

**ВСЕРОССИЙСКАЯ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ
СТУДЕНЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА «СПЕКТР» (ХИМИЯ)
ЛИПЕЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ П. П. СЕМЕНОВА-ТЯН-ШАНСКОГО**

РЕШЕНИЕ ЗАДАНИЙ

Задание 1.

1. В трёх пробирках находился бесцветный раствор вещества **A**, проба которого окрашивает пламя в жёлтый цвет. В первую пробирку добавили воду, во вторую - раствор гидроксида натрия, в третью - раствор серной кислоты. Затем во все три пробирки добавили раствор вещества **B** фиолетово-розового цвета. В первой пробирке выпал коричневый осадок, во второй раствор приобрёл зелёную окраску, а в третьей обесцветился. Анализ продуктов реакции показал, что во всех трёх пробирках образовалось одно и то же вещество **C**, а элемент, которым обусловлена окраска вещества **B**, в результате реакций в первой, второй и третьей пробирках вошёл в состав веществ **D**, **E**, **F** соответственно. Вещества **A** и **C** образуют с раствором нитрата бария белые осадки **G** и **H** соответственно, которые отличаются друг от друга тем, что **G** растворяется в соляной кислоте с выделением газа **I**, который в 32 раза тяжелее водорода, а **H** в соляной кислоте не растворяется.

Определите вещества **A-I**. Составьте уравнения всех упомянутых реакций.

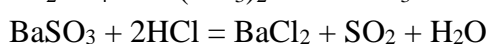
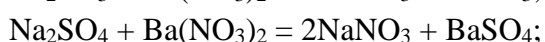
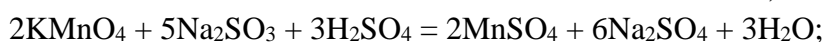
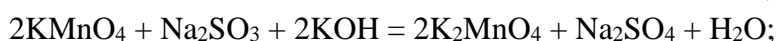
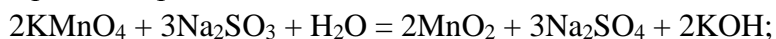
Решение:

По окрашиванию пламени определяем, что **A** – соль натрия.

Цвета соединений **B**, **D**, **E**, **F** и их зависимость от позволяют определить, что речь идёт о соединениях марганца, а именно **B**– KMnO_4 , **D** – MnO_2 , **E** – K_2MnO_4 , **F** – MnSO_4 .

Так как перманганат калия в ходе реакций с **A** восстанавливается, то вещество **A** должно быть способным окисляться, причём **C** – продукт его окисления. Тот факт, что оба они при этом дают белые осадки с нитратом бария, позволяет предположить, что **A** – сульфит, а **C** – сульфат натрия. В таком случае **G** и **H** – соответственно, сульфит и сульфат бария. Тогда газ **I** – сернистый газ. Проверим: $D_{\text{H}_2}(\text{SO}_2) = 64 : 2 = 32$.

Уравнения реакций:



Система оценивания:

За каждое из веществ **A-I** по 0,7 балла, всего 6,3 балла.

За каждое из уравнений реакций по 0,5 баллу, всего 3 балла.

За использование данных об относительной плотности для подтверждения наличия сернистого газа 0,7 балла.

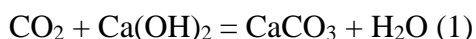
Итого 10 баллов.

Задание 2.

Студент-химик на летних каникулах ездил на Урал и во время прогулки в горах нашёл красивый минерал зелёного цвета. Когда начался учебный год, он решил определить его состав, воспользовавшись реактивами и оборудованием из практикума. Сначала он подействовал на маленький образец минерала соляной кислотой. Выделился бесцветный газ без запаха, который при пропускании через известковую воду вызвал её помутнение. Повторив реакцию с соляной кислотой количественно, ученик установил, что при обработке избытком соляной кислоты 1,11 грамма минерала выделилось (в пересчёте на н.у.) 112 мл газа. Другой образец минерала той же массы он прокалил в пробирке с газоотводной трубкой и снова собрал выделившийся газ. Объём и свойства газа оказались теми же самыми, что и в опыте с соляной кислотой. После остывания пробирки на её стенках, а также на стенках газоотводной трубки, сконденсировались капли бесцветной жидкости. На дне пробирки остался чёрный порошок, масса которого после высушивания составила 0,80 г. Этот порошок растворяется в концентрированной соляной кислоте с образованием зелёного раствора, который при разбавлении водой становится голубым. Полученные результаты позволили ученику установить состав (простейшую формулу) минерала. Определите его и Вы. К какому классу неорганических соединений он относится? Как он называется? Не забудьте написать уравнения всех упомянутых реакций. Попробуйте объяснить изменение окраски с зелёной на голубую при разбавлении водой.

Решение:

Бесцветный газ без запаха, вызывающий помутнение известковой воды, - CO_2 . Реакция:



Чёрный порошок, который растворяется в соляной кислоте с указанными изменениями цвета, - скорее всего, оксид меди (II). Уравнения реакций:

$\text{CuO} + 4\text{HCl} = \text{H}_2[\text{CuCl}_4] + \text{H}_2\text{O}$ (2а, зелёная окраска принадлежит хлоридному комплексу меди (II), который при разбавлении разрушается);

$\text{H}_2[\text{CuCl}_4] + 4\text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 + 2\text{HCl}$ (2б, голубая окраска принадлежит гидратированному иону меди (II), т.е. аквакомплексу)

Уравнение $\text{CuO} + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (2) можно считать правильным.

Капли жидкости, выделившиеся при остывании продуктов разложения, - скорее всего, вода.

Итак, вещество разлагается при нагревании на CuO , CO_2 и H_2O .

$$n(\text{CO}_2) = 0,112 \text{ л} : 22,4 \text{ л/моль} = 0,005 \text{ моль}, m(\text{CO}_2) = 0,005 \text{ моль} \cdot 44 \text{ г/моль} = 0,22 \text{ г}.$$

$$n(\text{CuO}) = 0,8 \text{ г} : 80 \text{ г/моль} = 0,01 \text{ моль}.$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 1,11 - (0,80 + 0,22) = 0,09 \text{ г}, n(\text{H}_2\text{O}) = 0,09 \text{ г} : 18 \text{ г/моль} = 0,005 \text{ моль}.$$

$$n(\text{Cu}) = n(\text{CuO}) = 0,01 \text{ моль}, n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = 0,005 \text{ моль}, n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}) = 0,01 \text{ моль}.$$

Кислород есть во всех трёх продуктах разложения, поэтому суммарно

$$n(\text{O}) = n(\text{CuO}) + n(\text{H}_2\text{O}) + 2n(\text{CO}_2) = 0,01 + 0,005 + 0,01 = 0,025 \text{ моль}.$$

$$n(\text{Cu}) : n(\text{H}) : n(\text{C}) : n(\text{O}) = 2 : 2 : 1 : 5.$$

Таким образом, простейшая формула минерала $\text{Cu}_2\text{H}_2\text{CO}_5$.

Судя по реакции с соляной кислотой, минерал является карбонатом. Выделяя из состава, выраженного простейшей формулой, карбонат-ион, получим $(\text{Cu}_2\text{H}_2\text{O}_2)\text{CO}_3$, или $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, то есть минерал относится к основным солям.

Название этого минерала – малахит. Используется, в частности, для изготовления украшений.

Уравнения остальных описанных в задаче реакций:



Система оценивания:

Уравнения реакций 1, 2 (или 2а, 2б), 3, 4 – по 1 баллу, всего 4 балла.

Расчёт простейшей формулы – 2 балла.

Отнесение к основным солям – 1 балл (если просто к солям, то 0,5 балла).

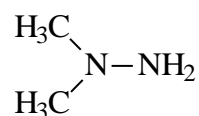
Название минерала – 1 балл.

Объяснение изменений окраски – 2 балла.

Итого 10 баллов.

Задание 3.

Одним из веществ, используемых в качестве жидкого ракетного топлива, является несимметричный изомер диметилгидразина (техническое название - гептил)



При сгорании 1 грамма этого вещества выделяется 30 кДж теплоты, если вода образуется в газообразном состоянии.

1) Составьте термохимическое уравнение реакции горения гептила.

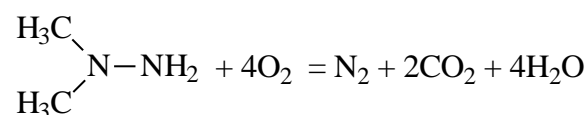
2) Определите степени окисления атомов азота и углерода в этом соединении.

3) Напишите структурную формулу симметричного изомера диметилгидразина.

Характерна ли для него цис-, транс-изомерия? Обоснуйте ответ.

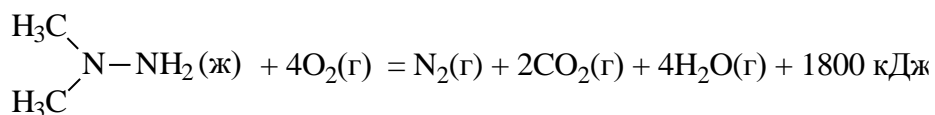
Решение:

1) Уравнение реакции горения имеет вид:



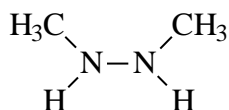
Для составления термохимического уравнения нужно вычислить, сколько теплоты выделится при сгорании 1 моля диметилгидразина.

$Q = 30 \text{ кДж/г} \cdot 60 \text{ г/моль} = 1800 \text{ кДж/моль}$. Таким образом, термохимическое уравнение будет иметь вид



2) Каждый из атомов азота образует 3 связи, одна из которых с другим атомом азота, а две других – с менее электроотрицательными элементами (С или Н). Поэтому степень окисления каждого из атомов азота -2. Каждый из атомов углерода образует 3 связи с менее электроотрицательными атомами водорода и 1 связь с более электроотрицательным атомом азота, поэтому степень окисления углерода $-3 + 1 = -2$.

3) Симметричный изомер



Хотя показанная на рисунке цис-конформация этого вещества должна быть менее выгодной энергетически, чем транс-конформация, из-за взаимного отталкивания метильных групп, геометрической изомерии в данном случае нет, так как между атомами азота здесь только одинарная σ -связь, вращение вокруг которой происходит относительно свободно.

Система оценивания:

2 балла за химическое уравнение реакции горения;

2 балла за расчёт теплового эффекта;

1 балл за термохимическое уравнение (если ученик сразу начал составлять термохимическое уравнение, но правильно указал продукты и расставил коэффициенты, то баллы за химическое уравнение не снимаются);

По 1 баллу – за степени окисления углерода и азота;

1 балл – структурная формула симметричного изомера (в любой конформации);

2 балла – за обоснованный ответ об отсутствии цис, транс-изомерии.

Итого 10 баллов.

Задание 4.

Вещество **А**, имеющее состав $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, окисляется подкисленным раствором дихромата калия до кетона **В**. При дегидратации **А** образуется преимущественно алкен **С**, который окисляется перманганатом калия в кислой среде при нагревании до смеси кетона **Д** и карбоновой кислоты **Е**. Определите строение веществ **А-Е**, назовите их. Составьте полные уравнения реакций.

Решение:

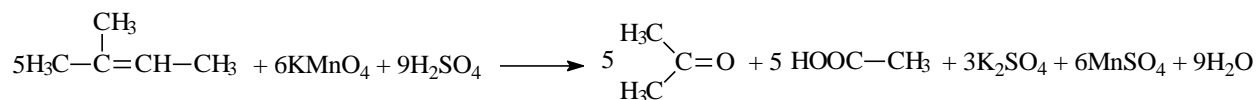
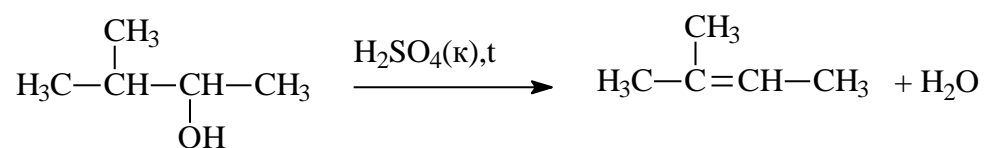
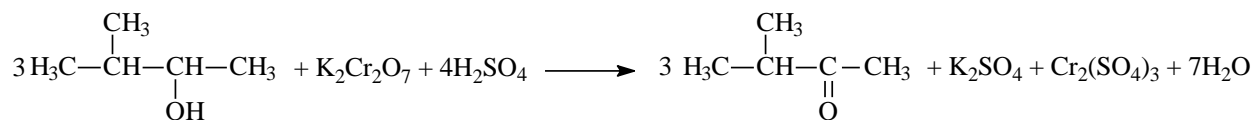
Вещество, имеющее такой состав, может быть предельным одноатомным спиртом или простым эфиром. Простые эфиры к действию окислителей устойчивы, а при окислении спиртов кетон образуется, если спирт вторичный. Таким образом, **А** – вторичный спирт.

При окислении алкенов в кислой среде кетон образуется из той части молекулы, в которой при двойной связи имелось разветвление углеродного скелета, а карбоновая кислота – из той части, где разветвления при двойной связи не было, при условии, что эта часть молекулы содержит не менее двух атомов углерода. Так как исходный спирт имел состав $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, молекулярная формула алкена, образующегося при его дегидратации, C_5H_{10} .

Перебирая возможные изомеры, можно установить, что кетон и карбоновая кислота образуются при окислении 2-метилбутена-2 (диметилкетон и уксусная кислота). Таким образом, **С** – 2-метилпентен-2, **Д** – диметилкетон (ацетон; пропанон), **Е** – этановая (уксусная) кислота.

Теперь выясним, при дегидратации какого спирта мог получиться 2-метилбутен-2. Этот алкен, в соответствии с правилом Зайцева, образуется из 2-метилбутанола-2 и 3-метилпентанола-2, из которых до кетона окисляется 3-метилбутанол-2, который и является веществом **А**. Тогда кетон **В**, образующийся при его окислении, – 3-метилбутанон-2.

Уравнения реакций:



Система оценивания:

По 1 баллу за каждое вещество **А-Е**с названием (по любой номенклатуре, включая тривиальные), всего 5 баллов. (Если вещество определено правильно, но названо неправильно, то за него 0,5 балла).

По 1 баллу за каждое полное уравнение реакции, всего 3 балла. (Если есть ошибка в коэффициентах или не указаны неорганические продукты, то за это уравнение 0,5 балла).

Итого 8 баллов.

Задание 5.

В две колбы поместили по 0,88 г сложного эфира, имеющего состав $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Затем в каждую колбу добавили по 50 мл раствора гидроксида натрия, содержащего 0,4 моль NaOH в литре раствора ($c = 0,4$ моль/л) и довели объём раствора водой до 100 мл. После этого первую колбу выдерживали в течение часа при температуре 20°C , а вторую – при 40°C . По истечении часа из каждой колбы взяли по 10 мл реакционной смеси и определили содержание щёлочи в них. Для нейтрализации пробы из первой колбы потребовалось 18,0 мл раствора соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л, а из второй колбы – 10,2 мл такого же раствора HCl .

1) Определите, какой сложный эфир взяли для опыта, если известно, что карбоновая кислота, соль которой образовалась в результате реакции омыления, даёт реакцию серебряного зеркала, а спирт, образовавшийся в этой реакции, окисляется раствором дихромата калия в кетон.

2) Рассчитайте по данным опыта средние за данный временной интервал скорости реакции омыления сложного эфира в молях на литр в минуту при 20°C и 40°C .

3) Во сколько раз увеличивается средняя скорость данной реакции при повышении температуры на 10°C ?

Решение:

1) Сложных эфиров с такой молекулярной формулой существует несколько. Из всех одноосновных карбоновых кислот реакцию серебряного зеркала даёт только муравьиная, соль которой образуется при омылении эфиров муравьиной кислоты. Значит, для опыта был взят эфир муравьиной кислоты. Тогда остаток спирта содержит 3 атома углерода. Таких предельных одноатомных спиртов два: пропанол-1 и пропанол-2. Из них до кетона окисляется пропанол-2. Следовательно, для опыта был взят изопропилформиат.

2) Исходное количество вещества сложного эфира: $n_0(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 0,88\text{г} : 88\text{ г/моль} = 0,01\text{ моль}$.

Исходная концентрация сложного эфира: $c_0(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 0,01\text{ моль} : 0,1\text{ л} = 0,1\text{ моль/л}$.

Исходное количество вещества щёлочи: $n_0(\text{NaOH}) = 0,4\text{ моль/л} \cdot 0,05\text{ л} = 0,02\text{ моль}$.

Исходная концентрация щёлочи: $c_0(\text{NaOH}) = 0,02\text{ моль} : 0,1\text{ л} = 0,2\text{ моль/л}$.

Уравнение реакции омыления:

$\text{HCOOCH}(\text{CH}_3)_2 + \text{NaOH} = \text{HCOONa} + \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, щёлочь в избытке.

Уравнение реакции определения оставшейся через час щёлочи:

$\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, $n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl})$.

Количество вещества HCl, вступившей в реакцию при 20°C:

$n(\text{HCl}) = 0,018\text{л} \cdot 0,1\text{ моль/л} = 0,0018\text{ моль}$.

Количество вещества щёлочи в пробе при 20°C: $n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl}) = 0,0018\text{ моль}$.

Так как объём реакционной смеси в колбе в 10 раз больше объёма пробы, то в пробе при 20°C через час содержалось 0,018 моль щёлочи. Значит, за час при этой температуре израсходовалось $0,02 - 0,018 = 0,002\text{ моль NaOH}$, в соответствии с уравнением реакции омыления, столько же эфира.

Через час при 20°C $n(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 0,01 - 0,002 = 0,008\text{ моль}$;

$c(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 0,008\text{ моль} : 0,1\text{ л} = 0,08\text{ моль/л}$.

Согласно определению скорости химической реакции, $v = \pm \Delta c / \Delta t$, знак «минус» берётся, если скорость определяют по исходному веществу, а «плюс» - по продукту реакции. Вычислим её, например, по изменению концентрации эфира.

$v_{20^\circ} = -(0,08 - 0,1)\text{ моль/л} : 60\text{ мин} = 3,3 \cdot 10^{-4}\text{ моль/(л} \cdot \text{мин)}$.

Аналогично вычислим скорость реакции при 40°C.

Количество вещества HCl, вступившей в реакцию при 40°C:

$n(\text{HCl}) = 0,0102\text{л} \cdot 0,1\text{ моль/л} = 0,00102\text{ моль}$.

Количество вещества щёлочи в пробе при 40°C: $n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl}) = 0,00102\text{ моль}$.

В пробе при 40°C через час содержалось 0,011 моль щёлочи. Значит, за час при этой температуре израсходовалось $0,02 - 0,0102 = 0,0098\text{ моль NaOH}$, в соответствии с уравнением реакции омыления, столько же эфира.

Через час при 40°C $n(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 0,01 - 0,0098 = 0,0002\text{ моль}$;

$c(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 0,0002\text{ моль} : 0,1\text{ л} = 0,002\text{ моль/л}$.

$v_{40^\circ} = -(0,002 - 0,1)\text{ моль/л} : 60\text{ мин} = 1,6 \cdot 10^{-3}\text{ моль/(л} \cdot \text{мин)}$.

3) Требуется вычислить температурный коэффициент скорости реакции омыления (γ).

$v_2/v_1 = \gamma^{(T_2-T_1)/10}$, отсюда $\gamma^2 = v_{40^\circ}/v_{20^\circ} = 1,6 \cdot 10^{-3} : 3,3 \cdot 10^{-4} = 4,85$, $\gamma = 2,2$.

Система оценивания:

Обоснованный выбор строения сложного эфира – 2 балла.

Расчёт исходных концентраций эфира и щёлочи – 2 балла.

Расчёт концентраций эфира и щёлочи в реакционной смеси через час при двух температурах – 4 балла.

Расчёт скоростей реакции при двух температурах – 2 балла.

Расчёт температурного коэффициента скорости реакции – 2 балла.

Итого 12 баллов.