

Межрегиональные предметные олимпиады КФУ
профиль «Химия»
заключительный этап
2020-2021 учебный год
10 класс

Задача 1. Кстати о кальции. (25 баллов)

Тишину школьного урока химии прервал талантливый ученик Лука:

– Вопрос! Я знаю, что это не относится к теме занятия, но есть ли какие-то интересные соединения у кальция?

Лука правильно уловил суть урока: кальций к теме совершенно не относился, а потому Учитель предложил Луке проделать экспериментальную задачу по качественному анализу некоторых соединений кальция после уроков.

Перед Лукой и Учителем оказалось 5 сухих неокрашенных порошков в пронумерованных пробирках. Лука проверил порции порошков на растворимость в воде: оказалось, что вещество №3 нерастворимо в воде. Универсальный индикатор показал, что в растворах веществ №1 и №2 среда нейтральная, в растворе №4 – щелочная, в растворе №5 – слабощелочная.

Раствор №1 при добавлении концентрированной азотной кислоты образовал дурно пахнущий раствор красного цвета и бурый газ (*р-ция 1*), а с раствором нитрата свинца дал белый осадок (*р-ция 2*). Раствор вещества №2 с обоими этими реактивами никак не изменился, однако Луке удалось при прокаливании вещества №2 наблюдать образование бурого газа (*р-ция 3*). В реакциях, где образовывался бурый газ, Учитель по газоотводным трубкам направлял его в раствор вещества №4, в котором бурый газ растворялся и обесцвечивался (*р-ция 4*). Лука собирался прокалить и вещество №3, однако Учитель испуганно его остановил:

– Не стоит, визуальных признаков у этой реакции нет, однако выделяющимся газом с молярной массой 28 г/моль лучше не дышать (*р-ция 5*)!

Вместо этого Учитель взял красный раствор, оставшийся от *реакции 1*, и добавил по каплям к порошку №3: тот зашипел и медленно растворился, а красный раствор обесцветился (*р-ция 6*). Выделившийся в *реакции 6* газ не имеет цвета и запаха, не горит на воздухе и не поддерживает горение. Красный раствор обесцветился без выделения газа при добавлении к раствору вещества №4 (*р-ция 7*). Однако ни красный раствор, ни растворы №1, №2 и №4 никак не подействовали на раствор №5.

?1. Лука угадал только вещества №1 – №4. Сделайте это и Вы.

?2. Запишите уравнения *реакций 1 – 7*.

Для установления вещества №5 Учитель дал Луке дополнительную информацию:

– Если вещество №5 прокалить при температуре 350°C, то в твердой фазе останется только твердый продукт *реакции 5*. Летучий продукт этой реакции в газообразном состоянии имеет плотность 2.69 г/л при нормальном атмосферном давлении и температуре 117°C. Если раствор вещества №5 подвергнуть электролизу, то на катоде образуется легкий горючий взрывоопасный газ, а на аноде – смесь двух газов в объемном соотношении 2:1 с плотностью по воздуху 1.678. При пропускании этой смеси через раствор №4 объем газа уменьшается в 3 раза, а в осадок выпадает вновь твердый продукт *реакции 5*.

Лука крепко задумался. Считать он не любил.

?3. Помогите Луке разгадать вещество №5.

?4. Запишите уравнения реакций, происходящих при прокаливании и электролизе вещества №5. Продуктам дайте названия.

Задача 2. Многоликий ванадий. (25 баллов)

Ванадий проявляет все степени окисления от +2 до +5: в растворе в кислой среде могут присутствовать ионы V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} , VO_2^+ . Эти формы легко превращаются друг в друга под действием окислителей и восстановителей и легко окисляют и восстанавливают друг друга.

?1. Какая форма ванадия(V) присутствует в сильнощелочной среде?

?2. Запишите уравнение реакции, происходящее при сливании хлорида ванадия(III) и VO_2Cl в среде соляной кислоты.

Для титриметрического определения ванадия в растворе используют самые разные методики, позволяющие селективно оттитровывать разные его формы до фиксированной степени окисления в разных условиях.

Две одинаковые порции раствора объемом 15.00 мл, содержащего сульфат ванадия в неизвестной степени окисления, подкислили серной кислотой. Первую порцию оттитровали 0.03459 М раствором $KMnO_4$ в присутствии индикатора феносафранина, объем титранта, пошедший на титрование, составил 11.36 мл. Вторую порцию оттитровали тем же раствором $KMnO_4$ в присутствии индикатора дифениламинсульфоната бария, результат титрования составил 34.08 мл.

?3. Определите, в какой степени окисления находился ванадий в исходном растворе, и рассчитайте его концентрацию (моль/л). Запишите уравнения реакций, происходящих в первом и втором титровании. Приведите Ваши расчеты.

Раствор 1 содержит $\text{VO}(\text{NO}_3)_2$ и VO_2NO_3 в суммарной концентрации 0.1098 М. На титрование 10.00 мл этого раствора раствором сульфата железа(II) в присутствии фосфорной кислоты (эта процедура позволяет превратить весь ванадий в ванадий(III)) идёт 14.35 мл 0.1349 М раствора FeSO_4 .

Раствор 2 содержит ванадий в двух соседних степенях окисления. 15.00 мл этого раствора оттитровали 0.06139 М раствором KMnO_4 в присутствии дифениламинсульфоната бария в кислой среде. Объем титранта составил 12.33 мл. На титрование полученного в результате этого титрования раствора в среде фосфорной кислоты пошло 21.99 мл 0.1349 М раствора FeSO_4 .

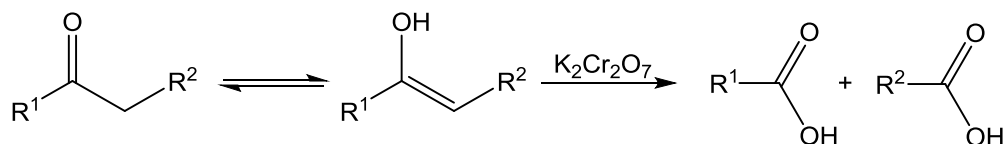
?4. Рассчитайте концентрации солей в **растворе 1**.

?5. Какие ванадийсодержащие ионы и в каких концентрациях присутствуют в **растворе 2**? Ответ подтвердите расчетом.

?6. Какой объем **раствора 1** необходимо добавить к 100 мл подкисленного **раствора 2**, чтобы в полученном растворе содержался ванадий только в степени окисления +4?

Задача 3. Способы окисления кетонов. (25 баллов)

Кетоны устойчивы к действию большинства окислителей, однако их обработка смесью дихромата калия и серной кислоты в жёстких условиях ведёт к разрыву C-C связи и образованию смеси карбоновых кислот. Реакция идёт через промежуточное образование енола:



?1. Запишите уравнение реакции окисления пентанона-3 смесью дихромата калия и серной кислоты с коэффициентами.

Несимметричные кетоны обычно способны образовывать две разные енольные формы, что приводит к образованию более сложной смеси.

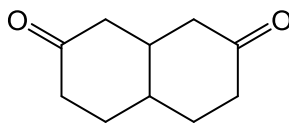
?2. Какие продукты образуются при окислении октанона-3 смесью дихромата калия и серной кислоты? Нарисуйте их структурные формулы.

Известно, что при окислении бутанона указанными реагентами образовалась смесь уксусной и пропионовой кислот в соотношении 5:1.

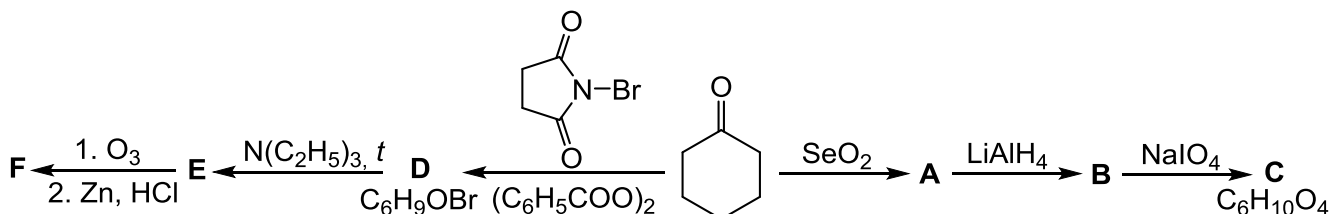
?3. Считая, что кислоты образуются из равновесной смеси енольных форм, рассчитайте константу равновесия превращения менее устойчивой енольной формы бутанона в более устойчивую. Изменится ли равновесное соотношение енольных форм: а) при увеличении концентрации кислоты, б) при увеличении концентрации бутанона, в) при увеличении температуры?

Более сложные смеси могут образовываться при окислении кетонов, содержащих несколько карбонильных групп.

?4. Приведите структурные формулы всех возможных органических продуктов окисления дихроматом калия в присутствии серной кислоты diketона, изображённого ниже:



Кетоны удается косвенно превращать в окисленные производные и иными способами. Ниже приведена цепочка превращений с участием циклогексанона:



?5. Нарисуйте структурные формулы веществ А – F, полученных из циклогексанона по приведенной схеме.

Задача 4. Дважды ядовитый. (25 баллов)

Цианид ртути(II) – крайне ядовитое вещество. В твердом виде он имеет молекулярное строение. При нагревании до 350°C он возгоняется с частичным разложением на пары ртути и дициан (газ с формулой C₂N₂), при этом часть цианида ртути остается неразложившейся в газовой фазе. В одном опыте при нагревании цианида ртути была получена газообразная смесь с плотностью по воздуху 4.88.

?1. Рассчитайте тепловые эффекты процессов возгонки цианида ртути (без разложения) и превращения твердого цианида ртути в дициан и пары ртути. Известны энергии связей ртуть-углерод в молекуле Hg(CN)₂ (280 кДж/моль), углерод-углерод в C₂N₂ (281 кДж/моль) и энтальпии образования твердого (264 кДж/моль) и газообразного цианида ртути (372 кДж/моль).

?2. Определите состав газовой смеси, образовавшейся при разложении, в мольных %.

?3. Рассчитайте константу равновесия реакции $\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{г.}) \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{г.}) + \text{C}_2\text{N}_2(\text{г.})$ в условиях проведения опыта, если общее давление в газовой смеси составило 0.5 бар.

Газообразный дициан по поведению во многих процессах подобен галогенам. Так, на свету он, подобно молекулам галогенов, частично разлагается с образованием неустойчивых частиц, которые довольно быстро вновь соединяются в дициан. Это позволило изучить строение и свойства дициана методом флэш-фотолиза: в этом методе неустойчивые радикалы генерируют коротким интенсивным пучком света, а затем следят за поведением образовавшихся радикалов.

?4. Нарисуйте структурные формулы молекулы дициана и радикалов, образующихся при его разложении на свету. Укажите в структурных формулах все неподеленные электронные пары и неспаренные электроны.

?5. Рассчитайте, какая энергия необходима для разложения одной молекулы C_2N_2 (в Дж).

?6. Рассчитайте максимальную длину волны света, который способен вызвать разложение C_2N_2 .

?7. Предполагая, что весь избыток энергии фотона, поглощенного молекулой, превращается в кинетическую энергию образующихся при разрыве связи радикалов, рассчитайте скорость радикалов, если использовался лазер с длиной волны света 230 нм.

Дополнительная информация:

Число Авогадро $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$

Энергия кванта света с длиной волны λ : $E = hc/\lambda$

Постоянная Планка: $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с

Скорость света в вакууме: $c = 2.998 \cdot 10^8$ м/с.