

ОТВЕТЫ НА ЗАДАНИЯ

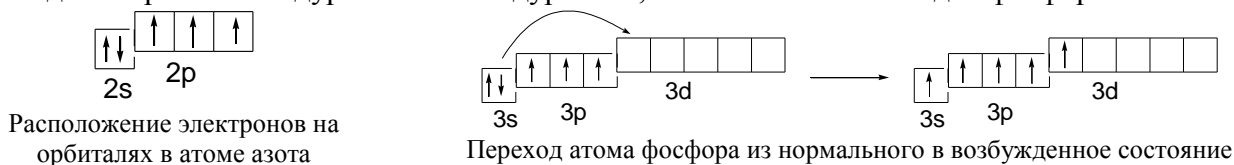
7-й Российской дистанционной олимпиады школьников по химии
(V Международной дистанционной олимпиады школьников «Интер-Химик-Юниор-2007»)
При составлении ответов использовались материалы, присланные участниками олимпиады

1. Существует PF_5 , но не получен NF_5 . В то же время существует азотная кислота (HNO_3), в которой азот имеет степень окисления +5. Предложите объяснение данным фактам.

Ответ:

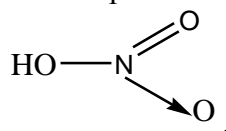
Фосфор – элемент пятой группы группы, третьего периода. Благодаря наличию свободных d-орбиталей может переходить в возбужденное состояние, в котором имеет 5 неспаренных электронов и образует молекулу PF_5 , содержащую пять ковалентных полярных связей. В пентагалогенидах фосфор находится в состоянии sp^3d -гибридизации (*А.Донсков, Краснодарский край*). Кстати, фосфор может также образовывать ион $[\text{PCl}_6]^-$, в котором его атом находится в состоянии sp^3d^2 -гибридизации.

На втором периоде нет d-подуровня, который есть на третьем, значит у азота невозможен переход электрона с s-подуровня на d-подуровень, как это имеет место для фосфора:

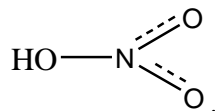


Из представленной выше схемы видно, что для азота максимальное число связей, образуемое по обменному механизму равно трем, а для фосфора – пяти, что соответствует молекулам NF_3 и PF_5 . (*Г.Горбачевич, г. Минск*)

Электронная форма кислорода: $1s^2 2s^2 2p^4$. По правилу Гунда, в невозбужденном состоянии на p-орбиталях находятся два спаренных и два неспаренных электрона. Атом кислорода может перейти в возбужденное состояние, его неспаренные p-электроны могут спариться, освободив кислороду p-орбиталь, с помощью которой кислород может образовать связь по донорно-акцепторному механизму с неподеленной электронной парой азота:



Но обе связи N-O равноценны, поэтому происходит перераспределение электронной плотности (делокализация пи-связи), связи N-O становятся «полуторными»:



Таким образом, у азота степень окисления в азотной кислоте +5, а валентность равна четырем (*А.Сивоплясова, г. Минск*).

Существование четырехвалентного азота в молекуле азотной кислоты можно также объяснить переходом одного 2s-электрона атома азота на 2p-орбиталь атома кислорода. При этом атом азота приобретает заряд «+», а ставший одновалентным атом кислорода – заряд «-»:



(*С. Никитин, г. Новосибирск*).

2. Растворимость большинства неорганических соединений в воде повышается с ростом температуры. Объясните почему. Вместе с тем для некоторых веществ обнаружено снижение растворимости при нагревании. Для каких соединений наблюдается этот эффект? Какое вы могли бы найти объяснение данному явлению.

Ответ:

Растворение – физико-химический процесс, сопровождающийся изменением энтропии $\Delta H_{\text{(растворения)}}$. При растворении идёт физико-химическая реакция, у которой есть энтальпия, соответствующая уравнению:

$$\Delta_{\text{растворения}}H = \Delta_{\text{разрушения кристаллической решётки}}H + \Delta_{\text{сольватации}}H.$$

Разрушение кристаллической решетки – эндотермический процесс, а сольватация образующихся частиц в растворах – экзотермический:

$$\Delta_{\text{разрушения кристаллической решётки}}H > 0, \text{ а } \Delta_{\text{сольватации}}H < 0$$

Если ΔH разрушения кристаллической решетки по абсолютной величине больше ΔH сольватации, то процесс растворения солей является эндотермическим, а значит при повышении температуры растворимость солей будет повышаться. Например, растворимость нитрата аммония возрастает при повышении температуры (*А. Форнель, г. Минск*)

Вместе с тем, если вещество растворяется с выделением теплоты (экзотермический процесс), то повышение температуры уменьшает его растворимость (например, растворение щелочей, многих солей лития, магния, алюминия). Растворение жидкого вещества в жидкости может сопровождаться как выделением тепла, так и поглощением, поэтому растворимость таких веществ при повышении температуры в одних случаях возрастает, а в других понижается. Растворение газов в воде сопровождается выделением тепла, поэтому растворимость газов в воде с повышением температуры уменьшается (*А. Донсков, Краснодарский край*).

Существует значительное число веществ (CaCl_2 , CuSO_4 , KOH и др.) растворение которых сопровождается выделением теплоты ($\Delta H < 0$) (*Е. Гребенникова, г. Минск*), однако их растворимость также возрастает с повышением температуры. **Этот факт не нашел объяснения** в работах участников олимпиады. Получается, что для 95 % ионных кристаллических соединений наблюдается возрастание растворимости в воде при повышении температуры, независимо от знака ΔH растворения. **Почему? Подумайте над этой проблемой!**

3. Химическая связь между атомами в молекулах образуется с помощью электронных пар, которые принадлежат обоим атомам. Поэтому большинство молекул содержат четное количество электронов. Имеются, однако, молекулы с нечетным числом электронов. Приведите примеры таких молекул. Как можно объяснить образование химической связи в молекулах с нечетным числом электронов?

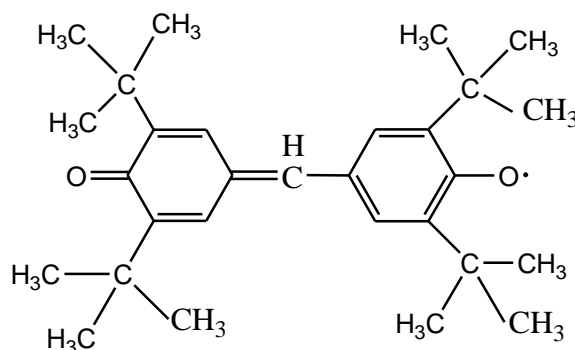
Ответ:

Примерами неорганических соединений с нечетным количеством электронов являются оксиды NO , NO_2 , ClO_2 , а также ряд соединений металлов, ионы которых имеют нечетное количество электронов на d и f-оболочках (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Mn^{6+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{3+} др.) Имеющие неспаренные электроны органические радикалы также относятся к соединениям с нечетным числом электронов (CuO , MnSO_4 , MnO_2 , FeCl_3 и др.).

Природу химической связи в молекуле NO , например, можно объяснить на основе теории молекулярных орбиталей. Молекула NO имеет на 1 электрон больше, чем молекулы CO и N_2 . Этот электрон находится на разрыхляющей $\pi^{\text{разр}}2p$ -орбитали. Число связывающих электронов на 5 больше чем разрыхляющих, кратность связи равна 2,5. Это объясняет также и тот факт, что энергия диссоциации молекулы NO на атомы имеет промежуточное значение по сравнению с молекулой O_2 , где кратность связи равна двум, и молекулы N_2 , где связь тройная. Для галогенидов переходных металлов, к примеру, CoCl_2 ($n_e = 27 + 17 + 17 = 61$), данную особенность можно объяснить тем, что они имеют неспаренные электроны на d-орбиталях,

которые обладают меньшей энергией и могут не принимать участия в образовании связи.
(Елена Ломако, г. Минск)

Если же говорить об органических соединениях, то среди них тоже могут существовать молекулы с неспаренными электронами, так называемые радикалы. В большинстве своем они неустойчивы, однако существуют и устойчивые молекулы-радикалы. Обычно они имеют большую молекулярную массу, а в их структуру входят ароматические циклы. Устойчивость подобных молекул обусловлена делокализацией электрона в молекуле посредством перераспределения электронной плотности и образованием хиноидных структур. Одна из устойчивых молекул-радикалов – гальвиноксил. Он может храниться в запаянной ампуле без доступа воздуха или в холодильнике в течение нескольких лет:



(А. Сивоплясова, г. Минск)

4. Среди определенной части населения практикуется использование в лечебных целях так называемой «живой» и «мертвой» воды. Такая якобы обладающая целебными свойствами вода (два ее варианта) получается в результате электролиза обычной водопроводной воды с применением электродов из нержавеющей стали и брезентовой (тканевой) диафрагмы. Опишите процессы, протекающие при таком электролизе. Объясните, в каких случаях вода, получаемая в анодной области, может оказаться ядовитой; почему иногда «живая» и «мертвая» вода обладает антисептическим действием.

Ответ:

Для получения «живой» и «мертвой» воды проводят электролиз обычной водопроводной воды. Ее целебные и антисептические свойства объясняются тем, что и католиту, и анолиту присуща чрезвычайно высокая физико-химическая активность, которая, по современным представлениям, обусловлена тремя факторами. **Фактор первый.** Стабильные продукты электрохимических реакций в катодите и анолите. В частности, щелочи и кислоты. Успешно заменяя традиционные химические добавки, они обеспечивают более высокую эффективность католита и анолита по сравнению с обычной водой. **Фактор второй.** Высокоактивные неустойчивые продукты электрохимических реакций с весьма ограниченным временем жизни (к примеру, свободные радикалы). Они существенно усиливают проявление кислотных и окислительных свойства анолита и щелочные и восстановительные свойства католита. Получить высокоактивные неустойчивые продукты при помощи растворения в воде химических реагентов практически невозможно. Своим, хоть и очень непродолжительным существованием, они обязаны уникальным условиям электрохимического синтеза. **Фактор третий.** Долгоживущие активированные структуры в областях, прилегающих к поверхности электродов. Представлены активированные структуры как свободными ионами, молекулами, атомами и радикалами, так и гидратированными. Именно они и наделяют католит и анолит чрезвычайными каталитическими способностями, позволяя им (католиту и анолиту) изменять активационные барьеры между взаимодействующими компонентами самых различных, в том числе и биохимических, реакций. Объяснить ядовитые свойства воды, получаемой в анодной области, можно тем, что при попадании её в организм человека, она оказывает губительное воздействие на микрофлору желудочно-кишечного тракта. (А. Донсков, Краснодарский край)

Процессы на катоде(-):

а) для катионов металлов в электрохимическом ряду до Al: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

б) для катионов металлов в электрохимическом ряду от Al до Cu: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
 $\text{M}^{n+} + \text{ne} = \text{M}^0$

в) для катионов металлов, стоящих в электрохимическом ряду после Cu: $\text{M}^{n+} + \text{ne} = \text{M}^0$.

В принципе в чистой водопроводной воде будет протекать только процесс а), т.е. среда вблизи катода будет защелачиваться (живая вода).

Процессы на аноде (+) :

а) для анионов, не содержащих кислорода (например, галогены): $2\text{An}^{n-} - 2\text{ne} = \text{An}_2$

б) для анионов, содержащих кислород (например, SO_4^{2-} , NO_3^- и др.): $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$

Таким образом, среда вблизи анода будет закисляться из-за большого содержания солей в воде. На аноде вода будет ядовитой в том случае, если будет образовываться большое количество галогена (Cl_2 , Br_2), который частично будет взаимодействовать с водой:



Живая вода может помочь при изжоге, понижая кислотность в желудке.

Мертвая вода может помочь при боли зубов, т.к. она разрушает микробы на зубах из-за своей кислотности и содержания HOHal . (С.Никитин, г. Новосибирск)

Мало кто из участников олимпиады описал роль брезентовой диафрагмы в процессе электролиза водопроводной воды. Интересный и хорошо иллюстрированный ответ на данный вопрос был получен в работе Екатерины Гребенниковой. Эта работа удостоена диплома за лучшее оформление.

5. Прокаливание 0,750 г сухой соли А приводит к образованию кристаллического вещества Б массой 0,292 г и выделению 233 мл (н.у.) газа Г1. Если вещество Б обработать концентрированной серной кислотой при нагревании, то образуется соль В, газ Г2 и вода. Реакция Б с разбавленной серной кислотой приводит к образованию соли Д и легкого горючего газа Г3. Вещество А способно также реагировать с концентрированной серной кислотой; при этом образуется вещество В, смесь газов Г1, Г2, Г4 и вода. Прокаливание выделенного из раствора вещества Д приводит к получению кристаллического вещества Е, газов Г2, Г5 и воды. Назовите все упомянутые выше вещества и напишите уравнения соответствующих химических реакций. Свои предположения подтвердите расчетами.

Ответ:

А= FeC_2O_4 (оксалат железа (II));

Б= Fe (железо);

В= $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (сульфат железа (III));

Г1= CO_2 (углекислый газ);

Г2= SO_2 (сернистый газ);

Г3= H_2 (водород);

Г4= CO (угарный газ);

Г5= SO_3 (серный ангидрид);

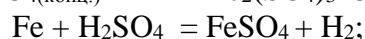
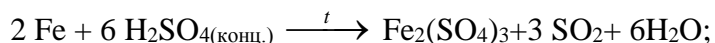
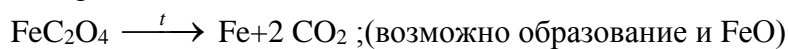
Д= FeSO_4 (сульфат железа (II));

Е= Fe_2O_3 (оксид железа (III)).

Это можно подтвердить расчётами:

$$n(\text{FeC}_2\text{O}_4) = n(\text{Fe}) = 2 \cdot n(\text{CO}_2) = 0,75 / M(\text{FeC}_2\text{O}_4) = 0,292 / M(\text{Fe}) = 0,233 / (2 \cdot 22,4) = 0,0052.$$

Уравнения химических реакций:



(С. Никитин, г. Новосибирск)

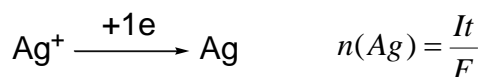
6. В два последовательно соединенных электролизера поместили избыток раствора нитрата серебра (электролизер 1) и раствор сульфата неизвестного металла (электролизер 2). В результате первичного электролиза в первом электролизере выделилось 3,24 г серебра, а во втором – 0,953 г неизвестного металла. Затем электролиз продолжили. При этом в первом электролизере выделилось такое же количество серебра (3,24 г). Объем газов, выделившихся во втором электролизере, в два раза превысил объем газов, полученных в первом опыте. Определите: а) неизвестный металл; б) массу сульфата металла во втором электролизере.

Ответ:

Вариант Г. Горбацевича (г. Минск):

По закону Кулона, $n = \frac{It}{zF}$. Сила тока в проводниках, соединенных последовательно,

одинакова. $n(\text{Ag}) = \frac{3.24}{108} = 0.03$ моль



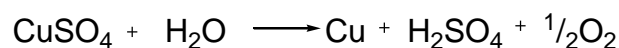
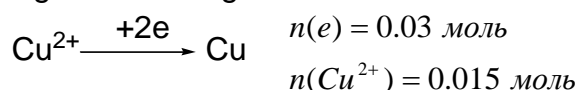
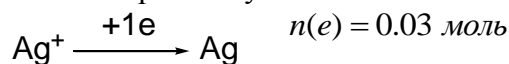
$$\frac{n(\text{Ag})}{n(\text{Me})} = z = \frac{0.03}{0.953} \cdot M$$

$$M = 31.77z$$

$$\text{При } z = 2 \quad M = 63.5 \frac{z}{\text{моль}}$$

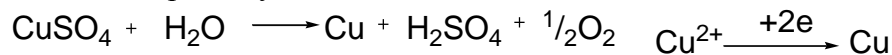
Это соответствует металлу Cu.

В первом случае



$$n(\text{O}_2) = 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Во втором случае



Пусть разложилось x моль CuSO_4 и y моль H_2O . Общее число электронов, затраченное на электролиз раствора равно 0,03 моль. По условию, во втором опыте выделилось в два раза больше по объему газов, чем в первом, тогда во втором опыте выделилось 0,015 моль газов.

$$\begin{cases} 2x + 2y = 0.03 \\ 0.5x + 1.5x = 0.015 \end{cases}$$

$$\begin{cases} x = 0.0075 \\ y = 0.0075 \end{cases}$$

$$\sum n(\text{CuSO}_4) = 0.015 + 0.0075 = 0.0225 \text{ моль}$$

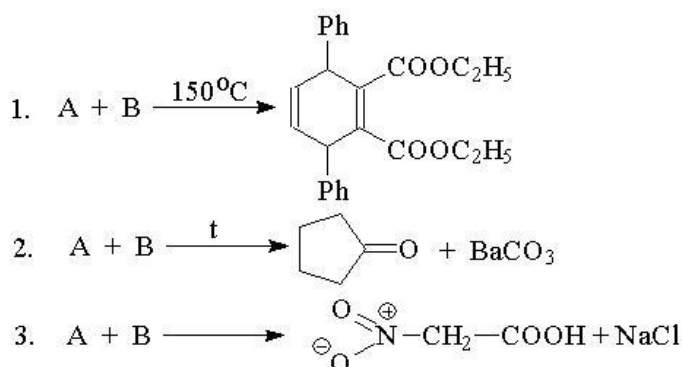
$$m(\text{CuSO}_4) = 3.6 \text{ г}$$

Вариант С. Никитина (г. Новосибирск):

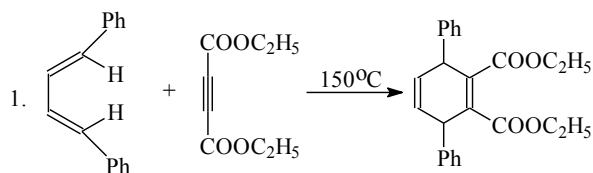
а) По закону Фарадея: $m(\text{Ag}) = M(\text{Ag}) \cdot I \cdot t / n \cdot F = 3,24$ г и $m(\text{Me}) = M(\text{Me}) \cdot I \cdot t / n \cdot F = 0,953$ г. Тогда, поделив одно выражение на другое, получим: $108 \cdot n(\text{Me}) / M(\text{Me}) = 3,4$ (в обоих случаях сила тока одинакова, т.к. электролизеры подключены последовательно). Значит, $M(\text{Me}) = 31,765 \cdot n(\text{Me})$; такому условию удовлетворяет только медь ($n=2$, $M=63,5$). Значит, во втором электролизере сульфат меди (II) CuSO_4 . Уравнение реакции: $2\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$

б) Во втором опыте после полного выделения меди из электролита начинается восстановление H^+ . Уравнение реакции: $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$. Очевидно, что за это время (выделилось 3,24 г. Ag) на аноде 2-го электролизера выделяется такое же, количество O_2 , что и в 1-ом опыте, т.е. $0,953 / 63,5 \cdot 2 = 0,0075$ моль, тогда $n(\text{H}_2) = 2 \cdot 0,0075 - 0,0075 = 0,0075$ моль $= 2 \cdot n(\text{O}_2$ (выделившегося после выделения всей меди)). Значит, $n(\text{O}_2$ (выделившегося во время выделения меди во 2-ом опыте)) $= 0,0075 - 0,0075 / 2 = 0,00375$ моль; тогда $n(\text{CuSO}_4) = 0,0225$ моль $= 3,589$ г.

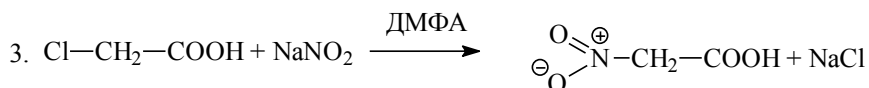
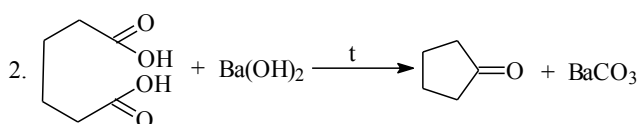
7. Определите строение соединений А и В в следующих превращениях:



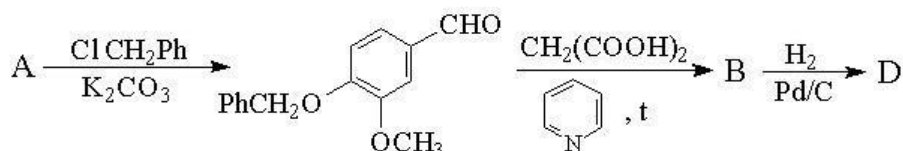
Ответ:



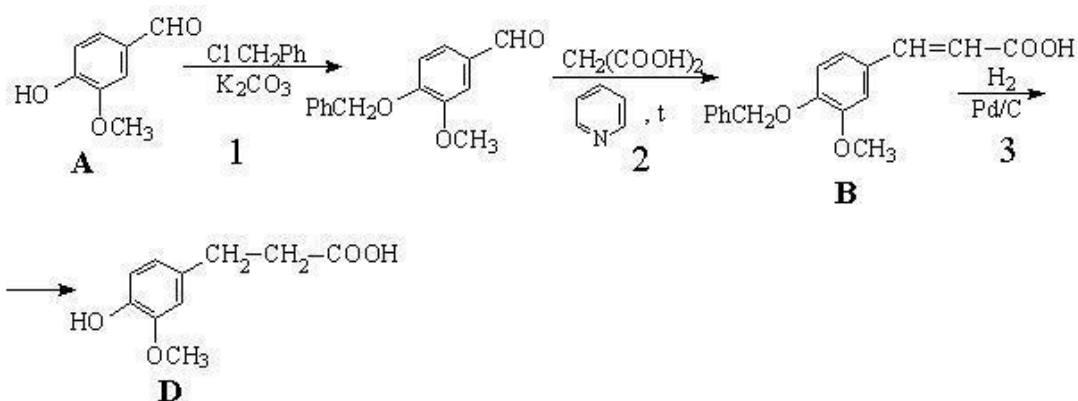
Реакция Дильса-Альдера. Диен реагирует в s-цисоидной конформации 1E,3E.



8. Предложите строение соединений А, В и D в следующей схеме превращений:



Ответ: (А. Сивоплясова, г. Минск)



Дигидроферуловая кислота.

Стадия 1: О-бензилирование фенола.

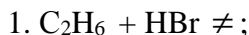
Стадия 2: конденсация по Кневенагелю.

Стадия 3: каталитическое гидрирование С=С связи с дебензилированием посредством гидрогенолиза.

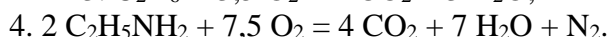
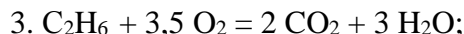
9. Смесь этана и этанамина с массовой долей азота 24,486 % обработали газообразным бромоводородом. Массовая доля азота в полученной газообразной смеси уменьшилась в 1,756 раза. Полученную газообразную смесь сожгли в достаточном количестве кислорода, продукты сгорания пропустили через избыток водного раствора щелочи. При этом не поглотилось 227,46 мл газа. Определите объем исходной газовой смеси и объем добавленного бромоводорода.

Ответ:

Решение: Уравнения протекающих реакций:



В смеси после взаимодействия с бромоводородом присутствуют и этан и этанамин, поскольку в продуктах сгорания этой смеси находится азот, не поглощенный раствором щелочи. Уравнения сгорания компонентов смеси:



$$v(\text{N}_2) = 0,22746 \text{ л} / 22,4 \text{ моль/л} = 0,01015 \text{ моль},$$

$$v(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_{\text{в ост смеси}} = 2v(\text{N}_2) = 0,02030 \text{ моль}.$$

Количество вещества этана рассчитываем по массовой доле азота в смеси, полученной после обработки исходной смеси бромоводородом:

$$\omega(\text{N}) = \frac{14 \cdot 0,02030}{30 \cdot v(\text{C}_2\text{H}_6) + 45 \cdot 0,02030} = 0,24486 / 1,756 = 0,13944$$

$$v(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,0375 \text{ моль в исходной смеси}.$$

Количество вещества этанамина в исходной смеси рассчитываем по массовой доле азота в исходной смеси:

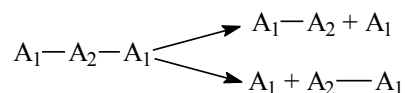
$$\omega(\text{N}) = \frac{14 \cdot v(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_{\text{исходн}}}{30 \cdot 0,0375 + 45 \cdot v(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_{\text{исходн}}} = 0,24486$$

$$v(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2) = 0,0924 \text{ моль в исходной смеси. } v(\text{HBr}) = v(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_{(\text{прореаг})} = 0,0924 - 0,02030 = 0,0721 \text{ моль, } V(\text{HBr}) = 1,62 \text{ л. } V(\text{исх смеси}) = (0,0924 + 0,0375) \times 22,4 = 2,91 \text{ л}.$$

10. При гидролизе трипептида было получено 0,5 моль смеси двух изомерных дипептидов и аминокислота массой 57,5 г. Обработка этой смеси азотистой кислотой (проба Ван Слайка) привела к образованию 17,92 л газа (н.у.), а аналогичная обработка исходного трипептида к выделению 11,2 л газа (н.у.). Определите строение трипептида, если известно, что массовая доля азота в нем составляет 16,47 %. (Все аминокислоты, входящие в состав трипептида относятся к природным аминокислотам.)

Ответ:

Исходя из условий задачи (образование двух изомерных дипептидов) трипептид имеет строение $A_1-A_2-A_1$ и при гидролизе фрагментируется по схеме:



$\nu(A_1)$ в смеси продуктов гидролиза = ν смеси изомерных дипептидов = 0,5 моль, следовательно $M(A_1) = 57,5/0,5 = 115$ г/моль.

Рассчитав $M(A_1)$ и учитывая, что все аминокислоты, входящие в состав трипептида – природные, по молярной массе методом подбора можно определить, что A_1 – это пролин. Однако, лучше обратить внимание на результаты взаимодействия исходного трипептида и смеси продуктов гидролиза с азотистой кислотой. Согласно пробе Ван Слайка число моль выделенного азота соответствует числу моль аминокрупп, содержащихся в тестируемом образце.

$\nu(N_2)$, полученного при обработке трипептида = $11,2/22,4 = 0,5$ моль

$\nu(N_2)$, полученного при обработке смеси после гидролиза = $17,92/22,4 = 0,8$ моль.

Если бы в состав трипептида входили бы «обычные» аминокислоты, т.е. содержащие одну α -аминогруппу и одну карбоксильную группу, то, проводя пробу с азотистой кислотой мы получили бы азота из гидролизной смеси в два раза больше, чем из исходного трипептида.

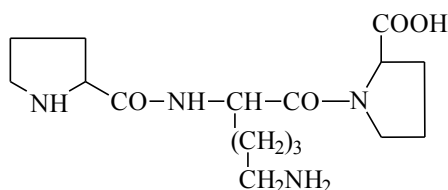
Поэтому можно предположить, что одна из аминокислот имеет атом азота в α -положении к карбоксильной группе, не дающий пробу Ван Слайка.

Предположив, что A_1 – это пролин, можно сделать вывод, что в структуре A_2 присутствуют два атома азота в аминокруппах и в трипептиде содержится всего четыре атома азота. На основании этого можно рассчитать M трипептида и $M(A_2)$:

$$M \text{ трипептида} = \frac{4 M(N)}{\omega(N)} = \frac{4 \cdot 14}{0,1647} = 340 \text{ г/моль}$$

$M(A_2) = 146$ г/моль – это лизин.

Строение трипептида:



Pro-Lys-Pro.

Дистанционную олимпиаду школьников по химии организовали и провели студенты и преподаватели Факультета естественных наук РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Поступившие на наш факультет студенты получают фундаментальное химическое образование, необходимое для научно-исследовательской и преподавательской работы.

По всем химическим дисциплинам, которые преподаются на факультете естественных наук, а также для школьников студенты и преподаватели нашего факультета разработали обучающие и контролируемые компьютерные тесты, которые размещены на сайте факультета и активно используются в учебном процессе.

Ежегодно в ноябре месяце помимо дистанционной олимпиады школьников в рамках Международного конгресса молодых ученых по химии и химической технологии Факультет естественных наук проводит конференцию по теоретической и экспериментальной химии, в которой активное участие принимают студенты нашего факультета. В этом году из шести грантов по программе Участник Молодежного Научного Инновационного Конкурса (У.М.Н.И.К.) три гранта в размере 200000 рублей получили участвовавшие в конференции студенты и выпускники нашего факультета.

Если вас интересует теоретическая и экспериментальная химия или преподавательская деятельность в высших учебных заведениях – поступайте на Факультет естественных наук Менделеевского университета. Телефон приемной комиссии (499) 978-85-20.

Желаем всем участникам олимпиады успехов в учебе!