

Харківська обласна хімічна олімпіада 2018 р.

11 клас

1. Якісні методи. Уявіть, що у вас є непідписані капсули зі зразками наступних речовин: ацетилен, гліцерин, гліцин, етанол, мурашина кислота, фенол, хлороформ, циклогексен.

1. Наведіть структурні формули перерахованих сполук.

2. Розрізніть ці речовини між собою, використовуючи лише наступні реагенти: аміачний розчин аргентум (I) оксиду, купрум (II) гідроксид, ферум (III) хлорид, бромна вода, калій перманганат, розжарений мідний дріт. Напишіть схеми усіх якісних реакцій, які ви при цьому використали.

2. Класична неорганіка. Бінарна речовина **A** масою 35.88 г, що є сильним окисником, при нагріванні до 690 °С втрачає половину кисню і перетворюється на жовту речовину **B** масою 33.48 г, яка при охолодженні змінює колір на блідо-червоний. Якщо нагрівання тієї ж наважки **A** проводити за температури 500 °С, то **A** втрачає 1/3 кисню, при цьому утворюється 34.28 г речовини **B**. При розчиненні **B** в льодяній оцтовій кислоті утворюється лише сіль **Г**, а при розчиненні **B** – суміш солей **Г** та **Д** в співвідношенні 2:1. Для одержання **A** на сполуку **B** діють нітратною кислотою (при цьому випадає осад **A**, а в розчині залишається сіль **Е**), або сіль **Г** обробляють лужним розчином хлорного вапна.

1. Розшифруйте сполуки **A-E**, якщо **A**, **B** та **B** мають однаковий якісний склад. Напишіть рівняння всіх згаданих в задачі реакцій.

2. Який істинний хімічний склад **B**?

3. Чому речовина **B** змінює колір при охолодженні? Розрахуйте температуру цього переходу, якщо для цього процесу в даному температурному інтервалі $\Delta H = 1.6$ кДж/моль, $\Delta S = 2.1$ Дж/(моль·К).

4. Напишіть рівняння реакцій **A** з концентрованими хлоридною та сульфатною кислотами.

3. Гемоглобін. Гемоглобін – основний білок дихального циклу, який переносить кисень від органів дихання до тканин і вуглекислий газ від тканин до органів дихання. Молярну масу гемоглобіну визначають за допомогою вимірювання осмотичного тиску його розчину. Було встановлено, що розчин 25 г гемоглобіну в 1 л води має осмотичний тиск $9.4 \cdot 10^{-3}$ атм при 25 °С.

1. Розрахуйте молярну масу гемоглобіну.

Для визначення теплового ефекту реакції зв'язування кисню з гемоглобіном 200 мл водного розчину, що містить 15.00 г дезоксигенованого гемоглобіну, насичували киснем в теплоізольованій посудині. Після повного насичення гемоглобіну киснем температура розчину змінилася на 0.046 °С.

2. Підвищилася чи знизилася температура розчину? Поясніть відповідь.

3. Розрахуйте тепловий ефект реакції на моль кисню, враховуючи, що 1 моль гемоглобіну здатний приєднати 4 моль кисню. Теплоємність розчину $C_p = 4.18$ Дж · К⁻¹ · мл⁻¹.

Довідкові дані. Осмотичний тиск розчину (π) пов'язаний з його молярною концентрацією наступним рівнянням: $\pi = cRT$.

4. Алхімічний цар. Для повного згоряння 6.4 г простої речовини **A** необхідно витратити 4.48 л (н.у.) кисню. При цьому утворюється газ **B** з неприємним запахом, який можна окислити до рідини **B** у присутності каталізатору. Розчиненням **B** у воді можна одержати речовину **Г**, що раніше була відома як купоросне масло. При розчиненні залізної пластини у гарячому концентрованому розчині **Г** утворюється розчин солі **Д**. При охолодженні цього розчину випадає осад **Е**, який при прожарюванні до 175 °С втрачає 28.8% своєї маси.

1. Розшифруйте речовини **A-E**. Відповідь підтвердіть розрахунками.

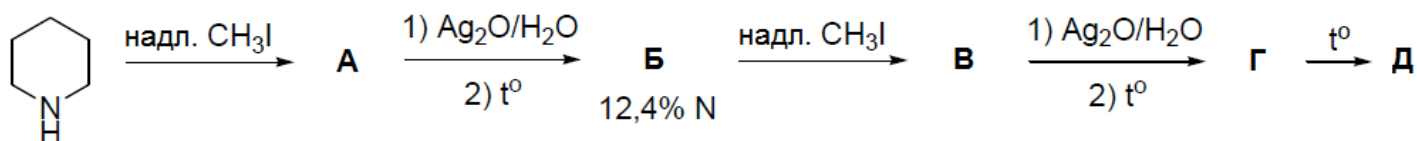
2. Наведіть рівняння всіх згаданих в умові реакцій.

3. Чому залізна пластинка не розчиняється у холодному концентрованому розчині **Г**? Наведіть рівняння реакції.

5. Окислення. В залежності від умов проведення реакції, один і той же вуглеводень можна окислити до різних сполук. Так, окислення *транс*-пентену-2 перманганатом калію може приводити до різних продуктів: у кислому середовищі утворюються кислоти **A** і **B**, а у нейтральному або слабколужному – сполука **B**. Озоноліз цього ж алкену дозволяє одержати шість різних продуктів: у лужному розчині гідроген пероксиду утворюються солі **Г** і **Д**, у присутності натрій борогідриду – сполуки **Е** та **Ж**, а при додаванні оцтової кислоти і цинку – **З** та **И**. Послідовна дія на вихідний алкен *m*-хлорпероксобензойної кислоти та водного розчину луку призводить до виділення сполуки **К**, яка є діастереомером **B**.

1. Напишіть структурні формули сполук **A-K** (для сполук **B** і **К** – з урахуванням стереохімії).
2. Структури яких сполук будуть іншими, якщо замінити *транс*-пентен-2 на *цис*-пентен-2?
3. Напишіть повне рівняння реакції *транс*-пентену-2 з перманганатом калію в розчині сульфатної кислоти.

6. Вуглеводні. Ізомерні вуглеводні **Г** і **Д** ($w_C = 88.2\%$) можна одержати з піперидину, використовуючи перетворення, показані на наведеній нижче схемі.



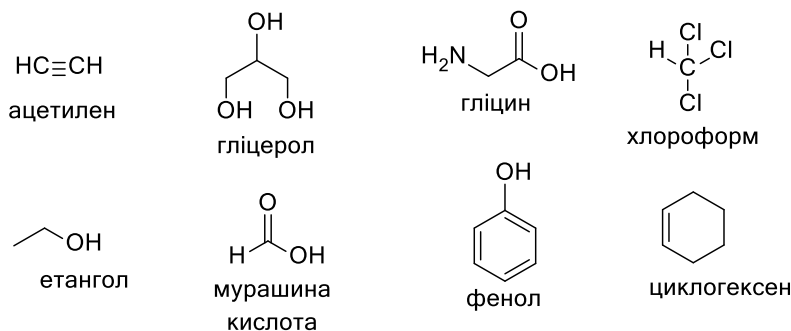
1. Напишіть структурні формули сполук **A – Д**.
- Суміш вуглеводнів **Г** і **Д** повністю прореагувала з 12.0 л (80 °С, 97.83 кПа) водню в присутності платинового каталізатору з виділенням 35.9 кДж тепла. Така ж кількість суміші взаємодіє з 24.5 г 60%-го розчину малеїнового ангідриду в бензолі.
2. Напишіть рівняння описаних реакцій.
3. Встановіть склад вихідної суміші в мольних %.
4. Розрахуйте ентальпії гідрування **Г** і **Д** (кДж/моль), якщо при гідруванні 0.2 моль еквімолярної суміші виділяється 37.3 кДж тепла.
5. Визначте, наскільки ізомер **Д**, що містить спряжену систему подвійних зв'язків, стабільніший, ніж ізомер **Г** з ізольованими подвійними зв'язками (кДж/моль).

7. Завдання експериментального туру. В хімічний стакан з водою доливають органічну сполуку **X**, що являє собою безбарвну рідину зі специфічним запахом, нерозчинну у воді. При інтенсивному перемішуванні в цей же стакан додають розчин сірчаної кислоти до повного розчинення. Утворюється гомогенний світло-жовтий розчин, який ділять на дві частини. До однієї частини при перемішуванні додають розчин броміду і бромату калію в співвідношенні 5:1, випадає білий аморфний осад. До другої частини при інтенсивному перемішуванні доливають гарячий розчин нітриту натрію, спостерігається поступове виділення газу. При додаванні до цього розчину декількох крапель розчину FeCl_3 з'являється інтенсивне синьо-фіолетове забарвлення.

1. Визначте сполуку **X**, якщо при спалюванні її наважки масою 0.1072 г виділяється 156.8 мл (н.у.) вуглекислого газу та 0.081 г води.
2. Напишіть рівняння реакцій.
3. Запропонуйте схему одержання сполуки **X** з метану і неорганічних реагентів.

Розв'язки-11

1. Якісні методи. 1.



2. Ацетилен – знебарвлює розчини бром та перманганату, дає осад з реактивом Толленса.

Циклогексен знебарвлює розчини бром та перманганату, але не реагує з аміачним розчином оксиду срібла.

Гліцерин – розчиняє гідроксид міді (II) з утворенням яскраво-синього комплексу.

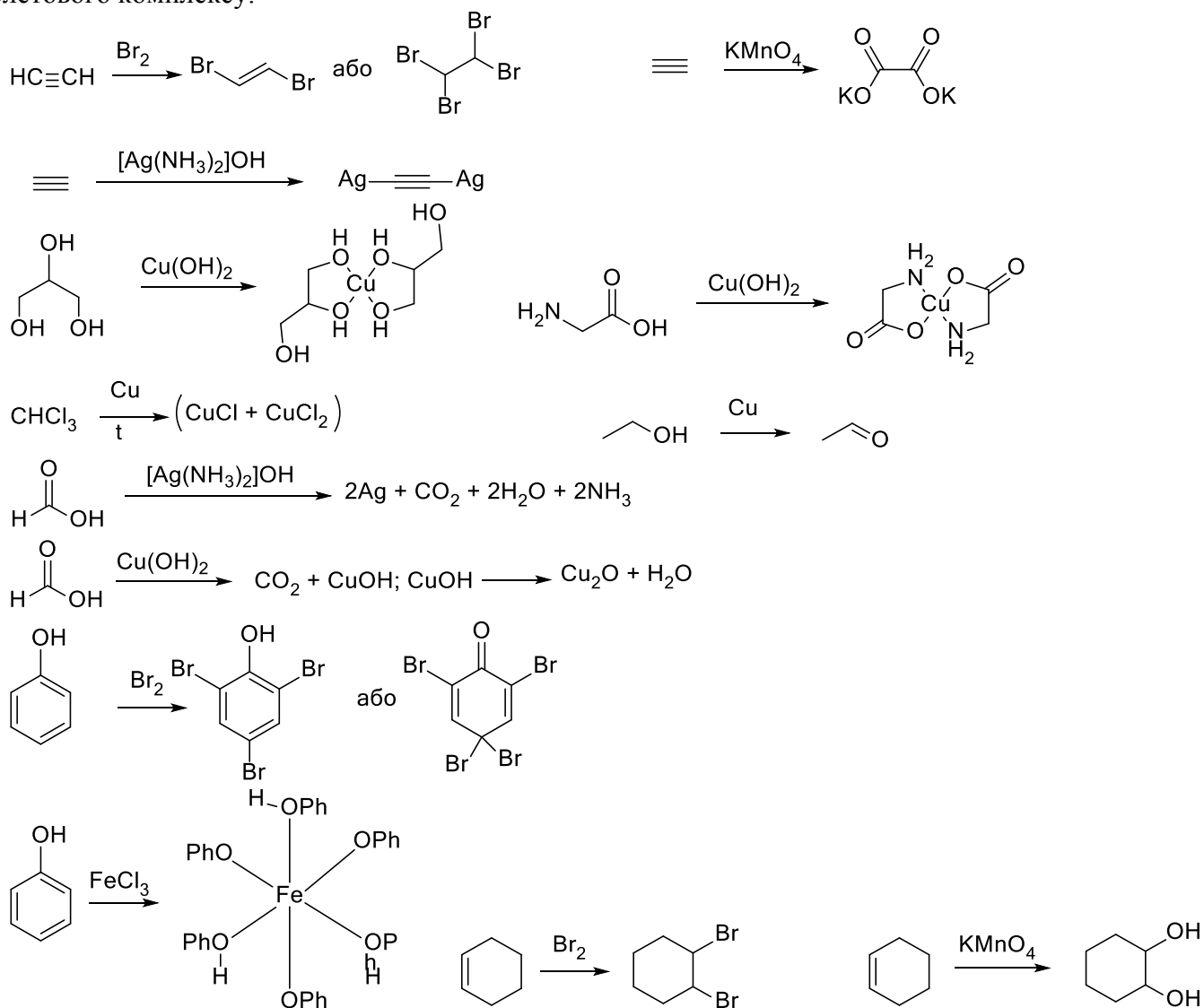
Гліцин – дає фіолетове забарвлення з гідроксидом міді (II) по біуретовій реакції.

Хлороформ дає пробу Бельштейна – мідна проволочка, занурена в хлороформ, забарвлює полум'я в зелений колір.

Етанол при зануренні прожареної мідної проволочки відновлює утворений CuO до Cu , окиснюючись до ацетальдегіду – очищення проволочки та поява характерного запаху.

Мурашина кислота дає реакцію срібного дзеркала.

Фенол реагує з бромною водою з утворенням білого осаду та з хлоридом заліза (III) з утворенням фіолетового комплексу.



2. Класична неорганіка. 1. Виходячи з описаних хімічних властивостей сполук **A**, **B** та **B**, а саме те, що **B** та **B** розчиняються з утворенням солей та утворюються з **A**, втрачаючи кисень, можна припустити, що ці сполуки – оксиди. Тоді, за втратою маси, або масовою часткою, яку можна розрахувати, можна визначити їх склад:

A - M_xO_y ; **B** – $M_xO_{0.5y}$ (втрачає половину кисню)

$$M_xO_y = M_xO_{0.5y} + 0.25yO_2$$

Втрата маси дорівнює:

$$\Delta m = \frac{0.25yM(O_2)}{M(M)x + M(O_2)y} = \frac{35.88 - 33.48}{35.88} = 0.0669$$

$$M(M) = 103.6 \frac{y}{x}$$

Методом підбору:

x	y	M(M)	M	M_xO_y
1	1	103.6	-	-
1	2	207.2	Pb	PbO ₂
2	1	51.8	Cr?	Cr ₂ O?
1	3	310.8	-	-
3	1	34.5	-	-
2	3	155.4	-	-

Отже, отримуємо єдину адекватну відповідь – M – Pb; **A** - PbO₂; **B** – PbO.

Для встановлення складу **B** розраховуємо масову частку кисню, якщо відомо, що втрачається третина всього кисню в оксиді, отже в **B** залишається 2/3 кисню:

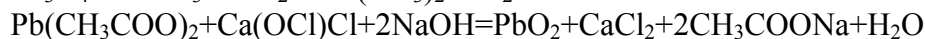
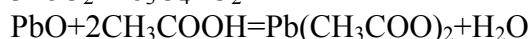
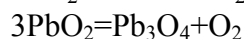
$$\omega(O) = \frac{m(O_2)}{m(Pb_xO_y)} = \frac{(35.88 - 34.28) \times 2}{34.88} = 9.33\%$$

$$x : y = \frac{100 - 9.33}{207.2} : \frac{9.33}{16} = 1 : 1.33 = 3 : 4$$

Оксид **B** – Pb₃O₄. Тоді неважко здогадатись, що:

A - PbO₂; **B** - PbO; **B** - Pb₃O₄; **Г** - Pb(CH₃COO)₂; **Д** - Pb(CH₃COO)₄; **Е** - Pb(NO₃)₂.

Рівняння реакцій:



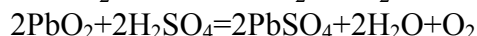
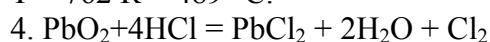
2. Виходячи з співвідношення солей **Г** та **Д**, оксид Pb₃O₄ має склад 2PbO·PbO₂.

3. При охолодженні відбувається зміна алотропної модифікації оксиду, що призводить до зміни забарвлення. Цей процес за температурою переходу можна вважати рівноважним, отже:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

$$1600 - 2.1T = 0$$

$$T = 762 \text{ K} = 489 \text{ }^\circ\text{C}$$



3. Гемоглобін. 1. $\pi = cRT = nRT/V = mRT/MV$;

$$M = mRT/\pi V = 25 \cdot 0.082 \cdot 298 / (9.4 \cdot 10^{-3} \cdot 1) = 6.5 \cdot 10^4 \text{ (г/моль)} = 65 \text{ кг/моль}$$

2. Температура розчину підвищилася, тому що реакція зв'язування кисню з гемоглобіном протікає з виділенням теплоти, так як утворюється хімічний зв'язок.

3. Загальна кількість теплоти, що виділяється:

$$q = C_p \cdot V \cdot \Delta T = 4.18 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{мл}^{-1} \cdot 200 \text{ мл} \cdot 0.046 \text{ K} = 38.5 \text{ Дж};$$

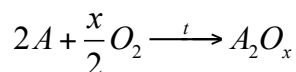
тепловий ефект реакції на 1 моль кисню:

$$Q = q/n(O_2) = q/4n(\text{гем.}) = 38.5 / (4 \cdot 15/65000) = 41700 \text{ (Дж/моль)} = 41.7 \text{ кДж/моль}$$

4. Алхімічний цар. 1. Очевидно, що при спалюванні простої речовини А утворюється оксид Б. Кількість речовини кисню складає

$$n(O_2) = \frac{V}{V_M} = \frac{4.48}{22.4} = 0.2 \text{ моль}$$

Нехай оксид має формулу A_2O_x . Запишемо рівняння реакції:



З цього:

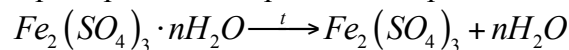
$$n(A) = \frac{2 \cdot n(O_2)}{x/2} = 0.8/x$$

$$A_r(A) = \frac{m(A)}{n(A)} = \frac{6.4}{0.8/x} = 8x$$

x - ціле число і тільки при x = 4 ми можемо отримати правильну відповідь (в інших випадках елемент визначити можна, але оксид не існує).

А - S, Б - SO₂, В - SO₃, Г - H₂SO₄, Д - Fe₂(SO₄)₃

Якщо речовина Е є кристалогідратом, то її формулу можна записати як Fe₂(SO₄)₃·nH₂O. Відомо, що при прожарюванні ця речовина втрачає частину своєї маси - розкладається на сіль та воду.

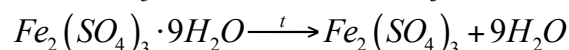
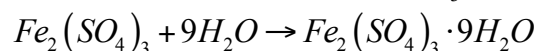
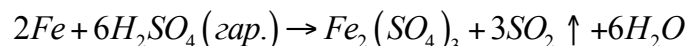
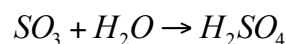
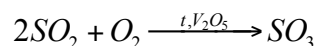
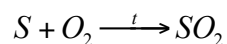


$$\omega(H_2O) = \frac{n \cdot M(H_2O)}{M(Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O)} = \frac{18n}{400 + 18n} = 0.288$$

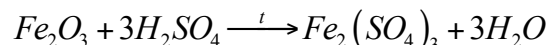
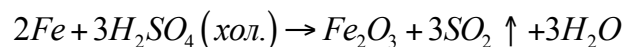
$$n = \frac{400 \cdot 0.288}{18(1 - 0.288)} = 9$$

Е - Fe₂(SO₄)₃·9H₂O

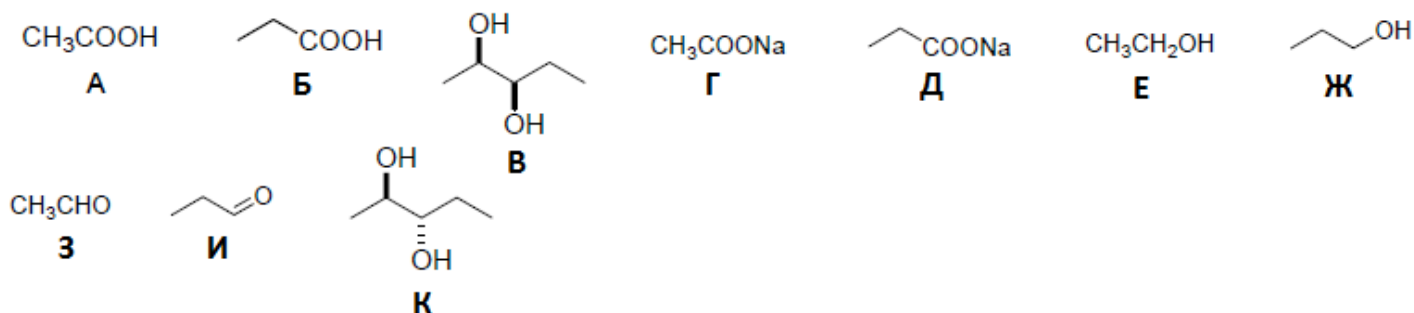
2.



3. Якщо опустити дрiт в холодний розчин сульфатної кислоти, то на його поверхні утвориться оксидна плівка. Розчинення цієї плівки та подальша реакція можливі тільки при нагріванні:



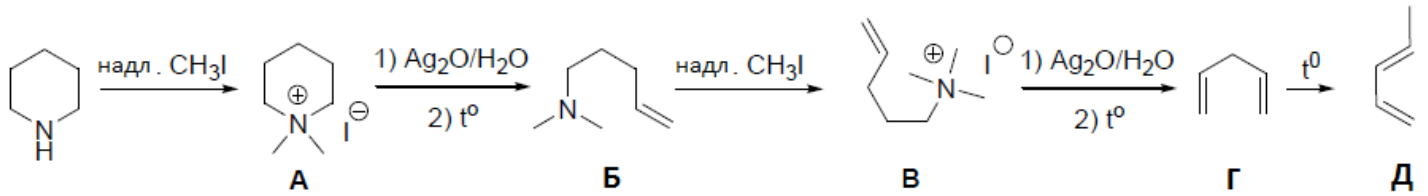
5. Окислення. 1.



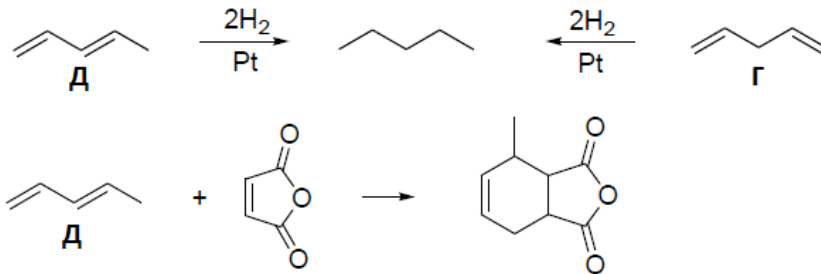
2. Структури **В** і **К** поміняються місцями.

3. $5 CH_3CH=CHC_2H_5 + 8 KMnO_4 + 12 H_2SO_4 = 5 CH_3COOH + 5 C_2H_5COOH + 4 K_2SO_4 + 8 MnSO_4 + 12 H_2O$.

6. Вуглеводні. 1.



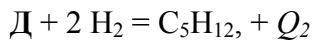
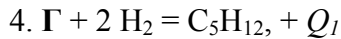
2.



$$3. n(\text{Д}) = n(\text{мал. ангидр.}) = 24.5 \cdot 0.6 / 98 = 0.15 \text{ моль};$$

$$n(\text{Г} + \text{Д}) = n(\text{H}_2) / 2 = 97.83 \cdot 12 / (8.314 \cdot 353 \cdot 2) = 0.2 \text{ моль};$$

$$n(\text{Г}) = 0.2 - 0.15 = 0.05 \text{ моль}; \chi(\text{Г}) = 0.05 / 0.2 = 25\%; \chi(\text{Д}) = 0.15 / 0.2 = 75\%.$$



$$\begin{cases} 0.05Q_1 + 0.15Q_2 = 35.9, \\ 0.1Q_1 + 0.1Q_2 = 37.3; \end{cases}$$

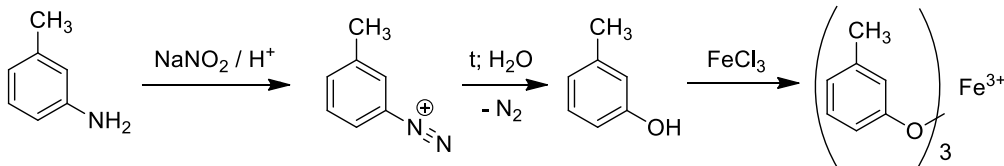
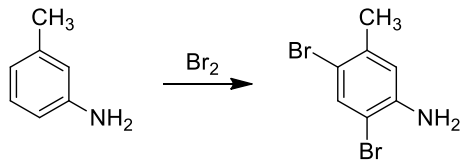
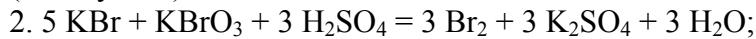
$$Q_1 = 200.5 \text{ кДж/моль}, Q_2 = 172.5 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_1(\text{Г}) = -200.5 \text{ кДж/моль}, \Delta H_2(\text{Д}) = -172.5 \text{ кДж/моль}.$$

$$5. \Delta E = Q_1 - Q_2 = 28 \text{ кДж/моль}.$$

7. **Завдання експериментального туру.** 1. $n(\text{CO}_2) = 0.007$ моль; $n(\text{H}_2\text{O}) = 0.0045$ моль;

$n(\text{C}) : n(\text{H}) = 7 : 9$, отже, **X** – ароматичний первинний амін, що має формулу $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$, до того ж рідкий за стандартних умов. Можливі 2 правильні відповіді: **X** – 2-метиланілін (*o*-толуїдин) або 3-метиланілін (*m*-толуїдин).



3.

