

Межрегиональная олимпиада школьников
«Будущие исследователи – будущее науки» - 2020. Финальный тур.
Время на выполнение заданий – 180 минут
11 класс

Задача 11-1

Вещество А является нерастворимой в воде основной солью, которая раньше использовалась как компонент зеленой краски для обоев. Краски на его основе имели красивый цвет и были распространены в Европе в XVIII–XIX вв. При высокой влажности воздуха один из элементов, входящий в состав этой соли, образует летучие ядовитые вещества. Этот процесс был причиной медленного отравления тех, кто решил украсить свой дом такими обоями.

Вещество А массой 5.90 г растворили в соляной кислоте и к полученному раствору прилили избыток раствора гидроксида натрия. Выпавший голубой осадок отделили от раствора фильтрованием, промыли дистиллированной водой и прокалили при температуре 200°C. При этом образовалось соединение черного цвета массой 3.20 г, которое можно восстановить водородом до красного металла. Фильтрат упарили до небольшого объема, создали сильно кислую среду добавлением соляной кислоты и бросили гранулу цинка. Это вызвало выделение бесцветного газа, который при количественном выделении из раствора занимает объем 0.448 л (н.у.).

1. Установите формулу А, если его прокаливание при 200°C приводит к потере 12.2% массы и при этом не выделяются окрашенные летучие вещества. Ответ подтвердите соответствующими расчетами.
2. Приведите уравнения всех упомянутых реакций.
3. Какой из элементов, входящий в состав А, был причиной медленного отравления?

В расчетах молярную массу элементов следует округлять до целых чисел.

Решение

1. Из условия задачи можно сделать вывод, что в состав соединения А входят атомы кислорода и еще трех элементов. Один из элементов – это медь, именно она при добавлении щелочи к раствору А образует труднорастворимый гидроксид голубого цвета $\text{Cu}(\text{OH})_2$, который при нагревании до 200°C теряет воду и превращается в оксид черного цвета CuO , последний при восстановлении водородом образует металл красного цвета – медь. Прокаливание вещества А при температуре 200°C приводит к потере 12.2% массы, низкая температура разложения А и отсутствие окрашенных продуктов прокаливания может свидетельствовать о том, что в состав А входит вода и при нагревании соединения А происходит дегидратация, то есть второй из трех элементов – это водород. Установим природу третьего элемента.

С учетом сделанных выше выводов химическую формулу А можно представить в следующем общем виде:



Найдем массу $\text{BO}_{n/2}$ в составе А:

$$m(\text{BO}_{n/2}) = m(\text{A}) - m(\text{CuO}) - m(\text{H}_2\text{O}) = 5.9 - 3.2 - 5.9 \times 0.122 = 1.98 \text{ г.}$$

Из условия могут быть также найдены следующие данные:

$$n(\text{CuO}) = 3.2 / 80 = 0.04 \text{ моль;}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 5.9 \times 0.122 / 18 = 0.04 \text{ моль;}$$

$$n(\text{газа}) = 0.448 / 22.4 = 0.02 \text{ моль;}$$

$$M(\text{BO}_{n/2}) = 1.98 / 0.02 = 99 \text{ г/моль;}$$

при $n = 1$ получаем $M(\text{B}) = 99 - 0.5 \times 16 = 91 \text{ г/моль}$. Этой молярной массе может соответствовать цирконий, однако он не проявляет валентность 1 и не соответствует условию задачи;

при $n = 2$ получаем $M(\text{B}) = 99 - 16 = 83 \text{ г/моль}$. Нет подходящего элемента с такой

молярной массой;

при $n = 3$ получаем $M(B) = 99 - 1.5 \times 16 = 75$ г/моль. Этой молярной массе с учетом округления соответствует мышьяк, который проявляет в соединениях валентность 3.

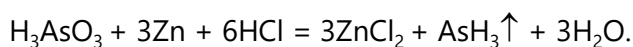
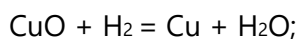
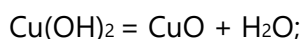
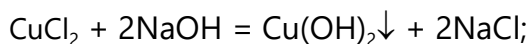
Таким образом, элемент В – это мышьяк, а общая формула соединения $x\text{CuO} \times 2y\text{AsO}_{3/2} \times z\text{H}_2\text{O}$ или $x\text{CuO} \times 2y\text{AsO}_{1.5} \times z\text{H}_2\text{O}$ или $x\text{CuO} \times y\text{As}_2\text{O}_3 \times z\text{H}_2\text{O}$

$$x : y : z = 0.04 : 0.02/2 : 0.04 = 0.04 : 0.01 : 0.04 = 4 : 1 : 4.$$

С учетом этого, общая формула имеет вид: $4\text{CuO} \times \text{As}_2\text{O}_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$.

Формула с учетом функциональности групп: $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

2. Уравнения реакций:



3. Мышьяк.

Разбалловка:

За установление формулы А	10 б
За уравнения реакций по 2 б	10 б
За указания элемента, образующего токсичные соединения	5 б
Всего	25 б

Задача 11-2

Простые вещества А–Д при обычных условиях находятся в твердом агрегатном состоянии и растворяются в водных растворах щелочей с образованием прозрачных бесцветных растворов.

Вещество А растворяется в растворе гидроксида натрия без выделения газа. При подкислении раствор приобретает интенсивную окраску.

Вещество Б растворяется в растворе гидроксида натрия с выделением бесцветного ядовитого газа Х с неприятным запахом. При подкислении образовавшегося раствора не происходит никаких внешних изменений, тем не менее, реакция происходит и приводит к образованию одноосновной кислоты У.

Вещество В растворяется в растворе гидроксида натрия с выделением бесцветного газа Z, не имеющего запаха. При подкислении образовавшегося раствора выпадает белый осадок, нерастворимый в избытке кислоты.

Вещество Г растворяется в растворе гидроксида натрия с выделением газа Z. При подкислении образовавшегося раствора выпадает белый осадок, растворимый в избытке кислоты с образованием прозрачного бесцветного раствора.

Вещество Д бурно реагирует с раствором гидроксида натрия с выделением газа Z. При подкислении образовавшегося раствора не происходит никаких внешних изменений; образующийся раствор содержит лишь одно растворенное вещество (кроме добавленной в избытке кислоты).

1. Предложите вариант веществ А – Д и Х – Z, если плотность газа Х по газу Z составляет 17.

2. Напишите уравнение упомянутых реакций.

3. Изобразите графическую формулу молекулы У и объясните одноосновность этой кислоты.

Решение

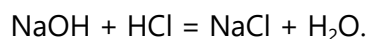
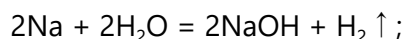
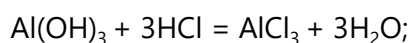
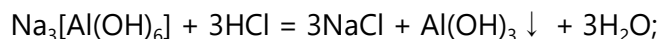
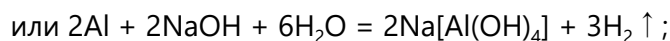
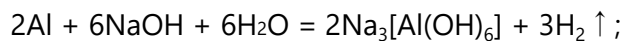
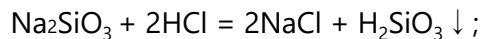
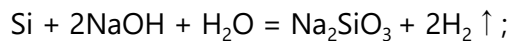
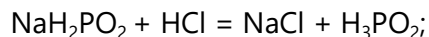
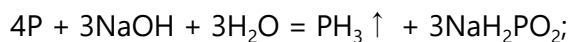
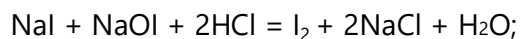
1. Возможный вариант решения:

А – I₂; Б – P; В – Si (вероятны другие варианты);

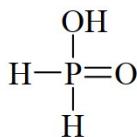
Г – Al (или другие металлы, образующие белые амфотерные гидроксиды – Be, Zn и др);

Д – Na; X – PH₃; Y – H₃PO₂; Z – H₂.

2. Уравнения реакций:



3. Кислота H₃PO₂ является одноосновной, поскольку лишь один из атомов Н в ее молекуле связан с атомом О (остальные два связаны с атомом Р и не отщепляются при действии щелочей):

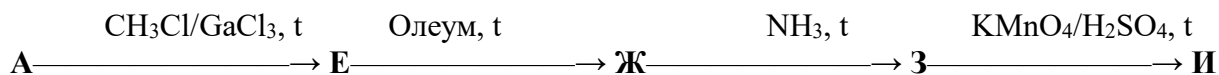
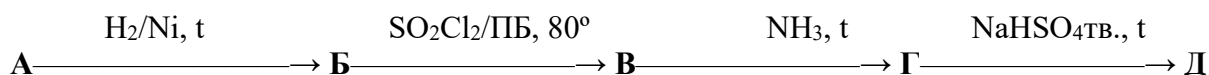


Разбалловка:

За формулы веществ А – Д и X – Z по 1 баллу	8 б
За уравнения реакций образования гидроксокомплексов алюминия 2 б, за все остальные реакции по 1 б	12 б
За объяснение одноосновности кислоты и графическую формулу	2 + 3 = 5 б
Всего	25 б

Задача 11-3

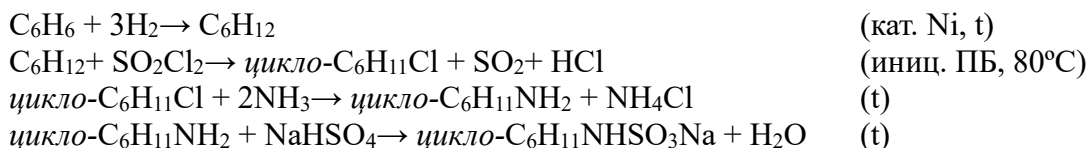
Расшифруйте схему получения двух сульфамидных подсластителей: цикламата натрия Д (пищевая добавка E952, в 26 раз слаще сахара, содержит 35.82% С, 5.97% Н, 6.965% N, 23.88% O, 15.92% S, остальное – металл, M_r<400) и сахарина И (пищевая добавка E954, в 400 раз слаще сахара, гетероциклическое соединение, M_r=183 г/моль). Известно, что массовое соотношение углерода и водорода равно: 12.0 (А), 6.545 (В), 9.333 (З), 6.0 (углеводород Б). Составьте структурные формулы веществ А-И, напишите уравнения реакций. ПБ – пероксид бензоила, инициатор радикальных реакций, используется как малая добавка.



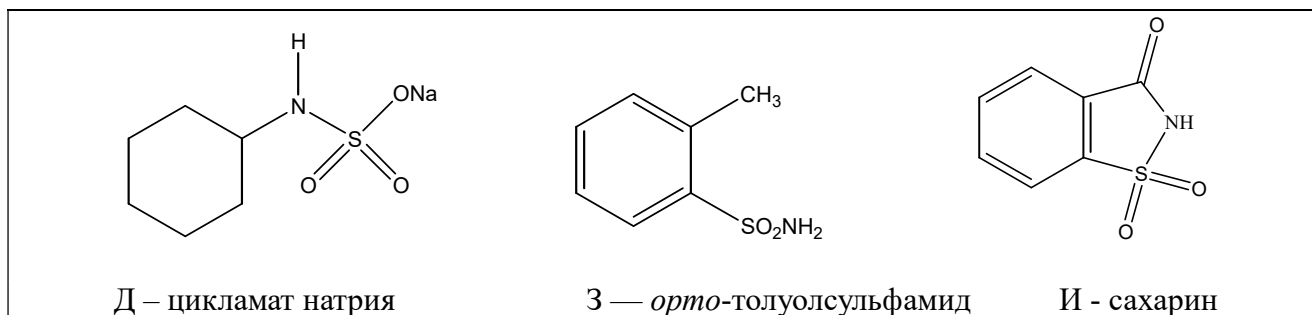
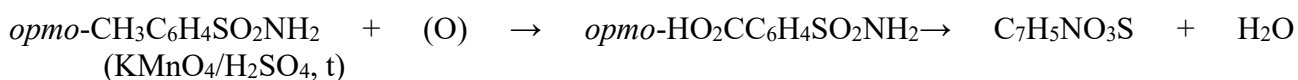
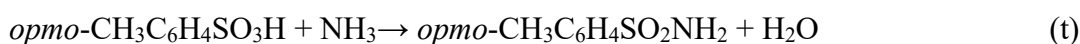
Решение

По данным элементного анализа определим состав цикламата натрия Д. $\omega\text{C} : \omega\text{H} : \omega\text{N} : \omega\text{O} : \omega\text{S} : \omega\text{Na} = 35.82/12 : 5.97/1 : 6.965/14 : 23.88/16 : 15.92/32 : 11.445/23 = 2.985 : 5.97 : 0.4975 : 1.4925 : 0.4975 : 0.4976 = 6:12:1:3:1:1$. Простейшая формула $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{SNa}$. Расчетное значение $M_r=201$. Значит удвоенная формула $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2\text{Na}_2$ ($M_r=402$) не применима.

Углеводород Б при соотношении масс С и Н, равном 6, должен иметь соотношение количества атомов С и Н равное 1:2. Простейшая формула CH_2 . Очевидно, Б - это C_6H_{12} , судя по тому, что продукт Д имеет 6 атомов углерода.



В схеме получения сахарина на стадии сульфирования толуола образуется *пара*-толуолсульфокислота (80-90%) и *орто*-толуолсульфокислота (10-20%). Продукт Ж – *орто*-изомер, поскольку на последней стадии должна пройти дегидратация *орто*-карбоксібензолсульфамида с гетероциклизацией (внутримолекулярное ацилирование аминогруппы).

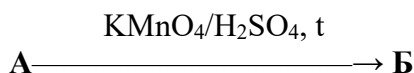


Разбалловка:

За структурные формулы 9 веществ по 1 б.	9 б
За 8 уравнений реакций по 2 б.	16 б
Всего	25 б

Задача 11-4

Окисление 41.5 г ароматического соединения А дает 41.5 г ароматического соединения Б. При нагревании в присутствии избытка концентрированной серной кислоты смеси 41.5 г А и 41.5 г Б они полностью прореагируют с образованием 74 г полимерного продукта В. Данный полимер может использоваться в качестве активной фазы для хроматографического разделения энантиомеров. Он содержит 72.97% С, 5.41% Н, 21.62% О. В ¹Н ЯМР спектрах веществ Б, В и А имеются сигналы соответственно 2, 3 и 4 структурно неэквивалентных атомов водорода. Вещества А и В хиральны. Сколько оптических изомеров имеет вещество А? Нарисуйте их. Определите структурные формулы А, Б, В и напишите уравнения реакций. Для первой стадии расставлять коэффициенты не обязательно.

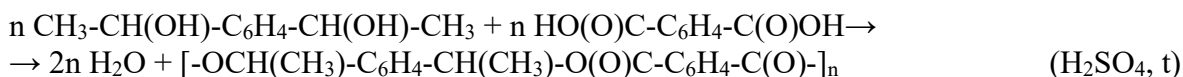


Решение

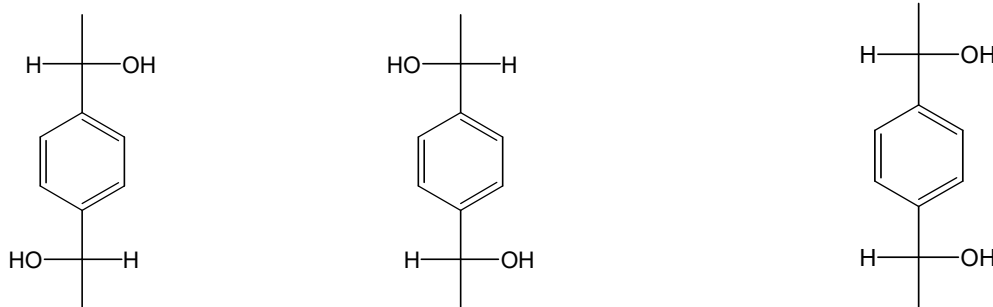
По массовым долям элементов выведем формулу вещества В. $\omega_C : \omega_H : \omega_O = 72.97/12 : 5.41/1 : 21.62/16 = 6.08 : 5.41 : 1.35 = 4.5:4:1 = 9:8:2$. Простейшая формула мономерного звена полимера $C_9H_8O_2$. В условии сказано, что А и Б являются ароматическими, значит содержат более 6 атомов углерода каждый. Значит в мономерном звене В должно быть более 12 атомов углерода. Предположим формулу $C_{18}H_{16}O_4$, при этом $M=296$ г/моль. Условия реакции А с Б напоминают реакцию этерификации спирта с кислотой с образованием сложного эфира и воды.

Определим количество звеньев сложного эфира: $74/296=0.25$ моль. При этом выделяется вода: $m(H_2O)=41.5+41.5-74=9$ г. Количество воды 0.5 моль, оно в 2 раза больше количества эфира. Следовательно, В - это диэфир, получаемый этерификацией двухатомного спирта и дикарбоновой кислоты.

Определим молярные массы спирта и кислоты. Они обе равны $41.5/0.25=166$ г/моль. Карбоновая кислота должна содержать две карбокси-группы $COOH$ по 45 г/моль и бензольное кольцо. Это терефталевая кислота $HOOC-C_6H_4-COOH$, именно она имеет два разных типа атомов водорода. Двухатомный хиральный спирт, окисляющийся до терефталевой кислоты — это 1,4-бис(1-гидроксиэтил)бензол. В его молекуле 4 типа атомов водорода. Наличие 2 асимметрических атомов углерода приводит к существованию 3 оптических изомеров (оптически активные RR и SS, а также один оптически неактивный RS).



оптически активные RR и SS, оптически неактивный RS



Разбалловка:

За вывод формул А, Б, В по 4 б	12 б
За 2 уравнения реакций по 4 б	8 б
За верное число изомеров и их рисунки	5 б
Всего	25 б