

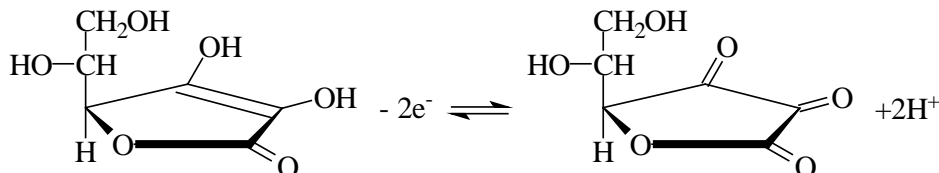
**Межрегиональная олимпиада школьников
«БУДУЩИЕ ИССЛЕДОВАТЕЛИ – БУДУЩЕЕ НАУКИ»
ФИНАЛЬНЫЙ ТУР 2021/22**

Время выполнения – 180 минут

11 класс

Задача 11-1

Аскорбиновая кислота – это органическое соединение с формулой $C_6H_8O_6$, она необходима для нормальной жизнедеятельности человека. В химических реакциях ее можно окислить до дегидроаскорбиновой кислоты.



Для определения содержания аскорбиновой кислоты две таблетки препарата «Витамин С» измельчили и растворили в воде. После отделения вспомогательных веществ раствор количественно перенесли в мерную колбу и довели его объем водой до 100 мл. Для определения аскорбиновой кислоты к 10 мл полученного раствора добавили 5 мл раствора серной кислоты (2 моль/л), 20 мл раствора йода с концентрацией 0.05 моль/л и оставили для полного протекания реакции на 5 минут. На связывание избытка йода потребовалось 9.0 мл раствора тиосульфата натрия с концентрацией 0.1 моль/л.

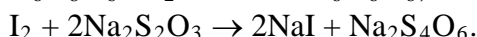
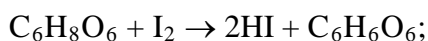
1. Напишите уравнения протекающих реакций, если известно, что одним из продуктов реакции является тетрагидрат натрия.

2. Вычислите массу аскорбиновой кислоты, содержащейся в одной таблетке «Витамина С».

3. Среднесуточная потребность в аскорбиновой кислоте составляет 75 мг. Мандарины содержат 22 мг аскорбиновой кислоты на каждые 100 г, массовая доля их несъедобной части составляет 26%. Какую массу мандаринов надо съесть человеку, чтобы удовлетворить суточную потребность в витамине С?

Решение

1.



2. К 10 мл раствора аскорбиновой кислоты прибавили $0.05 \text{ моль/л} \cdot 0.02 \text{ л} = 0.001 \text{ моль}$ йода I_2 . С тиосульфатом натрия прореагировало $(0.1 \text{ моль/л} \cdot 0.009 \text{ л})/2 = 0.00045 \text{ моль}$ йода. Следовательно, на взаимодействие с аскорбиновой кислотой потребовалось $0.001 - 0.00045 = 0.00055 \text{ моль}$ йода. Такое же количество аскорбиновой кислоты содержалось в 10 мл раствора, а в 100 мл содержалось $0.00055 \cdot 10 = 0.0055 \text{ моль}$ аскорбиновой кислоты массой $0.0055 \text{ моль} \cdot 176 \text{ г/моль} = 0.968 \text{ г}$. В одной таблетке содержится $0.968/2 = 0.484 \text{ г}$ или 484 мг аскорбиновой кислоты.

3. Для удовлетворения суточной дозы витамина С необходимо съесть $\frac{75 \text{ мг} \cdot 100 \text{ г}}{22 \text{ мг} \cdot (1 - 0.26)} \cong 461 \text{ мг}$.

Разбалловка:

За написание уравнений реакций (по 5 б)	10 б
За расчет массы аскорбиновой кислоты в одной таблетке	10 б
За расчет массы мандаринов	5 б

Итого 25 баллов

Задача 11-2

Три бинарных соединения **X**, **Y** и **Z** содержат один и тот же химический элемент. Массовая доля этого элемента во всех соединениях одинакова и равна 12.5%. Соединение **X** является твердым и при нагревании разлагается. Соединение **Y** представляет собой жидкость с температурой кипения 114°C. Соединение **Z** – бесцветный газ, который проявляет сильные восстановительные свойства и при окислении кислородом образует распространенное твердое вещество. Плотность газообразной смеси соединений **Y** и **Z** не зависит от отношения их парциальных давлений.

1. Определите соединения **X-Z**. Ответ поясните и подтвердите соответствующими расчетами.

2. Напишите для каждого из соединений **X-Z** по два уравнения реакции, которые характеризуют их химические свойства.

3. Предложите по одному способу получения соединений **X-Z**.

При решении молярные массы атомов элементов округляйте до целых чисел.

Решение

1. Легко догадаться, что элементом, общим для всех трех соединений, является водород, поскольку в соединениях на него приходится всего 12.5% массы. Установим природу второго элемента Э в каждом из соединений. В зависимости от его валентности n элементарную формулу соединения можно представить в виде ЭH_n . С учетом этого можно записать:

$$\frac{m(\text{H})}{M(\text{H})} : \frac{m(\text{Э})}{M(\text{Э})} = n; \quad \frac{12.5}{1} : \frac{100-12.5}{M(\text{Э})} = n; \quad 12.5 : \frac{87.5}{M(\text{Э})} = n; \quad M(\text{Э}) \cdot \frac{12.5}{87.5} = n;$$

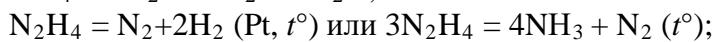
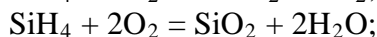
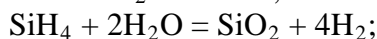
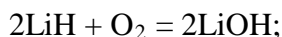
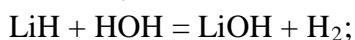
$$M(\text{Э}) = \frac{87.5}{12.5} \cdot n = 7 \cdot n.$$

Отсюда	$n = 1, M(\text{Э}) = 7$	Э – Li(I)	формульная единица	LiH
	$n = 2, M(\text{Э}) = 14$	Э – N(II)	формульная единица	NH ₂
	$n = 3, M(\text{Э}) = 21$	Э – нет		
	$n = 4, M(\text{Э}) = 28$	Э – Si(IV)	формульная единица	SiH ₄
	$n = 5, M(\text{Э}) = 35$	Э – нет		
	$n = 6, M(\text{Э}) = 42$	Э – нет		
	$n = 7, M(\text{Э}) = 49$	Э – нет		

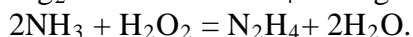
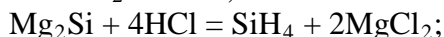
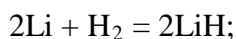
Соединение **X** – это гидрид лития LiH, так как только оно является твердым.

Плотность смеси газов **Y** и **Z** не зависит от отношения их парциальных давлений. Это означает, что их молярные массы одинаковы. Тогда **Y** – N₂H₄, **Z** – SiH₄ (при окислении образует SiO₂).

2.



3.



Разбалловка:

За установление формул соединений по 2 балла

6 б

За объяснение

1 б

За уравнения реакций по 2 б

18 б

Итого 25 баллов

Задача 11-3

Вещество А сгорает с образованием только воды и CO_2 . Массовые доли углерода и водорода в нем отличаются ровно на порядок. Вещество А восстанавливается избытком водорода (Pt, t°) до продукта $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$; избытком литийалюминийгидрида (с последующим гидролизом разбавленной HCl) до $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$; избытком натрийборгидрида (с последующим гидролизом разбавленной HCl) до $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$. Вещество А легко ($20-50^\circ\text{C}$) окисляется перманганатом калия в нейтральной среде; аммиачным раствором оксида серебра. Озонолиз вещества А с последующим гидролизом приводит к двум органическим продуктам, один из которых метаналь. Длительное нагревание жидкого А в присутствии малых количеств (0.5%) пероксида водорода приводит к твердому прозрачному продукту. Напишите уравнения указанных реакций и структурные формулы исходного А и всех органических продуктов. Учтите, что все кратные связи в молекуле А образуют единую цепь π - π сопряжения.

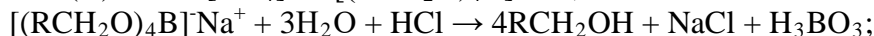
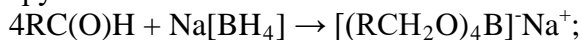
Решение

По результатам 3 реакций восстановления можно сделать вывод, что молекула А включает 5 атомов углерода, 2 атома кислорода и водород. Моль вещества А содержит 60 г углерода, значит водорода в 10 раз меньше, то есть 6 г. Формула А – $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$. Описанные свойства свидетельствуют о наличии альдегидной, кетонной и алкеновой групп, объединенных единой цепью π - π сопряжения. Озонолиз дает метаналь, значит имеется концевая алкеновая группа $\text{H}_2\text{C}=\text{C}<$.

Структурная формула вещества А: $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{=CH}_2)-\text{C}(\text{O})\text{H}$ (2-ацетилпропеналь).

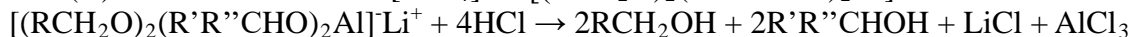
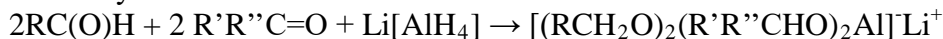
Водород (Pt, t°) гидрирует все кратные связи (алкеновую, альдегидную, кетонную):
 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{=CH}_2)-\text{C}(\text{O})\text{H} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{OH}$.

Натрийборгидрид гидрирует альдегидную, не затрагивая кетонную и алкеновую группы:



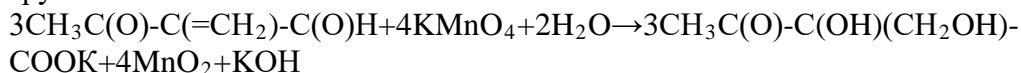
где $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$.

Литийалюминийгидрид гидрирует альдегидную и кетонную группу, не затрагивая алкеновую:



где $\text{RC}(\text{O})\text{H}$ и $\text{R}'\text{R}''\text{C}=\text{O}$ – альдегидная и кетонная группы в составе вещества А.

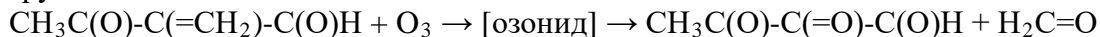
Перманганат калия в мягких условиях ($20-50^\circ\text{C}$) окисляет алкеновую и альдегидную группы:



В реакцию серебряного зеркала ($20-50^\circ\text{C}$) вступает только альдегидная группа:



Озонолиз расщепляет $>\text{C}=\text{C}<$ группу, и по месту разрыва образуются две $>\text{C}=\text{O}$ группы:



Пероксид водорода – радикальный инициатор полимеризации мономера А с образованием твердого полимера.



Другие варианты изомеров $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$, содержащих $>\text{C}=\text{C}<$, $\text{C}(\text{O})\text{H}$, $>\text{C}=\text{O}$, не подходят по условиям задачи: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{H}$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{H}$.

Разбалловка

За вывод брутто-формулы вещества А $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$ 26

За структурную формулу вещества А $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{=CH}_2)-\text{C}(\text{O})\text{H}$ 26

За ур. 7 реакций с верными структурными формулами А и продуктов по 3б 21б

Итого 25 баллов

Задача 11-4

Смесь бутадиена-1,3 с водородом (75% водорода по объему) нагрели над некоторым катализатором в замкнутом сосуде. При этом 28.571% бутадиена осталось непрореагировавшим. Объем смеси уменьшился на 28.571% (при той же температуре). Определить состав конечной смеси в мольных процентах.

Решение

Поскольку катализатор гидрирования не указан, предположим 3 возможных варианта.

Вариант №1. Бутадиен гидрируется сразу до бутана.

	2H_2	+	C_4H_6	\rightarrow	C_4H_{10}
Было:	0.75		0.25		0
Прореагировало:	$2x$		x		-
Выделилось:	-		-		x
Стало:	$0.75-2x$		$0.25-x$		x

Количество газов до реакции (было): 1 моль

Количество газов после реакции (стало): $1-2x$ моль

По условию задачи объем уменьшился на 28.571%. Значит из 1 моля исходной смеси образовалось 0.71429 моль продуктов.

Получаем уравнение №1: $0.71429=1-2x$, отсюда: $0.28571=2x$, $x=0.14286$

По условию задачи бутадиена стало 28.571% от исходного.

Это составляет $0.28571 \cdot 0.25=0.071428$ моль.

Получаем уравнение №2: $0.071428=0.25-x$ отсюда: $x=0.178572$, это противоречит решению уравнения №1. Следовательно, вариант №1 ошибочный.

Вариант №2. Бутадиен гидрируется лишь до бутенов.

	H_2	+	C_4H_6	\rightarrow	C_4H_8
Было:	0.75		0.25		0
Прореагировало:	x		x		-
Выделилось:	-		-		x
Стало:	$0.75-x$		$0.25-x$		x

Количество газов до реакции (было): 1 моль

Количество газов после реакции (стало): $1-x$ моль

По условию задачи объем уменьшился на 28.571%. Значит из 1 моля исходной смеси образовалось 0.71429 моль продуктов.

Получаем уравнение №1: $0.71429=1-x$, отсюда: $x=0.28571$

По условию задачи бутадиена стало 28.571% от исходного.

Это составляет $0.28571 \cdot 0.25=0.071428$ моль.

Получаем уравнение №2: $0.071428=0.25-x$ отсюда: $x=0.178572$, это противоречит решению уравнения №1. Следовательно, вариант №2 тоже ошибочный.

Вариант №3. Бутадиен гидрируется до смеси бутана и бутенов (бутен-1 или цис-бутен-2 или транс-бутен-2).

$2\text{H}_2 + \text{C}_4\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}$ и $\text{H}_2 + \text{C}_4\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8$ Представим их одной схемой:

	H_2	+	C_4H_6	\rightarrow	C_4H_8	+	C_4H_{10}
Было:	0.75		0.25		0		0
Прореагировало:	$x+2y$		$x+y$		-		-
Выделилось:	-		-		x		y
Стало:	$0.75-x-2y$		$0.25-x-y$		x		y

Количество газов до реакции (было): 1 моль

Количество газов после реакции (стало): $1-x-2y$ моль
По условию задачи объем уменьшился на 28.571%. Значит из 1 моля исходной смеси образовалось 0.71429 моль продуктов.
Получаем уравнение №1: $0.71429=1-x-2y$ или: $0.28571=x+2y$

По условию задачи бутадиена стало 28.571% от исходного.

Это составляет $0.28571 \cdot 0.25=0.071428$ моль.

Получаем уравнение №2: $0.071428=0.25-x-y$ или: $0.178572=x+y$

Решаем систему полученных двух уравнений и находим неизвестные x и y :

$y=0.28571-0.178572=0.107138$ $x=0.178572-0.107138=0.071434$

Общее количество продуктов равно: $1-x-2y=1-0.071434-0.21428=0.71429$ моль

Состав конечной смеси:

$n(\text{H}_2)=0.75-x-2y=0.75-0.071434-0.21428=0.46429$ моль. $\chi(\text{H}_2)=0.46429/0.71429=0.65$ (65%).

$n(\text{бутана})=0.10714$ моль. $\chi(\text{бутана})=0.10714/0.71429=0.15$ (15%).

$n(\text{смеси бутенов})=0.071434$ моль. Мольная доля $\chi(\text{C}_4\text{H}_8)=0.071434/0.71429=0.1$ (10%).

$n(\text{C}_4\text{H}_6)=0.071428$ моль. $\chi(\text{C}_4\text{H}_6)=0.071428/0.71429=0.1$ (10%).

Ответ: В состав продуктов входят водород (65%), бутан (15%), смесь бутенов (10%) и бутадиен (10%). Всего 100%. Возможные изомеры бутена: бутен-1 или цис-бутен-2 или транс-бутен-2.

Разбалловка

За 2 уравнения гидрирования C_4H_6 до C_4H_8 и C_4H_{10} по 2 б 4 б

За определение H_2 65%), C_4H_{10} (15%), C_4H_8 (10%), C_4H_6 (10%) по 4 б

16 б

За анализ возможности гидрирования только до C_4H_{10} , только до C_4H_8 по 2 б 4 б

За указание возможных изомеров бутена 1 б

Итого 25 баллов