

Важнейшие правила

- На любой тур олимпиады запрещается брать с собой любые средства связи и источники информации (шпаргалки). В случае нарушения этого правила, Ваша работа будет аннулирована;
- Тетрадь с решениями заданий олимпиады следует сдать дежурным сразу после объявления об окончании времени. Если вы будете продолжать решение или оформление задач после объявления об окончании времени, организаторы имеют права Вашу работу не принимать и аннулировать;
- Значения атомных масс химических элементов берите из выданной вам периодической таблицы (IUPAC);
- Если вы укажете только конечный результат решения без приведения соответствующих вычислений, то Вы получите ноль баллов, если даже ответ правильный;
- При оформлении решений Вы должны обязательно должны приводить введенные Вами **обозначения**, использованные Вами **расчетные формулы**, а затем численные значения переменных и констант, использованные для расчетов (в том порядке, как Вы написали в формуле), а ответы - с учетом значащих цифр и указанием размерностей; За отсутствие формул расчета Вы потеряете половину баллов (за данный пункт), а за отсутствие размерностей (в добавок) – еще половину от половины; таким образом за правильное решение задачи можете получить только 25% баллов (за данный пункт), если не выполните эти условия;
- Максимально разборчиво должны быть приведены окончательные численные значения ответов (положение запятой, значение степени и т.п.), индексы в химических формулах и др. Если они приведены не разборчиво, то они могут не оцениваться из-за неопределенности!).

Маңызды ережелер

- Олимпиада турына өзіңізбен бірге қандай да болмасын байланыс құралдары мен ақпарат көздерін (шпаргалка) алып кіруге болмайды; Ережені бұзған қатысушылардың жұмыстары қабылданбайды;
- Егер сіз берілген уақыт біткенін хабарлағаннан кейін де есеп шығару мен жауап жазуды тоқтатпай, одан әрі жалғастыратын болсаңыз, жұмысыңыз қабылданбайды;
- Химиялық элементтердің атомдық массаларын мәндерін сізге берілген периодтық кестеден (IUPAC) алыңыз;
- Егер есептердің жауаптарын дәлелсіз (есептеулерсіз) келтіретін болсаңыз, оған дұрыс болса да ұпай қойылмайды. Шешулерді жазған кезде міндетті түрде алдымен қай белгісізді **қалай белгілегендеріңізді**, өздеріңіз қолданған **есептеу формулаларын**, сосын формуладағы физикалық шамалардың сан мәндерін (өзіңіз жазған кезекпен) қойып көрсету міндетті. Сандық жауаптар маңызды (мәнді) цифрлар сандарын ескере отырылып келтірілуі міндетті. Егер соңғы шарт орындалмаса тиісті ұпайдың жартысынан, ал оған қоса өлшем бірліктері жазылмаса, онда қалғанының жартысынан тағы айырыласыз; сонымен, бұл талаптарды орындамасаңыз, дұрыс шығарылған есебіңізге тиісті ұпайдың тек ширегін (25%) ғана аласыз;
- Жауаптардың соңғы нұсқалары (үтір орны, дәрежелер, химиялық формулалар индекстері және т.б.) мейлінше анық көрсетілуі міндетті. Олар анық болмаған жағдайда бағаланбауы мүмкін!

Задание теоретического тура ОблХО-2020 для 9 класса.

Время для выполнения – 300 минут. 70 баллов.

(Можно использовать Периодическую таблицу и микрокалькулятор)

№9-1-2020 обл. 5 баллов.

Хлорид аммония образуется при взаимодействии хлороводорода массой 8 г с аммиаком массой 7 г.

1. Найдите количество вещества хлороводорода. (1 балл)
 $n(\text{HCl}) = m(\text{HCl}) / M_r(\text{HCl}) = 8/36,5 = 0,219$ моль (1 балл)
2. Вычислите количество вещества аммиака. (1 балл)
 $n(\text{NH}_3) = m(\text{NH}_3) / M_r(\text{NH}_3) = 7/17 = 0,412$ моль (1 балл)
3. Какая масса хлорида аммония образуется? (3 балла)
 $\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$ (1 балл)

NH_3 в избытке. Расчет ведём через HCl .

$$n(\text{HCl}) = n(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,219 \text{ моль}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{NH}_4\text{Cl}) * M_r(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,219 * 53,5 = 11,72 \text{ г. (2 балла)}$$

№9-2-2020 обл. 6 баллов.

В газовой смеси NH_3 и CH_4 число атомов Н в 15 раз больше числа атомов N. К этой смеси добавили неизвестный газ объемом, равным объему NH_3 . При этом молярная масса смеси газов возросла на 9,55 единиц. Определите молярную массу добавленного газа.

Решение:

$$\begin{array}{l} x \text{ моль} \quad y \text{ моль} \quad x \text{ моль} \\ \text{NH}_3 + \text{CH}_4 + \text{A} \\ 17 \text{ г/моль} \quad 16 \text{ г/моль} \quad M \text{ г/моль} \end{array} \quad \text{По условию задачи:} \quad \frac{3x+4y}{x} = 15. \text{ Отсюда: } y = 3x.$$

В соответствии с понятием средней молярной массы:

$$\frac{17x + 16y + Mx}{x+x+x} = \frac{17x + 16y}{x+y} + 9,55. \text{ Заменяя } y \text{ на } 3x \text{ и решая,}$$

получим, что $M(\text{A}) = 64$ г/моль. (6 баллов)

№9-3-2020 обл. 8 баллов.

К раствору K_2SO_4 объемом 350 см^3 с $c(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0,25$ моль/дм³ добавили олеум с $\omega(\text{SO}_3) = 10\%$. При этом массовые доли средней и кислой соли стали равными. Найдите массу добавленного олеума.

Решение:

Масса сульфата калия в исходном растворе:

$$m(\text{K}_2\text{SO}_4) = C \times V \times M = 0,25 \text{ моль/л} \times 0,350 \text{ л} \times 174 \text{ г/моль} = 15,525 \text{ г. (1 балл)}$$

Если массу добавленного олеума обозначить x г, то масса триоксида серы в нем будет $0,1x$ г, а масса образовавшейся серной кислоты будет $0,1225x$ г.

$\begin{array}{l} 0,1x \text{ г} \quad 0,1225x \text{ г} \\ \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 \\ 80 \text{ г/моль} \quad 98 \text{ г/моль} \end{array} \quad (1,5 \text{ балла})$	Общая масса кислоты будет: $\Sigma m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1225x + 0,9x = 1,0225x \text{ г.}$
--	---

При добавлении олеума серная кислота вступает в реакцию с сульфатом калия, образуя кислую соль:

$\begin{array}{l} 1,0225x \text{ г} \quad y = 1,815x \text{ г} \quad z = 2,838x \text{ г} \\ \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 = 2\text{KHSO}_4 \quad (1,5 \text{ балла}) \\ 98 \text{ г/моль} \quad 174 \text{ г/моль} \quad 136 \text{ г/моль} \end{array}$	По условию задачи: $m(\text{K}_2\text{SO}_4) = m(\text{KHSO}_4)$
---	---

Составляем уравнение:

$$15,525 \text{ г} - 1,815x \text{ г} = 2,838x \text{ г. Отсюда: } x = 3,26 \text{ г. (4 балла)}$$

№9-4-2020 обл. 8 баллов.

Смешали 27 г раствора хлорида меди (II) с $\omega(\text{CuCl}_2) = 20\%$ и 170 г раствора нитрата серебра с $\omega(\text{AgNO}_3) = 10\%$. Полученный осадок отфильтровали, а оставшийся раствор подвергли электролизу до тех пор, пока на катоде не начал выделяться водород. Определите количества веществ, выделившихся на электродах, и массовую долю вещества, оставшегося в растворе после прекращения электролиза.

Решение:

$$v(\text{CuCl}_2) = \frac{m\omega}{M} = \frac{27 \text{ г} \times 0,20}{135 \text{ г/моль}} = 0,04 \text{ моль} \quad (0,5 \text{ балла})$$

$$v(\text{AgNO}_3) = \frac{m\omega}{M} = \frac{170 \text{ г} \times 0,10}{170 \text{ г/моль}} = 0,01 \text{ моль} \quad (0,5 \text{ балла})$$

	$\text{CuCl}_2 + 2\text{AgNO}_3 = 2\text{AgCl}\downarrow + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1 балл)			
Исходное, моль	0,04	0,10	-	-
Прореагировало, моль	0,04	0,08	0,08	0,04
Осталось, моль	-	0,02	0,08	0,04

Уравнения электролиза:

$4\text{AgNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ag}\downarrow + \text{O}_2\uparrow + 4\text{HNO}_3$ <p style="text-align: center; margin: 0;"> $\frac{0,02 \text{ моль}}{108 \text{ г/моль}} \quad \frac{0,02 \text{ моль}}{32 \text{ г/моль}} \quad \frac{0,005 \text{ моль}}{63 \text{ г/моль}} \quad \frac{0,02 \text{ моль}}{63 \text{ г/моль}}$ </p>	(2 балла)
$2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}\downarrow + \text{O}_2\uparrow + 4\text{HNO}_3$ <p style="text-align: center; margin: 0;"> $\frac{0,04 \text{ моль}}{64 \text{ г/моль}} \quad \frac{0,04 \text{ моль}}{32 \text{ г/моль}} \quad \frac{0,02 \text{ моль}}{63 \text{ г/моль}} \quad \frac{0,08 \text{ моль}}{63 \text{ г/моль}}$ </p>	(2 балла)

$$m(\text{p-p}) = (m(\text{CuCl}_2) + m(\text{AgNO}_3)) - (m(\text{Ag}\downarrow) + m(\text{Cu}\downarrow) + m(\text{O}_2\uparrow) + m(\text{AgCl}\downarrow)) = (27 + 170) - (2,16 + 2,56 + 8,0 + 11,48) = 197 - 24,2 = 172,8 \text{ г.}$$

$$m(\text{HNO}_3) = v(\text{HNO}_3) \times M(\text{HNO}_3) = 0,1 \text{ моль} \times 63 \text{ г/моль} = 6,3 \text{ г.}$$

$$\omega(\text{HNO}_3) = \frac{M(\text{HNO}_3)}{m(\text{p-p})} = \frac{6,3 \text{ г}}{172,8 \text{ г}} = 0,0365 \text{ (или } 3,65\%) \quad (2 \text{ балла})$$

№9-5-2020 обл. 10 баллов.

Имеется навеска некоего неорганического вещества А. Эту навеску прокалили при 250°C и ее масса уменьшилась на 7.2 г. Твердый остаток Б после прокаливания нагрели до 500°C и получили оксид металла В массой 8 г и эквимольную смесь (соотношение молей 1:1) газов Г и Д объемом 8.96 л. Смесь выделившихся газов состоит из оксидов одного элемента и имеет плотность по водороду 18.

1. Определите среднюю молярную массу смеси газов Г и Д при втором разложении. (2 балла)

$$M = 18 \times 2 = 36 \text{ г/моль} \quad (2 \text{ балла})$$

2. Определите эти газы с помощью расчетов, если известно что содержание кислорода в Г больше, чем в Д. (2 балла)

$36 = 0.5 \cdot M(\text{Г}) + 0.5 \cdot M(\text{Д}); 72 = M(\text{Г}) + M(\text{Д})$. В молекуле Д есть хотя бы один атом кислорода, так как Д – оксид, а в молекуле Г – хотя бы два атома кислорода, так как содержание кислорода в нем больше, чем в Д: $72 - 16 - 2 \cdot 16 = 24$. Больше одного атома кислорода вместить в Г не получится, поэтому 24 – это суммарная масса неизвестного элемента в оксидах. Если разделить 24 на 2, то получим 12, что соответствует углероду. Оксид Г – это угарный газ (CO), а оксид Д – это углекислый газ (CO₂). (2 балла)

3. Определите формулу оксида металла В и сделайте предположение о составе твердого остатка Б и приведите его формулу и название. (2.5 балла)

Газы СО и СО₂ одновременно можно получить только из оксалата металла. Поэтому формулу вещества Б можно записать следующим образом – М₂(С₂О₄)_а (0.5 балла). Тогда реакция разложения Б будет выглядеть следующим образом:



Количество газов = 8.96/22.4 = 0.4 моль. Количество оксида = 0.4/2а = 0.2/а. Молярная масса оксида = 8а/0.2 = 40а. Молярная масса металла = (40а – 16а)/2 = 12а. Если а =2, то молярная масса металла = 24 г/моль, то есть металл – магний. Формула оксида – MgO (1 балл). Формула оксалата металла - MgC₂O₄ (оксалат магния) (1 балл).

4. Что произошло с веществом А при первом прокаливании? Приведите формулу А и назовите класс соединений, к которому он относится. (2 балла)

Скорее всего А – кристаллогидрат (0.5 балла). Значит в процессе разложения этого вещества выделилась вода (0.5 балла). В таком случае реакция разложения А выглядит следующим образом:



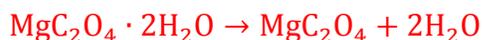
Масса MgC₂O₄ равна 8г (оксид) + 0.4*36 (смесь газов) = 22.4 г. Количество оксалата магния – 22.4/112 = 0.2 моль. Количество воды – 0.2n моль = 7.2/18 = 0.4 моль. В таком случае n = 2, или формула кристаллогидрата – MgC₂O₄ · 2H₂O (1 балл).

5. Рассчитайте массу исходного вещества А. (0.5 балла)

Масса А = 22.4 + 7.2 = 29.6 г. (0.5 балла)

6. Напишите уравнения всех протекающих реакций. (1 балл)

Первое уравнение:



Второе уравнение:



(по 0.5 балла за каждое уравнение).

№9-6-2020 обл. 6 баллов.

Зачастую, в девятом классе олимпиадники по химии больше всего боятся слова «титрование». На самом деле титрование довольно простой и распространенный метод количественного анализа. В этой задаче мы познакомим Вас с одним известным методом титрования.

Юный химик Андрей изучал состав своего любимого сока и случайно обнаружил, что туда входит пищевая добавка Е507. Посмотрев в интернете, он узнал, что Е507 – это соляная кислота. Он решил прибегнуть к методу кислотно-основного титрования для определения содержания соляной кислоты в соке и последующего сравнения со значением

на упаковке. Для этого, он наполнил бюретку (лабораторная посуда для точного измерения объема) образцом сока. В коническую колбу он добавил 4.21 мг гидрокарбоната натрия и растворил в дистиллированной воде. Туда же он добавил органический индикатор, который заметно и быстро изменяет свою окраску, когда среда в колбе меняется с щелочной на кислотную. Когда все было готово, Андрей начал по каплям добавлять раствор сока из бюретки. В тот момент, когда Андрей добавил 25.2 мл сока, цвет раствора резко изменился.

1. Запишите реакцию гидрокарбоната натрия с соляной кислотой (1 балл)



2. Сколько моль гидрокарбоната натрия было в колбе? (2 балла)

Количество вещества гидрокарбоната рассчитывается по $n = \frac{m}{M}$:

$$n = \frac{4.21 * 10^{-3} \text{ г}}{84.01 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 5.01 * 10^{-5} \text{ моль} \quad (2 \text{ балла})$$

3. Сколько моль соляной кислоты содержалось в 25.2 мл сока? (1 балл)

Согласно условию задачи, когда было добавлено 25.2 мл сока, окраска раствора изменилась. Следовательно, в этот момент реагенты находились в стехиометрических соотношениях. Таким образом, количество вещества соляной кислоты в 25.2 мл равно количеству вещества гидрокарбоната натрия в колбе, т.е. $5.01 * 10^{-5}$ моль (1 балл)

4. Производитель указал на упаковке, что содержание соляной кислоты составляет 1.5 ммоль (м – милли) на литр. Соответствует ли информация на упаковке действительной концентрации соляной кислоты? (2 балла).

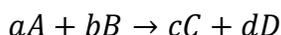
Молярная концентрация – это количество вещества в одном литре раствора. Содержание соляной кислоты:

$$C = \frac{5,01 * 10^{-5} \text{ моль}}{25,2 * 10^{-3} \text{ литр}} = 1,99 * 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{литр}} \quad (1 \text{ балл})$$

Это на 0.49 ммоль на литр больше, чем указано на упаковке (1 балл)

№9-7-2020обл. 10 баллов.

Рассмотрим реакцию



Скорость реакции определяется как изменение концентрации реагента или продукта в определенную единицу времени. В общем виде, скорость реакции записывается следующим образом:

$$v = -\frac{\Delta A}{a\Delta t} = -\frac{\Delta B}{b\Delta t} = \frac{\Delta C}{c\Delta t} = \frac{\Delta D}{d\Delta t} = k[A]^m[B]^n,$$

Где, k – константа скорости химической реакции; [A],[B]- концентрации веществ; m, n - порядок реакции по веществам А и В. Числа m и n являются натуральными.

Наиболее используемым методом для изучения реакции является метод начальных концентраций. Начальная скорость реакции – это скорость реакции сразу после начала реакции, когда концентрации реагентов еще не успела значительно измениться. В рамках данного метода проводят несколько экспериментов, используя разные начальные концентрации реагентов, и фиксируют начальную скорость в каждом из них. Процедура позволяет определить такие величины как порядки по веществам и константу скорости химической реакции.

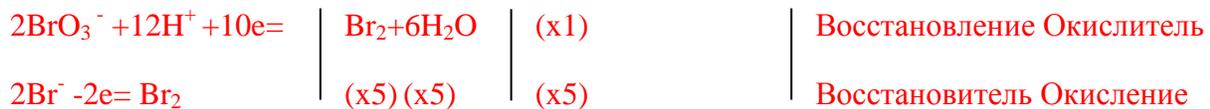
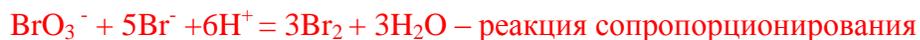
Представьте себя ученым, которому необходимо определить зависимость скорости химической реакции от концентраций реагентов



Ниже приведены данные для 4 экспериментов, проведенных при 20⁰С:

№	[BrO ₃ ⁻] ₀ (моль/л)	[Br ⁻] ₀ (моль/л)	[H ⁺] ₀ (моль/л)	Начальная скорость (моль*л ⁻¹ *с ⁻¹)
1	0.10	0.10	0.10	8.0 x 10 ⁻⁴
2	0.20	0.10	0.10	1.6 x 10 ⁻³
3	0.20	0.20	0.10	3.2 x 10 ⁻³
4	0.10	0.10	0.20	3.2 x 10 ⁻³

1. Найдите коэффициенты данной реакции методом электронного или электронно-ионного баланса (2 балла)



2 балла за правильный набор коэффициентов.

2. Запишите общее уравнение скорости химической реакции (2 балла)

$$v = -\frac{\Delta[\text{BrO}_3^-]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{Br}^-]}{5\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{H}^+]}{6\Delta t} = \frac{\Delta[\text{Br}_2]}{3\Delta t} = \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{3\Delta t} = k[\text{BrO}_3^-]^m[\text{Br}^-]^n[\text{H}^+]^k$$

По 0.3 баллов за каждую запись (итого 0.3*6=1.8 баллов). Дополнительные 0.2 балла дается если ученик правильно выписал все 6 форм.

3. Определите порядок реакции по BrO_3^- , Br^- , H^+ . Укажите общий порядок реакции. Запишите расчеты или рассуждения. (3 балла)

Возможны два подхода при решении данного пункта.

Интуитивный подход:

- Рассмотрим эксперименты 1 и 2. При изменении концентрации BrO_3^- в 2 раза, при постоянных концентрациях других реагентов, скорость реакции возрастает в два раза – прямопропорциональная зависимость. Порядок реакции по BrO_3^- $m=1$. (1 балл)
- Рассмотрим эксперименты 2 и 3. При изменении концентрации Br^- ионов в 2 раза, при постоянных концентрациях других реагентов, скорость реакции возрастает в два раза – прямопропорциональная зависимость. Порядок реакции по Br^- $n=1$. (1 балл)
- Рассмотрим эксперименты 1 и 4. При изменении концентрации H^+ ионов в 2 раза, при постоянных концентрациях других реагентов, скорость реакции возрастает в 4 раза – скорость реакции пропорциональна квадрату концентрации H^+ . Порядок реакции по H^+ $k=2$. (1 балл)

Подход, основанный на расчетах:

- $\frac{v_2}{v_1} = \frac{1.6 \cdot 10^{-3}}{8.0 \cdot 10^{-4}} = \frac{k[0.20]^m[0.10]^n[0.10]^k}{k[0.10]^m[0.10]^n[0.10]^k} = \frac{[0.20]^m}{[0.10]^m}$
 $2.0 = \frac{[0.20]^m}{[0.10]^m} = (2.0)^m$; $m=1$ (1 балл)
- $\frac{v_3}{v_2} = \frac{3.2 \cdot 10^{-3}}{1.6 \cdot 10^{-3}} = \frac{k[0.20]^m[0.20]^n[0.10]^k}{k[0.20]^m[0.10]^n[0.10]^k} = \frac{[0.20]^n}{[0.10]^n}$
 $2.0 = \frac{[0.20]^n}{[0.10]^n} = (2.0)^n$; $n=1$ (1 балл)
- $\frac{v_4}{v_1} = \frac{3.2 \cdot 10^{-3}}{8.0 \cdot 10^{-4}} = \frac{k[0.10]^m[0.10]^n[0.20]^k}{k[0.10]^m[0.10]^n[0.10]^k} = \frac{[0.20]^k}{[0.10]^k}$
 $4.0 = \frac{[0.20]^k}{[0.10]^k} = (2.0)^k$; $k=2$ (1 балл)

Итого за пункт 3 балла (по 1 баллу за каждый порядок)

4. Определите значение константы скорости химической реакции (1 балл)

$$v = k[\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-][\text{H}^+]^2$$

Для проведения расчетов можно использовать любой из экспериментов из таблицы. Для примера решения мы используем эксперимент 1.

$$k = \frac{v}{[\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-][\text{H}^+]^2}; \quad k = \frac{8.0 \times 10^{-4}}{[0.10][0.10][0.10]^2} = 8.00 \text{ моль}^{-1} \text{ л}^{-1} \text{ с}^{-1} \text{ (1 балл)}$$

Ваш ученик решил провести аналогичный опыт, но при температуре 50⁰С. К сожалению, он не успел зафиксировать начальную скорость ни в одном из экспериментов.

№	[BrO ₃ ⁻] ₀ (моль/л)	[Br ⁻] ₀ (моль/л)	[H ⁺] ₀ (моль/л)	Начальная скорость (моль*л ⁻¹ *с ⁻¹)
1	0.10	0.10	0.10	?
2	0.20	0.10	0.10	?
3	0.20	0.20	0.10	?
4	0.10	0.10	0.20	?

5. Помогите своему ученику заполнить пропуски теоретически, если из справочника вам известно, что температурный коэффициент $\gamma=2$.

Для решения данного пункта необходимо применение формулы Вант-Гоффа

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

$$\frac{v_2}{v_1} = 2^{\frac{323 - 293}{10}} = 8$$

Скорости реакций после увеличения температуры в 8 раз больше скоростей соответствующих реакций при 20⁰С (по 0.5 балла за каждую скорость, итого 2 балла)

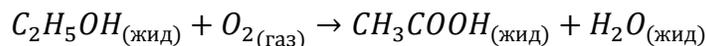
№	[BrO ₃ ⁻] ₀ (моль/л)	[Br ⁻] ₀ (моль/л)	[H ⁺] ₀ (моль/л)	Начальная скорость (моль*л ⁻¹ *с ⁻¹)
1	0.10	0.10	0.10	64.0 x 10 ⁻⁴
2	0.20	0.10	0.10	12.8 x 10 ⁻³
3	0.20	0.20	0.10	25.6 x 10 ⁻³
4	0.10	0.10	0.20	25.6 x 10 ⁻³

№9-8-2020 обл. 10 баллов.

Вам может быть известно, что винные изделия образуются в результате брожения углеводов при участии винных дрожжей. При этом, брожение протекает в условии отсутствия кислорода. В общем виде, этанольное брожение выглядит следующим образом:



Однако, мало кто знает, что вино также может испортиться если оставить бутылку открытой на протяжении долгого времени. Происходит это благодаря уксуснокислым бактериям *Acetobacter*, которые также присутствуют в винном сусле вместе с дрожжами. *Acetobacter* способны окислять вино до уксуса в присутствии кислорода. Все реакции, катализируемые бактериями протекают по сложному биохимическому механизму, но в упрощенной версии мы предположим, что реакция выглядит следующим образом:



Возможность протекания химических реакций можно определить с помощью химической термодинамики. Один из способов оценки возможности спонтанного протекания реакции – вычисление энергии Гиббса (ΔG). Если изменение энергии Гиббса отрицательно – реакция спонтанная.

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

Где индекс r означает изменение в ходе реакции, а T – температура в Кельвинах. Значения ΔH (изменение энтальпии) и ΔS (изменение энтропии) в ходе реакции можно посчитать из значений для реагентов/продуктов.

$$\Delta_r H = \sum_i n_i * \Delta_f H(\text{продукты}) - \sum_j n_j * \Delta_f H(\text{реагенты})$$

Где n – стехиометрический коэффициент, а большой греческий знак означает суммирование по всем продуктам/реагентам. Аналогично,

$$\Delta_r S = \sum_i n_i * S(\text{продукты}) - \sum_j n_j * S(\text{реагенты})$$

1. Рассчитайте изменение энергии Гиббса для реакции превращения спирта в уксус при 298 К. Протекает ли эта реакция самопроизвольно при данной температуре? Используйте данные из таблицы ниже. (4 балла)

Рассчитаем изменения энтальпии и энтропии:

$$\Delta_r H = -285.83 - 276.98 + 277.69 = -285.12 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad (1 \text{ балл})$$

$$\Delta_r S = 69.91 + 160.67 - 205.14 - 160.70 = -135.26 \frac{\text{Дж}}{\text{К} * \text{моль}} \quad (1 \text{ балл})$$

Тогда:

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \left(-285.12 * 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right) - 298 \text{ К} * \left(-135.26 \frac{\text{Дж}}{\text{К} * \text{моль}} \right) \\ &= -244.81 * 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \quad (1 \text{ балл}) \end{aligned}$$

Реакция спонтанна, так как изменение энергии Гиббса отрицательно (1 балл)

Всего за первый пункт – 4 балла. За каждую вычислительную ошибку штраф 0,5 балла.

2. Определите температуру, при которой реакция перестанет/начнет протекать самопроизвольно. Вы можете допустить, что значения ΔH и S не зависят от температуры. (1 балл)

Следующее выражение приравняем к нулю

$$\Delta_r G = \left(-285.12 * 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right) - T * \left(-135.26 \frac{\text{Дж}}{\text{К} * \text{моль}} \right) = 0$$

Отсюда мы получаем значение $T=2107.9\text{К}$ (1 балл). Выше этой температуры реакция не спонтанна.

Всего за второй пункт – 1 балл

3. Сколько тепла выделится в результате окисления 20.00 мл этилового спирта? Учтите, что теплота, выделенная в ходе реакции равна отрицательному значению изменения энтальпии ($Q = -\Delta H$). Плотность этанола равна 0.7893 г/мл. (1 балл)

$$Q = - \left(-285.12 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right) * \frac{20.00 \text{ мл} * 0.7893 \frac{\text{г}}{\text{мл}}}{46.07 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 97.70 \text{ кДж}$$

Всего за третий пункт – 1 балл

4. У вас в наличии была бутылка вина объемом в 750 мл (плотность вина 1.210 г/мл), массой 1758.0 г и содержанием спирта 12% (по массе). По непонятным причинам, вы оставили бутылку открытой на ночь. Утром, вы заметили, что температура бутылки с вином поднялась на 1°C. Определите, какая доля спирта превратилась в уксус если удельную теплоемкость системы бутылка+вино можно принять равной 820.0 Дж кг⁻¹ °C⁻¹. (4 балла)

Для начала, можем посчитать количество выделившейся теплоты

$$Q = m * C * \Delta T = 1.758 \text{ кг} * 820 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} * \text{°C}} * 1 \text{°C} = 1441.6 \text{ Дж} \text{ (1 балл)}$$

Из этого, можно найти массу этанола, который превратился в уксус

$$m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{Q}{-\Delta H} * M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{1441.6 \text{ Дж}}{285120 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}} * 46.07 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 0.2329 \text{ г} \text{ (1 балл)}$$

Теперь, посчитаем массу спирта, который был изначально в вине

$$m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^0 = 750 \text{ мл} * \frac{1.210 \text{ г}}{\text{мл}} * 0.12 = 108.9 \text{ г} \text{ (1 балл)}$$

Таким образом, доля спирта, превратившегося в уксус:

$$\frac{0.2329 \text{ г}}{108.9 \text{ г}} * 100\% = 0.214\% \text{ (1 балл)}$$

Всего за четвертый пункт – 4 балла

Максимальный балл за задачу: 10 баллов.

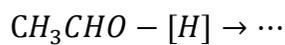
Справочные данные:

	$\Delta H_f^{298} \left(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right)$	$S^{298} \left(\frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \right)$
$C_2H_5OH_{(\text{жид})}$	-277.69	160.70
$O_{2(\text{газ})}$	0	205.14
$CH_3COOH_{(\text{жид})}$	-276.98	160.67
$H_2O_{(\text{жид})}$	-285.83	69.91

№9-9-2020 обл. 7 баллов.

Чтобы органическая химия не становилась кошмаром необходимо научиться говорить на языке органики. Иными словами, чтобы не допустить ситуации, когда ты учишь тысячи именных реакций (а их, наверняка, больше тысячи), нужно научиться понимать, как будет вести себя реагент по его структуре. Это не так сложно, как кажется на первый взгляд.

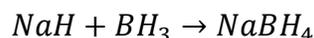
Рассмотрим простейшую реакцию восстановления ацетальдегида



1. Нарисуйте структуру продукта восстановления ацетальдегида (1 балл)

CH_3CH_2OH – 1 балл

Что может выступать в роли [H]? Самое банальное, что может прийти на ум – молекула водорода H_2 . Однако, использование молекулярного водорода может приводить к побочным реакциям, да и зачастую использование молекулярного водорода усложняет жизнь. Гораздо проще использовать боргидриды. Например, $NaBH_4$ – тетраборгидрид натрия. Упрощенно, получение боргидрида можно выразить схемой:



2. Какая степень окисления бора в боране (BH_3) и боргидриде? Является ли эта реакция окислительно-восстановительной? (1.5 балла)

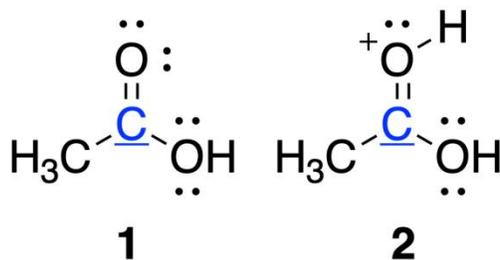
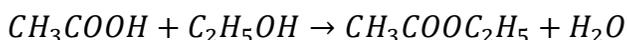
У бора в боране и боргидриде степень окисления +3. (по 0.5 балла за С.О в боране и боргидриде. Всего 1 балл)

Поскольку степени окисления всех атомов в реакции не изменяются, эта реакция не является окислительно-восстановительной. (+0.5 балла)

3. Учитывая ваш ответ на предыдущий вопрос, молекулу NaBH_4 можно рассматривать как донора (выберите правильный ответ): H^+ , H^\bullet или H^- ? (0.5 балла)

Из предыдущей реакции следует, что боргидрид – ничто иное, как комплекс NaH и BH_3 . Иными словами, молекулу боргидрида можно рассматривать как донора гидрид аниона - H^- . 0.5 балла за верный выбор.

Не менее важным аспектом органической химии, на который нужно обращать внимание – это механизмы реакции. Рассмотрим реакцию этерификации уксусной кислоты:



Электрофильность (электро – электроны, фил – любить) атома определяется как стремление этого атома притянуть электроны. Атом является электрофильным, если электронная плотность на нем невелика.

4. В какой форме (обычной – 1 – или протонированной – 2) уксусной кислоты синий атом углерода (если распечатка черно-белая – синий атом углерода подчеркнут) более электрофильный? (1 балл)

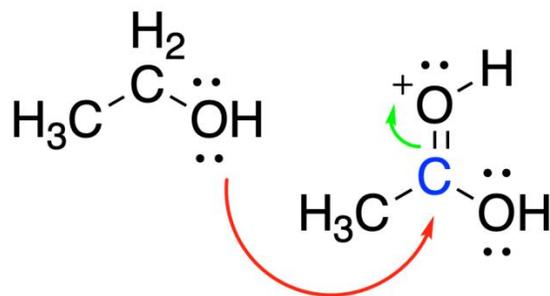
Подчеркнутый атом углерода является более электрофильным в протонированной (2) форме уксусной кислоты, поскольку в этой форме на электроотрицательном атоме кислорода находится положительный заряд, который еще сильнее стягивает электронную плотность от атома углерода. 1 балл за правильный выбор.

Наоборот, если на атоме есть не поделенная электронная пара, то этот атом стремится притянуть ядро (которое имеет положительный заряд). Такой атом называется нуклеофильным (нуклеус – ядро, фил – любить).

5. Какие атомы в молекуле этанола являются нуклеофильными? (1 балл)

В молекуле этанола есть лишь один атом с не поделенной электронной парой – атом кислорода. Он и является нуклеофильным. (1 балл)

Большинство органических реакций представляют из себя ничто иное, как атаку нуклеофила на электрофил. При этом, движение электронов указывается кривыми стрелочками. Например, первый шаг этерификации:



Данная реакция начинается с красной стрелки (та, что большая). Движение электронов от атома кислорода этанола неизбежно вынуждает электроны из двойной связи C=O перейти к кислороду (показано маленькой стрелкой).

6. Используя ваши познания в общей химии, объясните почему атака, описанная большой стрелкой, обязывает электроны двойной связи C=O перейти полноценно к атому кислорода. (2 балла)

В молекуле уксусной кислоты атом углерода (C=O) уже образует четыре связи и имеет полноценный октет. Если при атаке нуклеофилом добавляется два электрона, у углерода должно стать 5 связей и 10 электронов в окружении. Из общей химии известно, что такое поведение для углерода невозможно. Таким образом, разрушение двойной связи C=O сохраняет общее количество связей равным 4, а количество электронов в окружении равным 8.

2 балла за идею о правиле октета и максимальном количестве связей равным 4.