

Московская олимпиада школьников по химии 2011-2012 учебного года.

Задания

11 класс

Глубокоуважаемый Юный химик!

Вам предстоит работа с небезопасными веществами – будьте осторожны и внимательны! Слянку с аммиаком держите закрытой, если Вы его не используете. Если Вам что-либо будет непонятно, обращайтесь к преподавателю. После окончания эксперимента не забудьте помыть всю использованную Вами посуду и помыть руки с мылом! Соблюдайте правила техники безопасности!

Важнейшим разделом современной неорганической химии является химия комплексных (или координационных) соединений. Сегодня комплексные соединения широко распространены в живой и неживой природе, применяются в промышленности, сельском хозяйстве, науке, медицине. <http://ru.wikipedia.org/wiki/E239> - [cite_note-1#cite_note-1](#) Одними из первых комплексов, полученных в лаборатории, были аминокомплексы. Сегодня Вам предлагается получить один из представителей этого класса комплексных соединений – моногидрат сульфата тетраамминмеди(II), а также исследовать некоторые свойства этого вещества.

Методика получения моногидрата сульфата тетраамминмеди(II)

Взвесьте 1 г мелко растертого пентагидрата сульфата меди(II) и поместите навеску в стакан объемом 50 мл. Отмерьте с помощью мерного цилиндра 3 мл дистиллированной воды, перенесите отмеренный объем в стакан с навеской и растворите навеску в воде при перемешивании стеклянной палочкой. К полученному раствору, не прекращая перемешивание, добавьте 3 мл 25 %-ного водного раствора аммиака. Если вначале образовавшийся осадок растворился не полностью, добавьте еще немного (0,5-1 мл) раствора аммиака (важно, чтобы осадок полностью растворился и со стенок, и со дна стакана). После добавления аммиака продолжайте перемешивание реакционного раствора еще в течение 1-2 мин.

Отмерьте с помощью мерного цилиндра 5 мл этилового спирта и прилейте его небольшими порциями при перемешивании стеклянной палочкой к полученному синевато-фиолетовому раствору. Поместите подписанный стакан с полученным веществом в баню

со льдом и оставьте его охлаждаться в течение 5-10 мин., периодически (через каждые 2-3 мин.) перемешивая содержимое стакана стеклянной палочкой. Пока реакционная смесь охлаждается, подготовьте воронку Бюхнера и установку для фильтрования.

Образовавшийся кристаллический осадок отфильтруйте на воронке Бюхнера, стараясь при этом максимально перенести осадок из стакана на фильтр (поскольку от этой процедуры существенно зависит значение выхода Вашего продукта). Для этого вставьте подготовленную воронку Бюхнера в колбу Бунзена, аккуратно по палочке перенесите взмученный осадок и маточный раствор из стакана на воронку Бюхнера, включите водоструйный насос и присоедините его к колбе Бунзена (колба Бунзена при этом должна быть чистой). Если весь маточный раствор с осадком перенести на фильтр полностью за один раз не удалось, содержимое стакана постепенно доливают по палочке на фильтр по мере уменьшения содержимого в воронке Бюхнера. После того, как весь маточный раствор отделен от осадка и в колбу Бунзена перестали поступать капли фильтрата, отсоедините насос от колбы Бунзена (ни в коем случае не закрывая кран водоструйного насоса!).

Отмерьте с помощью мерного цилиндра 5 мл этилового спирта, налейте отмеренное количество спирта в рабочий стакан и смойте остатки осадка со стенок стакана и палочки и затем налейте спирт на фильтр с осадком и вновь подключите насос к колбе Бунзена. После того, как перестанут поступать капли спирта в колбу Бунзена, осадок на фильтре оставьте посушить в токе воздуха в течение 1-2 мин. (не отключая при этом насос от колбы Бунзена). Затем отсоедините насос от колбы Бунзена и выключите кран водоструйного насоса. Отсоедините воронку Бюхнера. Подготовьте колбу Бунзена для других участников олимпиады. Для этого вылейте фильтрат в слив, находящийся в вытяжном шкафу, и ополосните колбу водопроводной водой.

Аккуратно извлеките бумажный фильтр из воронки Бюхнера и поместите его в чашку Петри (при этом обязательно подпишите чашку Петри). Оставьте сушиться полученный продукт в течение 25-30 мин. в сушильном шкафу (при температуре не выше 90 °С).

Пока полученный продукт сушится, вымойте посуду, которой Вы пользовались, и ответьте на предложенные теоретические вопросы.

Теоретические вопросы

1. Приведите формулу моногидрата сульфата тетраамминмеди(II), выделив в квадратных скобках внутреннюю сферу в этом комплексном соединении.

2. Какие типы химических связей (ковалентные неполярные, ионные и т.д.) присутствуют в кристаллическом моногидрате сульфата тетраамминмеди(II)? По

каким механизмам образованы ковалентные связи в этом соединении (приведите их названия)?

3. Напишите уравнения реакций, которые протекали при добавлении а) недостатка и б) избытка аммиака к раствору сульфата меди(II).

4. Приведите все формулы для нахождения выхода полученного Вами вещества в расчете на взятую Вами навеску пентагидрата сульфата меди(II).

Высушенный продукт аккуратно перенесите (с помощью выданного Вам шпателя) на предварительно взвешенную кальку и определите массу (запишите ее) полученного комплексного соединения.

Воспользовавшись приведенными Вами ранее формулами (в ответе на теоретический вопрос 4), рассчитайте выход продукта реакции.

Изучение некоторых свойств моногидрата сульфата тетраамминмеди(II)

Опыт 1.

В сухую пробирку поместите немного (на кончике шпателя) полученного соединения и нагрейте его. После того, как началось разложение, не прекращая нагревание, поднесите к отверстию пробирки влажную индикаторную бумажку.

Отметьте все происходящие изменения.

Что сконденсировалось на холодных стенках пробирки?

Почему влажная индикаторная бумажка изменила цвет?

Напишите уравнение реакции термического разложения моногидрата сульфата тетраамминмеди(II).

Опыт 2.

Небольшое количество (на кончике шпателя) полученного комплексного соединения поместите в пробирку, добавьте ~1 мл дистиллированной воды.

Напишите уравнение реакции диссоциации полученного комплексного соединения в водном растворе.

Прокипятите полученный раствор комплекса в течение ~1 мин.

Отметьте все происходящие изменения.

Что представляет собой черный налет на стенках пробирки?

Напишите уравнения всех происходящих реакций.

Проверьте, растворяется ли в кислотах оставшийся на стенках пробирки черный налет. Для этого после охлаждения пробирки к ее содержимому добавьте 2-3 капли раствора серной кислоты.

Напишите уравнение реакции, происходящей при растворении черного налета в растворе серной кислоты.

Опыт 3.

С помощью какой качественной реакции можно доказать, что в состав полученного комплексного соединения входят сульфат-ионы (напишите уравнение реакции)?

Небольшое количество (на кончике шпателя) полученного комплексного соединения поместите в пробирку и растворите в ~1 мл дистиллированной воды.

Экспериментально докажите присутствие сульфат-ионов в полученном растворе и отметьте наблюдаемые эффекты.

Опыт 4.

Приготовьте водный раствор полученного комплексного соединения, как было описано в опыте 3. К полученному раствору добавьте 2-3 капли раствора гидроксида натрия.

Что наблюдаете?

Напишите уравнение соответствующей реакции.

Опыт 5.

Приготовьте водный раствор полученного комплексного соединения (как было описано в опыте 3) и добавьте 2-3 капли раствора серной кислоты.

Что наблюдаете?

Напишите уравнение соответствующей реакции.

К получившемуся в пробирке раствору добавьте 2-3 капли иодида калия.

Что происходит?

Напишите уравнение соответствующей реакции.

Задача 11-1 (автор А.И. Жиров)

См. решение задачи 10-1

Задача 11-2 (автор А.А. Дроздов)

Анализ операций с первой порцией раствора позволяет предположить наличие в исходном веществе меди (под действием щелочи выпал синий осадок, который стал черным в результате нагревания) и хрома (желтый цвет раствора в щелочной среде соответствует только хромату). В случае, если это предположение верно, белый осадок – это иодид меди (I), а зеленый остаток от прокаливания – оксид хрома (III). Данное предположение подтверждается результатами анализа.

$$\text{CuI} \quad \omega(\text{Cu}) = 64/191 = 0,3351, \quad n(\text{CuI}) = n(\text{Cu}) = 2,865/191 = 0,015 \text{ моль}$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 \quad \omega(\text{Cr}) = 104/152 = 0,6842, \quad n(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 2,28/152 = 0,015 \text{ моль}; \quad n(\text{Cr}) = 0,03 \text{ моль}$$
$$n(\text{Cr}) = 2n(\text{Cu}).$$

Так как раствор был разделен на три равные части, всего в навеске

$$n(\text{Cu}) = 0,015 \cdot 3 = 0,045 \text{ моль}$$

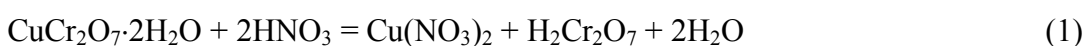
$$n(\text{Cr}) = 0,03 \cdot 3 = 0,09 \text{ моль}$$

Предполагая в формуле **X** один атом меди, получаем $n(\text{вещества}) = 0,045 \text{ моль}$,

$$M(\text{вещества}) = 14,22/0,045 = 316 \text{ г/моль}. \quad M(\text{CuCr}_2\text{O}_7) = 280 \text{ г/моль}.$$

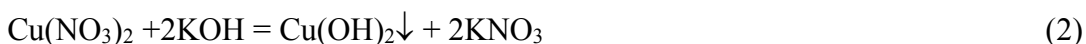
$$316 - 280 = 36 = 2 \cdot 18$$

Очевидно, формула **X** – **CuCr₂O₇·2H₂O**



Коричневый раствор – смесь $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Операции с первой порцией раствора:



Синий осадок



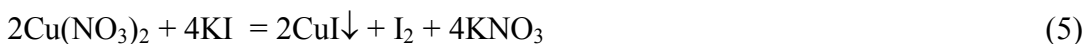
Желтый раствор

t



черный порошок

Операции со второй порцией раствора:



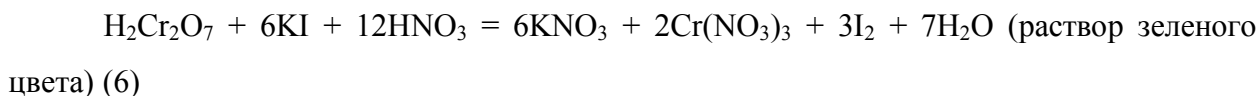
Коричневый осадок – смесь CuI и I₂

При кипячении часть иода переходит в газовую фазу (фиолетовые пары).

После промывки коричневого осадка тиосульфатом натрия иод удаляется и остается CuI белого цвета.



Дихромат-ионы восстанавливаются иодидом до ионов хрома (III):

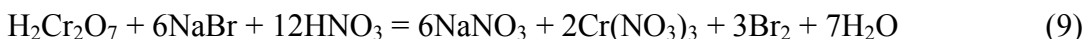


Оставшийся белый осадок (CuI) полностью растворяется в избытке тиосульфата натрия с образованием бесцветного раствора.



Операции с третьей порцией раствора:

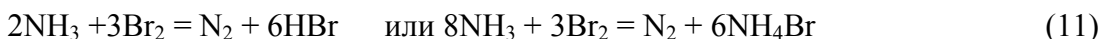
Бромид натрия восстанавливает дихромат-ионы, но не восстанавливает (в отличие от иодида) ионы меди (II).



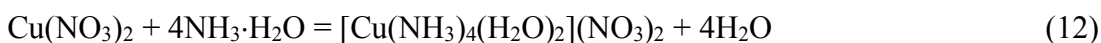
Аммиак осаждает хром(III) в виде гидроксида серо-зеленого цвета:



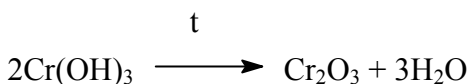
И восстанавливает остатки брома:



Ионы меди связываются аммиаком в комплекс синего цвета:

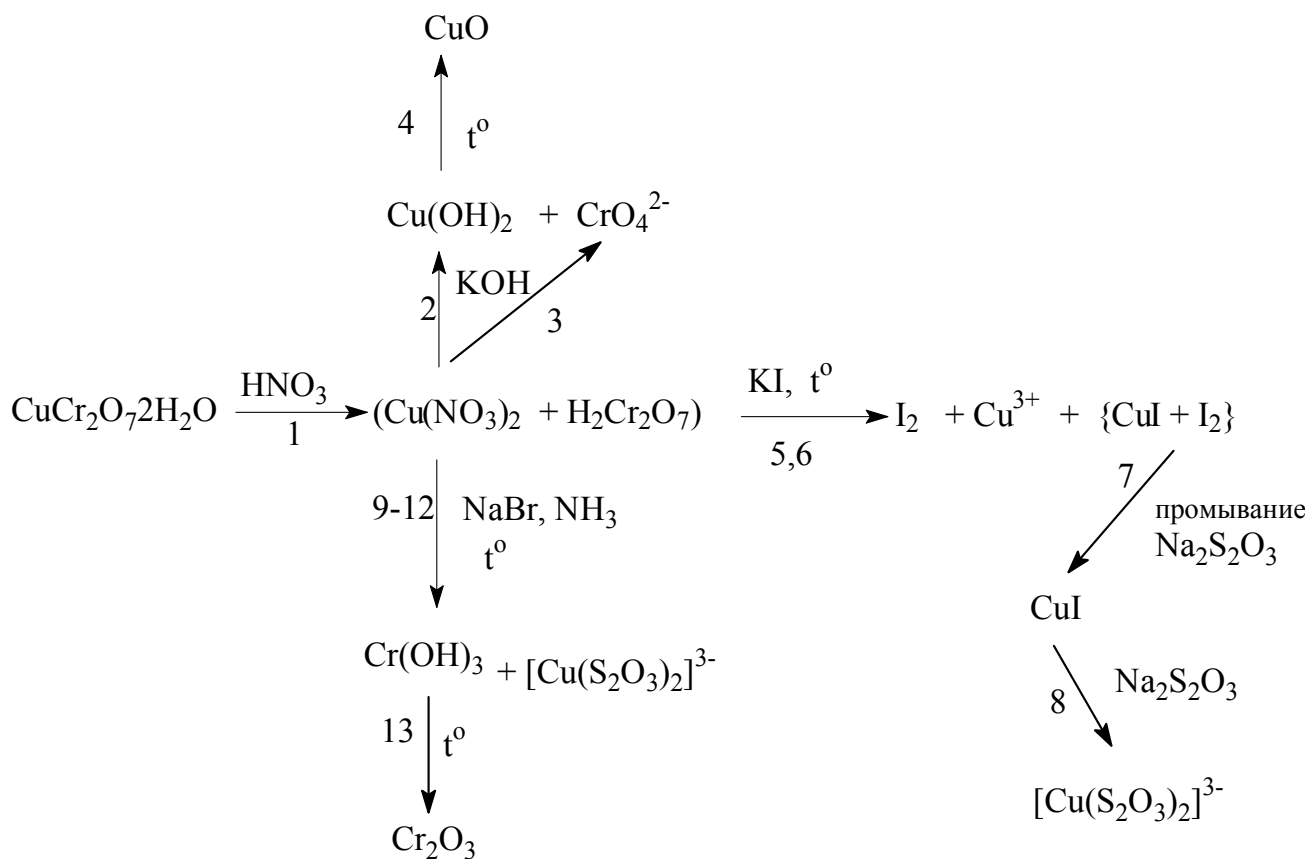


При прокаливании гидроксида хрома образуется оксид зеленого цвета:



(13)

Зеленый порошок



Система оценивания:

За правильное определение каждого элемента (хрома и меди) – по 2 балла

2 элемента x 2 б = 4 б

За расчет количества вещества меди

0,5 б

За расчет количества вещества хрома

0,5 б

За определение формулы вещества X

3 б

За каждое уравнение реакции (кроме дегидратации гидроксидов) – по 1 б

11 уравнений x 1 б = 11

б

За каждое уравнение реакции дегидратации гидроксидов (ур-я 4 и 13) – по 0,5 б

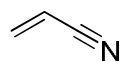
2 уравнения x 0,5 б = 1 б

ИТОГО:

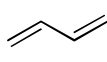
20 баллов

Задача 11-3 (авторы А.К. Беркович, Е.А. Карпушкин)

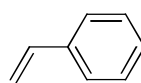
1.



акрилонитрил



бутадиен



стирол

2. Расчет можно вести разными способами, рассмотрим самый прямолинейный (но не самый оптимальный).

В образце массой 100 г содержится $(100 - 87,67 - 7,99) = 4,34$ г азота (0,31 моля). Так как в каждой молекуле акрилонитрила 1 атом азота, а в других мономерах его нет вовсе, то в образце содержится 0,31 моля звеньев акрилонитрила. Это 16,43 г, в том числе 11,16 г углерода и 0,93 г водорода. Тогда на звенья бутадиена и стирола приходится 76,51 г С и 7,06 г Н. Пусть x – число моль звеньев бутадиена, y – число моль звеньев стирола.

Тогда

$$76,51 = 48x + 96y$$

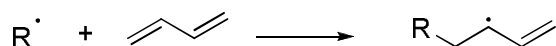
$$7,06 = 6x + 8y.$$

Решая эту систему, получим $x = 0,34$ моль, $y = 0,627$ моль. Соответствующие массы равны: 18,36 г (бутадиен), 65,21 г (стирол).

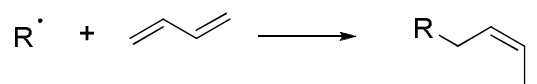
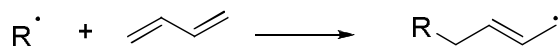
Окончательно:

Мономер	акрилонитрил	бутадиен	стирол
Массовая доля	16,43%	18,36%	65,21%
Мольная доля	24,3%	26,6%	49,1%

3. 1,2-присоединение:



1,4-присоединение (*цис*- и *транс*-):



4. Обозначив соответствующие мономеры А, Б, С, получим следующий набор диад, различных по мономерному составу: АА, АБ, АС, БА, ББ, БС, СА, СБ, СС. Таким образом, если реакции роста цепи являются регио- и стереоселективными, возможны 9 пар последовательных звеньев. Включение звена бутадиена может протекать как 1,2-присоединение, как *цис*-1,4-присоединение и как *транс*-1,4-присоединение. Таким образом, возможны следующие варианты: АА, АБ1, АБ2, АБ3, АС, Б1А, Б2А, Б3А, Б1Б1, Б1Б2, Б1Б3, Б2Б1, Б2Б2, Б2Б3, Б3Б1, Б3Б2, Б3Б3, Б1С, Б2С, Б3С, СА, СБ1, СБ2, СБ3, СС. Всего 25 возможных пар последовательных звеньев.

Этот ответ является абсолютно верным, если мы знаем ответ на «классический вопрос»: где у предмета начало, а где – конец. С другой стороны в уже образованной молекуле полимера «начало» и «конец» могут быть одинаковыми. Тогда, например, диада

АС неотличима от диады СА. Если рассматривать вопрос с этой точки зрения, то правильным будет другой ответ: АА, АБ, АС, ББ, БС, СС при полной регио- и стереоселективности, т.е. 6 возможных диад, и АА, АБ1, АБ2, АБ3, АС, Б1Б1, Б1Б2, Б1Б3, Б2Б2, Б2Б3, Б3Б3, Б1С, Б2С, Б3С, СС, т.е. 15 возможных пар при разных типах включения бутадиена.

Школьник имеет право отвечать на этот вопрос как исходя из предположения, что «начало» и «конец» молекулы полимера известны, так и исходя из того, что они равны (или неизвестно, какой из концов молекулы полимера является началом). Поэтому в качестве правильного ответа рекомендуется принимать как «9 и 25», так и «6 и 15».

5. Для того, чтобы сополимер, состоящий из мономеров, свойства гомополимеров которых сильно различаются, мог проявлять свойства, характерные для каждого из гомополимеров, в сополимерном материале должны существовать отдельные микрофазы, содержащие мономерные звенья одного типа. Это возможно только при блочном распределении звеньев.

Система оценивания:

1. 3 мономера по 1 баллу.	3 балла.
2. 3 массовых доли по 1 баллу, 3 мольных доли по 1 баллу.	6 баллов.
3. 3 уравнения по 2 балла.	6 баллов.
4. 2 балла за число диад при полной селективности процесса полимеризации (9 диад либо 6 диад) и 2 балла за число диад при отсутствии селективности.	4 балла.
5.	1 балл.
ИТОГО:	20 баллов

Задача 11-4 (автор С.Г. Бахтин)

1. Для $I_{nC} : n_H = 4/12 : 1/1 = 0.33 : 1 = 1 : 3$. Это этан CH_3-CH_3 . Тогда $M_{II} = 30/1.154 = 26$, что соответствует ацетилену $HC\equiv CH$. В C_2H_6 углерод имеет sp^3 -гибридизацию, а в $C_2H_2 - sp$.

2. Прологарифмируем зависимость:

$$\ln L = \ln a - bK$$

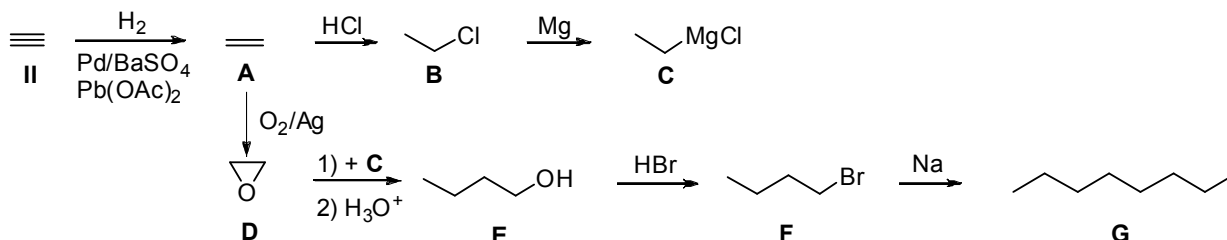
Подставим в формулу значения переменных для C_2H_6 ($K = 1$) и C_2H_2 ($K = 3$) и решим систему:

$$\ln a - b = \ln 1.54$$

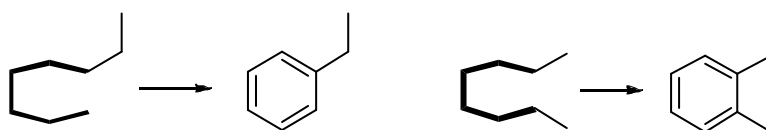
$$\ln a - 3b = \ln 1.20$$

Отсюда $a = 1.745$; $b = 0.125$. Используя эти данные, находим, что для бензола $K \sim 1.76$, т.е. кратность соответствует промежуточному значению между одинарной и двойной связями, но ближе к двойной.

3.

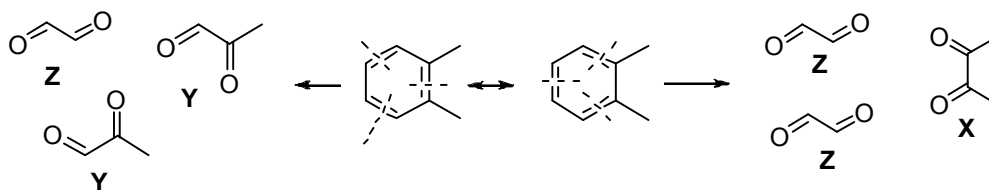


Образование бензольного цикла из **G** может протекать двумя способами:



Отметим, что эта реакция используется и в промышленности (риформинг), причем из *n*-октана действительно образуется смесь этилбензола и *o*-ксилола.

Углеводородом **III** может быть только *o*-ксилол, поскольку при восстановительном озонировании этилбензола образуется смесь **двух** продуктов в соотношении 2:1, а для *o*-ксилола благодаря «осцилляции связей» имеем следующее:



Если две предельные структуры реализуются в равной степени (т. е. вклад двух мезомерных форм в структуру молекулы одинаков), то из двух молекул **III** мы получим 1 молекулу бутандиона-2,3 (**X**), две молекулы 2-оксoproпаналь (**Y**) и три молекулы этандиаль (щавелевого альдегида, **Z**). Соответственно, **IV** – этилбензол.

4. Соотношение $n_{Al} : n_O = 29.51/27 : 34.97/16 = 1.1 : 2.2$. В соединениях кислород обычно проявляет степень окисления -2 , а алюминий $+3$. Используем принцип электронейтральности для «молекулы» катализатора:

$$1.1 \cdot (+3) + 2.2 \cdot (-2) + (35.52/A_X) \cdot m = 0$$

где A_X – атомная масса X , а m = заряд X . $A_X = 32.5m$. При $m = 2$ $A_X = 65$, $X = Zn$. По мольному соотношению находим, что формула катализатора $ZnAl_2O_4$ ($ZnO \cdot Al_2O_3$).

Система оценивания:

1. 2 формулы по 1 баллу. Два ответа про гибридизацию по 1 баллу.

4 балла.

2. Коэффициенты a и b . По 1 баллу. Значение K – 1 балл.

3 балла.

3. 12 структур по 1 баллу.

12 баллов.

4.

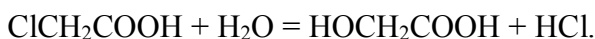
1 балл.

ИТОГО:

20 баллов.

Задача 11-5 (автор С.И. Каргов)

1. Пусть в начальный момент времени на титрование хлоруксусной кислоты требуется n_0 мл щёлочи, а в момент времени t требуется $(n_0 - x)$ мл:



Тогда общее количество щёлочи, требуемое на титрование всех трёх кислот, будет равно $n = n_0 - x + 2x = (n_0 + x)$ мл. Отсюда $x = n - n_0$, и $n_0 - x = 2n_0 - n$.

Концентрация кислоты пропорциональна количеству щёлочи, пошедшему на титрование. Поэтому в формулу вместо концентраций можно подставлять соответствующие объёмы щёлочи.

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{t} \ln \frac{n_0}{n_0 - x} = \frac{1}{t} \ln \frac{n_0}{2n_0 - n}$$

Подставляя данные из таблицы, рассчитываем значения константы скорости при разных значениях t :

$$k_{600} = \frac{1}{600} \ln \left(\frac{12.9}{2 \cdot 12.9 - 15.8} \right) = 4.24 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1},$$

$$k_{900} = \frac{1}{900} \ln \left(\frac{12.9}{2 \cdot 12.9 - 17.0} \right) = 4.25 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1},$$

$$k_{1800} = \frac{1}{1800} \ln \left(\frac{12.9}{2 \cdot 12.9 - 19.8} \right) = 4.25 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1},$$

$$k_{2100} = \frac{1}{2100} \ln \left(\frac{12.9}{2 \cdot 12.9 - 20.5} \right) = 4.24 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}.$$

Среднее значение константы скорости равно $k = 4.25 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$.

2. Если кислоты находятся в смеси в равных количествах, то $n_0 - x = x$, или $x = n_0 / 2$.

Подставляя это значение в формулу, получаем

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{n_0}{n_0 - x} = \frac{1}{k} \ln \frac{n_0}{n_0 - \frac{n_0}{2}} = \frac{1}{k} \ln 2 = 1630 \text{ мин.}$$

3. Период полураспада по определению равен времени, за которое прореагирует половина исходного количества хлоруксусной кислоты, т. е. $x = n_0/2$, как и в пункте 2. Следовательно, период полураспада хлоруксусной кислоты равен 1630 мин.

Результат можно также получить прямым расчётом по формуле $k \cdot t = \ln \frac{C_0}{C}$ при $C = C_0/2$.

4. Если в смеси останется 25% начального количества хлоруксусной кислоты, то $n_0 - x = n_0/4$. Следовательно,

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{n_0}{n_0 - x} = \frac{1}{k} \ln \frac{n_0}{n_0/4} = 2 \frac{1}{k} \ln 2 = 3260 \text{ мин.}$$

Система оценивания:

1. За правильный расчёт	12 баллов
2. За правильный расчёт	3 балла
3. За правильный результат	2 балла
4. За правильный расчёт	3 балла
ИТОГО:	20 баллов