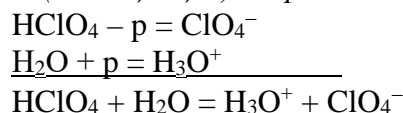
Кофеин (см. формулу) является основным тонизирующим компонентом чая и кофе. Он стимулирует психическую деятельность, повышает умственную и физическую работоспособность, двигательную активность. Однако большие дозы кофеина угнетающе действуют на организм человека, поэтому очень важно определять его содержание 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



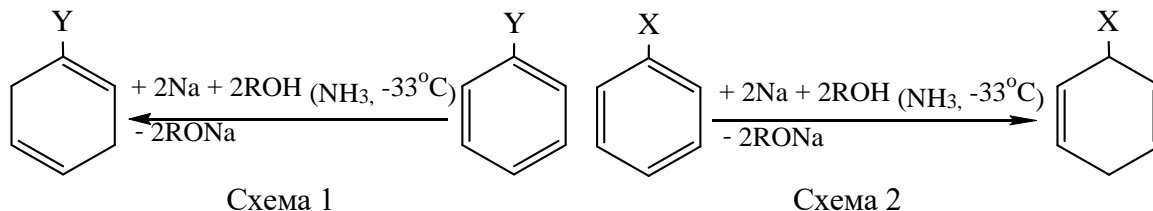
Напишите уравнения реакции автопротолиза уксусной кислоты, реакции распада на ионы (диссоциации) хлорной кислоты в растворе ледяной уксусной кислоты в рамках протолитической теории. Используя полученный результат, запишите уравнение реакции, протекающей при титровании кофеина уксуснокислым раствором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

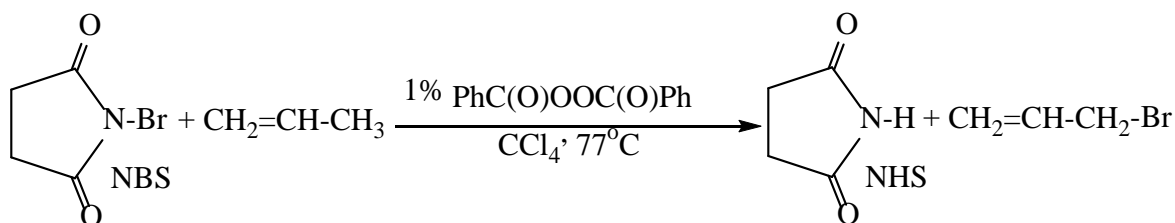
Сколько чашек такого чая можно выпить в сутки, чтобы не превысить установленный в РФ максимальный уровень безопасного суточного потребления кофеина (150 мг). На одну чашку расходуется 2 г чая, кофеин в раствор извлекается полностью.

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 ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Br}$), 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 , $\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$. 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.

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 (К) 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.