

**ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ ПСПБГМУ ИМ.
И. П. ПАВЛОВА (2024/2025 УЧЕБНЫЙ ГОД)**

ЗАДАНИЯ ОТБОРОЧНОГО ЭТАПА

10 класс

Задача 1

Ниже представлена одна из принципиальных схем проведения так называемого *GTL* (gas to liquid) синтеза низкооктанового бензина из природного газа:



Из литературы известны стандартные теплоты образования и энтропии некоторых веществ в нормальных условиях (298 К, 1 атм):

Таблица 1.

Вещество в газовой фазе	$\Delta H_{f,298}^\circ$ (кДж/моль)	Обозначение	S_{298}° (Дж/моль·К)	Обозначение
CH ₄	-74,85	ΔH_{298}° (1)	186,27	S_{298}° (1)
CO	—	ΔH_{298}° (2)	—	S_{298}° (2)
CH ₃ OH	—	ΔH_{298}° (3)	—	S_{298}° (3)
C ₆ H ₁₄	-167,19	ΔH_{298}° (4)	388,40	S_{298}° (4)
H ₂ O	—	ΔH_{298}° (5)	—	S_{298}° (5)
H ₂	—	ΔH_{298}° (6)	130,52	S_{298}° (6)

1. Рассчитайте стандартную теплоту и стандартное изменение энтропии всего *GTL* процесса: ΔH_{298}° (*GTL*), ΔS_{298}° (*GTL*), используя данные Таблицы 1.

2. Определите, возможно ли самопроизвольное протекание *GTL* процесса при нормальных условиях, и, если процесс невозможен, какое дополнение, по Вашему, могло бы сделать его разрешённым?

Решение:

Домножим реакцию (1) на 6, реакцию (2) на 6, реакцию (3) на 1 и сложим все уравнения реакций. В результате после сокращения получим строго суммарное уравнение (*GTL*):



(*GTL*)

Запишем теперь уравнение для расчёта ΔH_{298}° (*GTL*):

$$\Delta H_{298}^\circ (\text{GTL}) = 6\Delta H_{298}^\circ (\text{I}) + 6\Delta H_{298}^\circ (\text{II}) + \Delta H_{298}^\circ (\text{III}),$$

где $\Delta H_{298}^\circ (i)$ — стандартная теплота *i*-й стадии *GTL* процесса. Выразим теперь ΔH_{298}° (*GTL*) через стандартные теплоты образования веществ (Табл.1), учитывая, что стандартная теплота образования простых веществ в газовом состоянии — H₂ и O₂ — равны 0:

$$\Delta H_{298}^\circ (\text{GTL}) = 6[\Delta H_{298}^\circ (2) - \Delta H_{298}^\circ (1) - \Delta H_{298}^\circ (5)] + 6[\Delta H_{298}^\circ (3) - \Delta H_{298}^\circ (2)] + [\Delta H_{298}^\circ (4) + 6\Delta H_{298}^\circ (5) - 6\Delta H_{298}^\circ (3)]$$

или после сокращений:

$$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{GTL}) = -\Delta H_{298}^{\circ}(1) + \Delta H_{298}^{\circ}(4) = 281,91 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ}(\text{GTL}) = -6S_{298}^{\circ}(1) + S_{298}^{\circ}(4) + 5S_{298}^{\circ}(4)$$

$$\Delta S_{298}^{\circ}(\text{GTL}) = -6 \cdot 186,27 + 388,40 + 5 \cdot 130,52 = -76,62 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Стандартное изменение свободной энергии Гиббса процесса:

$\Delta G_{298}^{\circ}(\text{GTL}) = \Delta H_{298}^{\circ}(\text{GTL}) - T\Delta S_{298}^{\circ}(\text{GTL}) > 0$, значит, самопроизвольный процесс по указанной схеме в нормальных условиях невозможен.

Процесс станет возможным, например, при пропуске через реакционную смесь O_2 или кислорода воздуха.

Разбалловка:

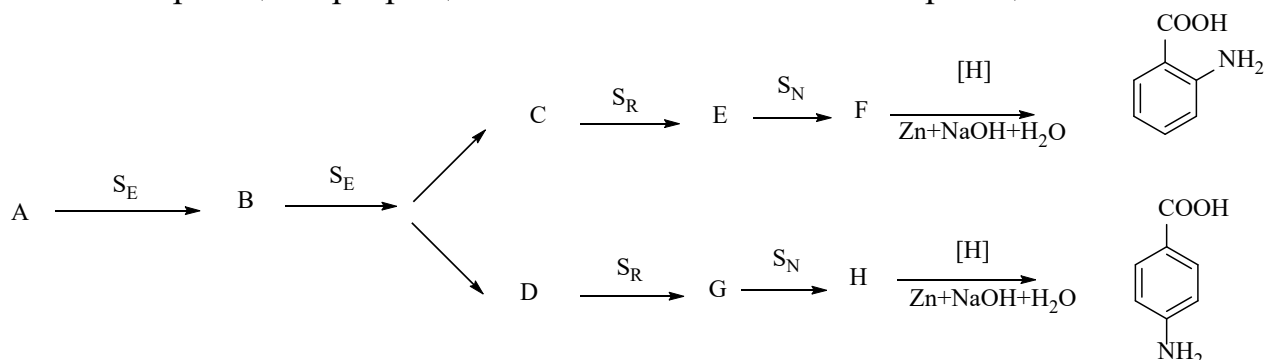
1. Расчёт энтальпии и энтропии — по 5 баллов (всего 10 баллов).

2. Объяснение п. 2 — 10 баллов.

Итого: 20 баллов.

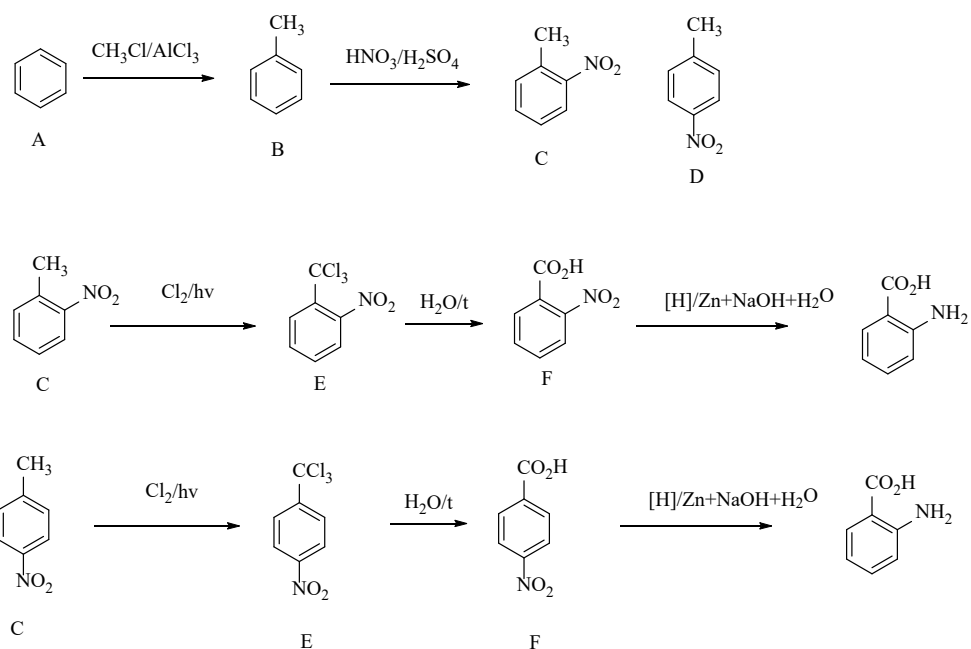
Задача 2

На схеме превращений S_E , S_N , S_R — соответственно, электрофильное, нуклеофильное и радикальное замещение. Расшифруйте вещества **A–H**, напишите реакции превращений и объясните механизмы реакций.



Решение:

Последний этап превращений соответствует восстановлению нитросоединений в амины, следовательно, **F** и **H** это изомерные нитробензойные кислоты, которые реакцией нуклеофильного замещения могли быть получены либо из нитрилов, либо из тригалогенпроизводных. Поскольку вещества **E** и **G** получены реакцией радикального замещения, они не могут быть нитрилами и представляют собой тригалогенпроизводные. В таком случае **C** и **D** являются изомерными нитротолуолами, полученными замещением (нитрованием) толуола. Вероятно, толуол был получен реакцией Фриделя — Крафтса с помощью RNaI



Разбалловка:

1. Уравнения реакций — по 2,5 балла (всего 20 баллов).

Итого: 20 баллов.

Задача 3

Смесь массой 20 мг, состоящую из нитратов двух металлов X и Y, прокалили при температуре 90 °С в замкнутом пространстве. Затем газовую смесь барботировали через поглотительный раствор, состоящий из 5 % раствора иодида калия объёмом 20 см³. После пропускания газовой смеси через раствор его окраска стала светло-бурой (взаимодействием с кислородом пренебречь, так как скорость реакции низкая). Для возвращения прозрачности раствора добавили несколько капель раствора вещества Z и довели объём раствора до 25 см³ поглотительным раствором. Для анализа отобрали аликвоту 1 см³, довели объём раствора до 20 см³ и добавили 2 см³ реактива Грисса. Через 20 мин раствор приобрёл малиновую окраску, оптическая плотность раствора при длине волны $l = 520$ нм составила $A = 0,489$ отн. ед. Градуировочная зависимость оптической плотности раствора от концентрации выражается уравнением:

$$y = 0,854x + 0,008,$$

где x — концентрация ионов A, мг/дм³.

1. Определите формулу ионов A и их концентрацию в поглотительном растворе после его барботирования.

2. Запишите уравнение реакции взаимодействия продукта разложения нитратов с поглотительным раствором в ионном виде по методу полуреакций.

Почему окраска раствора стала светло-бурой? Определите формулу вещества Z.

3. Определите формулы исходных нитратов, запишите уравнения реакций разложения, определите массовые доли нитратов. Металлы **X** и **Y** стоят в одной группе, но имеют разную электронную конфигурацию внешнего слоя. Ионы металла **X** окрашивают пламя в жёлтый цвет, а ионы металла **Y** окрашивают пламя в сине-зелёную окраску.

Решение:

1. Реактив Грисса используют для определения нитрит-ионов. Следовательно, ион **A** — это NO_2^- . По градуировочному графику получаем:

$$C = (0,489 - 0,008) / 0,854 = 0,563 \text{ мг/дм}^3$$

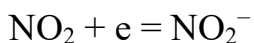
С учётом разбавления в 20 раз получаем $11,26 \text{ мг/дм}^3$

Тогда концентрация нитрит-ионов в исходном поглотительном растворе составила:

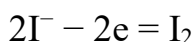
$$11,26 \cdot 25 / 20 = 14,075 \text{ мг/дм}^3$$

2. При разложении нитратов в зависимости от активности металла могут образовываться следующие газообразные продукты: NO_2 и O_2 . В условии задачи сказано, что взаимодействием с кислородом пренебречь, следовательно, нитрат одного из металлов содержит металл правее магния. В результате барботирования смеси продуктов через раствор иодида калия образуется иод и нитрит-ион.

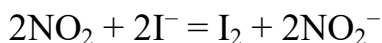
Уравнение восстановления диоксида азота до нитрит-иона:



Уравнение окисления иодид-иона до молекулярного иода:



Общее уравнение выглядит следующим образом:



Окраска поглотительного раствора стала светло-бурой из образования иода. Для нейтрализации его окраски используют раствор тиосульфат-иона, например, тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Следовательно, вещество **Z** — это тиосульфат натрия или калия.

3. Если металлы стоят в одной группе, но имеют разную электронную конфигурацию внешнего слоя, следовательно, они принадлежат разным семействам. Например, s- и d-элементы или s- и p-элементы. Ион металла **X** окрашивает пламя в жёлтый цвет — это характерный признак натрия. Ион металла **Y** окрашивает пламя в сине-зелёный цвет — это характерный признак меди. Составим уравнения разложения нитратов:



Определим число моль диоксида азота. Число моль нитрит-ионов равно числу моль диоксида азота. Тогда:

$$n(\text{NO}_2) = n(\text{NO}_2^-) = 14,075 \cdot 0,02 / (46 \cdot 1000) = 6,12 \cdot 10^{-6} \text{ моль}$$

$$n(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 0,5n(\text{NO}_2) = 3,06 \cdot 10^{-6} \text{ моль}$$

$$m(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 3,06 \cdot 10^{-6} \cdot 188 = 0,575 \text{ мг}$$

$$w(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 0,575 \cdot 100 \% / 20 = 2,88 \%$$

$$w(\text{NaNO}_3) = 97,12 \%$$

Разбалловка:

1. Определение иона **A** — 2 балла; определение концентрации — 3 балла.
2. Уравнение реакции — 3 балла; определение **Z** — 2 балла.
3. Уравнения разложения нитратов — по 2 балла (всего 4 балла); определение массовых долей — по 3 балла (всего 6 баллов).

Итого: 20 баллов.

Задача 4

В аппарате для дистилляции в колбе-реакторе к некоторому количеству органического вещества **A** добавили избыток водного раствора щёлочи, нагрели до кипения, затем упарили досуха, сконденсировав пары в колбе-приёмнике. Полученное в колбе-реакторе вещество **B** прокалили и получили вещество **C**.

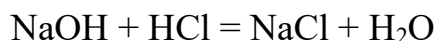
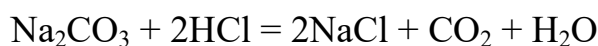
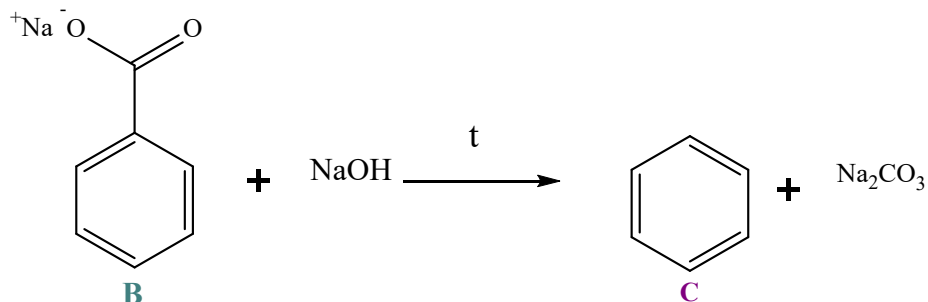
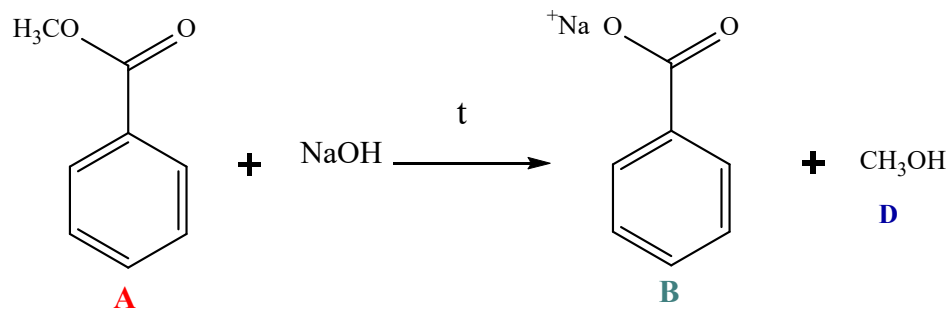
Образовавшиеся парообразные продукты прокаливания тоже сконденсировали. При этом, помимо воды, в колбе-приёмнике образовалось 22 г эквимольной смеси органических веществ **C** и **D**. Твёрдый остаток после прокаливания **E** в колбе-реакторе при обработке избытком соляной кислоты выделяет 4,48 л углекислого газа (н. у.).

1. Какая относительная молекулярная масса углеводорода **C**, если известно, что плотность его паров по гелию 19,5?
2. Расшифруйте вещества **A–E**, приведите уравнения описанных химических реакций при условии, что количество вещества **C** равно количеству вещества **E**.
3. Какой минимальный объём раствора гидроксида калия с плотностью 1,05 г/мл и массовой долей 13 % понадобится для поглощения выделившегося углекислого газа?

Решение:

А) $M_r(\text{C}_x\text{H}_y) = D(\text{He}) \cdot M(\text{He}) = 19,5 \cdot 4 = 78$ (бензол).

Б)



$$n(\text{CO}_2) = 4,48 / 22,4 = 0,2 \text{ моль.}$$

$$n(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,2 \text{ моль. } m(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,2 \text{ моль} \cdot 78 \text{ г/моль} = 15,6 \text{ г.}$$

$$m(\text{вещества D}) = 22 \text{ г} - 15,6 \text{ г} = 6,4 \text{ г.}$$

$$n(\text{D}) = 0,2 \text{ моль (т. к. смесь эквимольная по условию).}$$

$$M(\text{D}) = 6,4 / 0,2 = 32 \text{ г/моль} \text{ — метанол.}$$

A — метиловый эфир бензойной кислоты



$$n(\text{CO}_2) = V / V_m = 4,48 / 22,4 = 0,2 \text{ моль.}$$

$$m(\text{KOH}) = 0,2 \text{ моль} \cdot 56 \text{ г/моль} = 11,2 \text{ г (чистой щёлочи).}$$

$$m(\text{р-ра KOH}) = m / w = 11,2 / 0,13 = 86,154 \text{ г.}$$

$$V(\text{р-ра KOH}) = m / \rho = 86,154 / 1,05 = 82,05 \text{ мл}$$

Разбалловка:

1. Определение молекулярной массы **C** — 5 баллов.

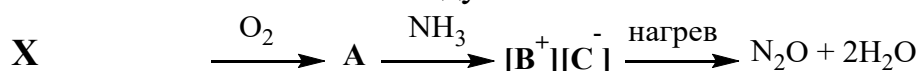
2. Расшифровка веществ **A–E** — по 1 баллу (всего 5 баллов); уравнения реакций — по 1 баллу (всего 4 балла).

3. Расчёт объёма раствора — 6 баллов.

Итого: 20 баллов.

Задача 5

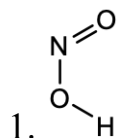
Закись азота, N_2O , используется в качестве пропеллента во взбитых сливках (для повышения давления в банке), как топливная добавка для улучшения сгорания в автомобильных двигателях и как общий анестетик в медицине. При вдыхании закись азота может вызвать истерическую эйфорию, откуда и родилось тривиальное название этого оксида, а именно «веселящий газ». Однако существуют серьёзные риски для здоровья, связанные с использованием закиси азота. Закись азота может быть образована из кислоты **X**, которая используется в производстве красителей. **X** можно преобразовать в закись азота двумя различными способами. Первый способ показан ниже. Сначала **X** реагирует с O_2 , образуя вещество **A**. Затем **A** реагирует с аммиаком, образуя соль B^+C^- , которая впоследствии термически разлагается на закись азота и воду.



Элементный анализ показывает, что **A** содержит 1,60 % водорода и 22,23 % азота по массе.

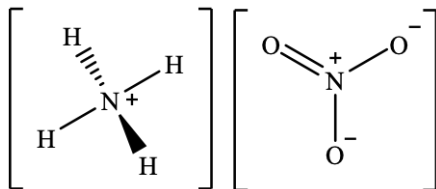
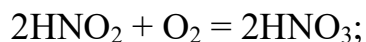
1. Нарисуйте структурную формулу кислоты **X**.
2. Определите формулу **A**. Ответ подтвердите расчётом.
3. Определите ионы **B** и **C**. Укажите механизм образования связи в ионе **B**, изобразите графически. Напишите уравнения реакций из цепочки превращений.
4. При термическом разложении **X** образуются вещества **D**, **E** и вода. **E** представляет собой коричневато-красный газ, в отличие от бесцветного газа **D**. **D** и **E** могут реагировать друг с другом, образуя соль **F** в сильнощелочной среде. **D** и **E** так же могут реагировать на холоде, но в этом случае образуется продукт **G**.
5. Определите формулы веществ **D–G**.

Решение:



2. Для определения формулы **A** лучше использовать более тяжёлый элемент азот,

$14 / 0,2223 = 63$ на один азот, это азотная кислота HNO_3 , для водорода $1 / 0,016 = 62,5$, но если брать молярные массы точнее, то $1,008 / 0,016 = 63$. Отсюда понятно, что **X** — азотистая кислота.



донорно-акцепторный и обменный механизм.



X — HNO_2 , **A** — HNO_3 , **B** — NH_4^+ , **C** — NO_3^- , **D** — NO , **E** — NO_2 , **F** — NaNO_2 , **G** — N_2O_3 .

Разбалловка:

1. Структурная формула — 1 балл.

2. Определение формулы **A** — 2 балла; расчёт — 2 балла.

3. Определение формул **B** и **C** — по 1 баллу (всего 2 балла); определение механизма — 1 балл; графическое изображение — 1 балл; уравнения реакций — по 1 баллу (3 балла).

4. Определение **D–G** — по 2 балла (8 баллов).

Итого: 20 баллов.