

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

Время выполнения – 180 минут

10 класс

Задача 10-1

Вещество А является кислотой и представляет собой легкорастворимые бесцветные кристаллы, расплывающиеся на воздухе. Эту кислоту можно получить действием хлора на суспензию йода в воде при нагревании (способ 1) или взаимодействием йода с горячей концентрированной азотной кислотой (способ 2). При нагревании А до 250°C образуется белый кристаллический порошок соответствующего ангидрида кислоты А.

1. О каком веществе идет речь? Поясните свой ответ.

2. Запишите уравнения протекающих реакций.

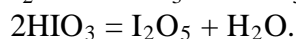
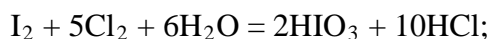
3. Рассчитайте объем хлора (давление 101325 Па, температура 305 К), необходимого для получения 5.00 г вещества А первым способом. Выход реакции составляет 87%, йод находится в избытке.

4. Какая масса йода необходима для получения 7.00 г ангидрида кислоты А, если кислоту получают вторым способом? Выход реакции на стадии получения кислоты составляет 84%, на стадии синтеза ангидрида – 80%.

Решение

1. Исходя из условия задачи, можно сделать вывод, что речь идет о кислотах с общей формулой HIO_x . Из таких кислот известны HIO , HIO_3 и HIO_4 . HIO не подходит, поскольку существует только в растворах. HIO_4 можно выделить из раствора в виде бесцветных кристаллов $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, но подходящий ангидрид неизвестен. Следовательно, А – HIO_3 , а ангидрид – I_2O_5 .

2.



3.

$$n(\text{HIO}_3) = \frac{5 \text{ г}}{176 \text{ г/моль}} = 0.0284 \text{ моль}; \quad n(\text{Cl}_2)_{(\text{теор})} = \frac{0.0284 \text{ моль} \cdot 5}{2} = 0.071 \text{ моль};$$

$$n(\text{Cl}_2)_{(\text{практ})} = \frac{0.071 \text{ моль}}{0.87} = 0.0816 \text{ моль};$$

$$V(\text{Cl}_2) = \frac{nRT}{P} = \frac{0.0816 \text{ моль} \cdot 8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 305 \text{ К}}{101325 \text{ Па}} = 0.002 \text{ м}^3 = 2 \text{ л}.$$

4.

$$n(\text{I}_2\text{O}_5) = \frac{m(\text{I}_2\text{O}_5)}{M(\text{I}_2\text{O}_5)} = \frac{7 \text{ г}}{334 \text{ г/моль}} = 0.021 \text{ моль};$$

$$n(\text{HIO}_3)_{(\text{теор})} = 0.021 \text{ моль} \cdot 2 = 0.042 \text{ моль};$$

$$n(\text{HIO}_3)_{(\text{практ})} = \frac{0.042 \text{ моль}}{0.8} = 0.0525 \text{ моль};$$

$$n(\text{I}_2)_{(\text{теор})} = \frac{0.0525 \text{ моль}}{2} = 0.02625 \text{ моль};$$

$$n(\text{I}_2)_{(\text{практ})} = \frac{0.02625 \text{ моль}}{0.84} = 0.03125 \text{ моль};$$

$$m(\text{I}_2) = 0.03125 \text{ моль} \cdot 254 \text{ г/моль} = 7.94 \text{ г}.$$

Разбалловка:

За установление вещества А	6 б
За написание уравнений реакций по 3 б	9 б
За расчет объема хлора	5 б
За расчет массы йода	5 б

Итого 25 баллов

Задача 10-2

Титриметрия – это классический метод анализа, широко используемый в химии. В этом методе к известному объему анализируемого раствора небольшими порциями приливают раствор реагента известной концентрации, то есть титруют. Процесс титрования заканчивают в тот момент, когда количество прилитого реагента становится эквивалентным количеству определяемого вещества. Этот момент называют точкой эквивалентности и фиксируют с помощью специально подобранного индикатора. Индикатор подбирают таким образом, чтобы он изменял свою окраску при кислотности, соответствующей кислотности раствора в точке эквивалентности. Наиболее распространенными индикаторами в кислотно-основном титровании являются фенолфталеин, который изменяет свою окраску в слабощелочной среде, и метиловый оранжевый, который изменяет окраску в слабокислой среде.

Анализируемая смесь содержит в своем составе ацетальдегид, этилацетат и некоторые другие вещества. Пробу этой смеси объемом 10.00 мл смешали с 20.00 мл 0.05 моль/л раствора щелочи и 60 мл водного раствора пероксида водорода (избыток), прокипятили в колбе с обратным холодильником в течение 30 минут и охладили. На титрование полученного раствора с фенолфталеином потребовалось 12.10 мл 0.05 моль/л раствора HCl. Вторую пробу исходной смеси объемом 50 мл подвергли реакции серебряного зеркала, масса полученного при этом осадка составила 221 мг.

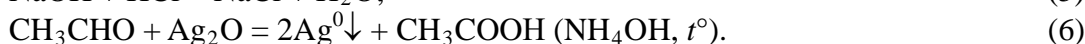
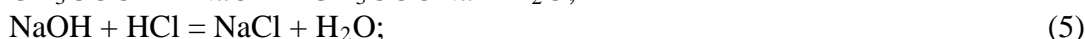
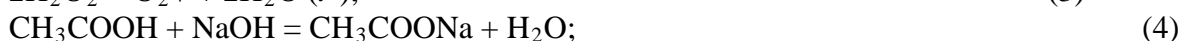
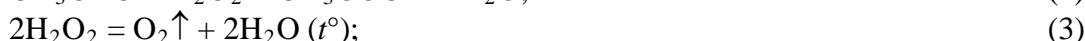
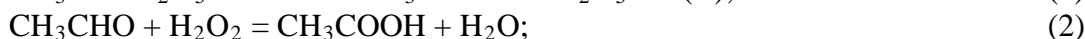
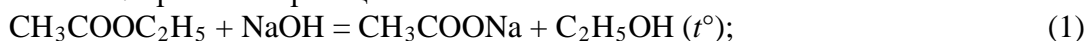
1. Напишите уравнения протекающих реакций. Рассчитайте массовые доли ацетальдегида и этилацетата в пробе, если плотность анализируемой смеси 0.9 г/мл.

2. Какие вещества содержатся в растворе в момент окончания титрования? Как изменился бы состав раствора, если бы вместо фенолфталеина в качестве индикатора при титровании использовали метиловый оранжевый? Ответ поясните.

При расчете учтите, что другие вещества исходной смеси остаются химически инертными во всех изложенных экспериментах. Все изложенные в условии реакции протекают количественно (необратимо).

Решение

1. Уравнения реакций:



Количество NaOH, добавленного к анализируемой пробе объемом 10 мл:

$$n(\text{NaOH}) = 20 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 0.05 \text{ моль/л} = 0.001 \text{ моль}.$$

Количество NaOH, оттитрованного HCl:

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl}) = 12.1 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 0.05 \text{ моль/л} = 0.000605 \text{ моль}.$$

Количество NaOH, прореагировавшего с $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ и CH_3COOH (CH_3CHO) в пробе 10 мл:

$$n(\text{NaOH}) = 0.001 - 0.000605 = 0.000395 \text{ моль}.$$

Общее количество ацетальдегида и этилацетата в пробе объемом 10 мл:

$$n(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) + n(\text{CH}_3\text{CHO}) = 0.000395 \text{ моль}.$$

Количество ацетальдегида в 50 мл смеси:

$$n(\text{CH}_3\text{CHO в 50 мл}) = 0.5 \cdot n(\text{Ag}) = 0.5 \cdot 0.221 / 107.9 = 0.001024 \text{ моль}$$

Количество ацетальдегида в 10 мл смеси:

$$n(\text{CH}_3\text{CHO}) = n(\text{CH}_3\text{CHO в 50 мл}) / 5 = 0.000205 \text{ моль}.$$

Количество этилацетата в 10 мл смеси:

$$n(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = 0.000395 - 0.000205 = 0.00019 \text{ моль}.$$

Массы ацетальдегида и этилацетата в пробе объемом 10 мл:

$$m(\text{CH}_3\text{CHO}) = 0.000205 \text{ моль} \cdot 44 \text{ г/моль} = 0.00902 \text{ г};$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = 0.00019 \text{ моль} \cdot 88 \text{ г/моль} = 0.01672 \text{ г}.$$

Масса 10 мл пробы:

$$m(\text{пробы}) = 10 \text{ мл} \cdot 0.9 \text{ г/мл} = 9 \text{ г}.$$

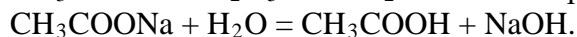
Массовые доли:

$$\omega(\text{CH}_3\text{CHO}) = 0.00902 \text{ г} / 9 \text{ г} = 0.001002 \text{ или } \approx 0.1\%;$$

$$\omega(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = 0.01672 \text{ г} / 9 \text{ г} = 0.001858 \text{ или } \approx 0.19\%.$$

2. В момент окончания титрования с фенолфталеином в растворе находятся следующие вещества:

$\text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ – среда слабощелочная из-за гидролиза CH_3COONa :



(В растворе также присутствует небольшое количество продуктов гидролиза CH_3COONa).

Если титрование проводить с метиловым оранжевым, то после оттитровывания NaOH начнет титроваться CH_3COONa :

$\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$ – в точке эквивалентности среда слабокислая из-за присутствия CH_3COOH (эта точка эквивалентности фиксируется метиловым оранжевым).

При титровании с метиловым оранжевым в момент окончания реакции в растворе будут следующие вещества:



Разбалловка:

За уравнения реакций (3) и (5) в п. 1	1 б·2= 2 б
За уравнения реакций (1), (2), (4) и (6) в п. 1	2 б·4= 8 б
За расчет массовой доли ацетальдегида и этилацетата	4 б·2 = 8 б
За указания состава раствора в момент окончания титрования с фенолфталеином	2 б
За указания состава раствора при использовании метилоранжа	2 б
За пояснение состава раствора при использовании разных индикаторов	3 б

Итого 25 баллов

Задача 10-3

Кристаллогидрат некоторой соли с одной молекулой кристаллизационной воды содержит 39.51% кислорода по массе. Насыщенный водный раствор этой соли разделили на три части. Первую часть обработали концентрированным раствором щелочи и нагрели до кипения, выделившийся бесцветный газ изменил цвет водного раствора лакмуса на синий. При смешивании этого газа с газообразным HBr при комнатной температуре выпадает твердый продукт с массовыми долями водорода 5.36% и брома 71.43%.

Вторую часть обработали концентрированной соляной кислотой. Выделившийся бесцветный газ вызывает помутнение известковой воды; не горит; вызывает изменение окраски щелочного (KOH) раствора перманганата калия в зеленый цвет.

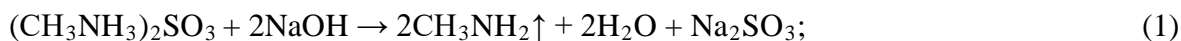
Третью часть выпарили и белый остаток прокалили при высокой температуре, после чего стакан оказался пустым.

Определите состав соли. Приведите краткие пояснения, напишите уравнения реакций.

Решение

Анализируемая соль – моногидрат сульфита метиламмония $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

При нагревании со щелочью выделяется газ метиламин, водный раствор которого аналогично NH_3 имеет щелочную среду. При действии HBr дает соль бромид метиламмония $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ \text{Br}^-$.



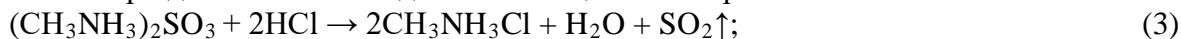
По массовой доле брома определяем молярную массу бромида: $80/0.7143 = 112$ г/моль.

По содержанию водорода определяем наличие 6 атомов H в молекуле бромида:

$$112 \cdot 0.0536 = 6.$$

Оставшаяся масса $112 - 80 - 6 = 26$ г/моль приходится на атомы C и N.

При действии HCl выделяется бесцветный сернистый газ:



Нельзя предположить вместо сульфита карбонат, так как он бы при действии HCl выделил CO_2 , который не дал бы цветную реакцию с перманганатом.

Нельзя предположить место сульфита сульфид, так как он бы выделил H_2S , который является горючим газом.

Нельзя предположить нитрит аммония NH_4NO_2 , так как он бы дал смесь неокрашенного NO и окрашенного NO_2 .

Прокаливание твердого сульфита метиламмония приводит к разложению без остатка:



Содержание кислорода подтверждает состав кристаллогидрата $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:
 $\omega(\text{O}) = 64/162 = 0.3951$ (39.51%).

Гидросульфит метиламмония $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{HSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который дал бы те же самые качественные реакции, не подходит, так как у него была бы $\omega(\text{O}) = 64/131 = 0.4885$ (48.85%).

Разбалловка

За определение формулы $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4 б
За определение сульфит аниона	3 б
За 2 уравнения реакций №4,5 по 3 б	6 б
За 4 уравнения реакций 1,2,3,6 по 3 б	12 б

Итого 25 баллов

Задача 10-4

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 :

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

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%). 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