

Межрегиональная предметная олимпиада Казанского федерального университета
по предмету «Химия»
Очный тур
2015-2016 учебный год

11 класс



I. Задача про коэффициенты реакций (20 баллов).

Завершите уравнения окислительно-восстановительных реакций, указав их продукты и расставив стехиометрические коэффициенты:

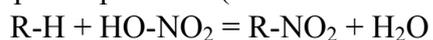
1. $\text{FeS}_2 + \text{HNO}_3$ (конц.) \rightarrow
2. $\text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow$
3. $\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
4. $\text{BiCl}_3 + \text{SnCl}_2 + \text{KOH} \rightarrow$
5. $\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
6. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$
7. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
8. $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 + \text{Li} + \text{NH}_3$ (жидк.) \rightarrow
9. $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow$
10. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3 + \text{Zn} + \text{HCl} \rightarrow$



II. Задача о нитровании алканов (20 баллов).

Нитроалканы – производные алканов, содержащие одну или несколько нитрогрупп. Нитроалканы широко применяют в качестве растворителей в лаковой промышленности, растворителей в нефтеперерабатывающей промышленности для извлечения аренов. Алифатические углеводороды, в отличие от ароматических, инертны к действию азотной кислоты, и в течение многих лет попытки ввести нитрогруппу в алканы не давали положительных результатов. Только в конце XIX столетия М.И. Коновалову удалось получить нитроалканы прямым нитрованием алканов.

Под действием концентрированной азотной кислоты или смеси азотной и серной кислот алканы окисляются. Нитрование протекает в случае использования разбавленной азотной кислоты только при нагревании (М.И. Коновалов, 1888 г.):



Скорость реакции невелика и выходы низкие. Лучшие результаты получаются с алканами, содержащими третичные углеродные атомы. Реакция сопровождается образованием полинитросоединений и окислительными процессами.

Практическое значение получили несколько методов нитрования алканов:

- 1) 40-70%-ной HNO_3 в газовой фазе при 350-400 °С (нитрование по Хэссу, 1936 г.);
- 2) 50-70%-ной HNO_3 в жидкой фазе при 100-200 °С;
- 3) тетраоксидом или диоксидом азота в жидкой или газовой фазе.

В промышленности применяется парофазное нитрование – парами азотной кислоты при 250-500 °С. Выбор температуры процесса зависит от длины цепи и строения углеводорода: изобутан реагирует уже при 150 °С, а метан – при 370 °С. Реакция сопровождается крекингом углеводорода, в результате чего образуются моонитроалканы с углеводородной цепью различной длины (деструктивное нитрование). На реакцию нитрования расходуется около 40% азотной кислоты, остальная ее часть действует как окислитель. Поэтому наряду с нитросоединениями образуются также спирты, кетоны и кислоты. Кроме того, образуются и непредельные углеводороды. Реакция нитрования – радикальный процесс.

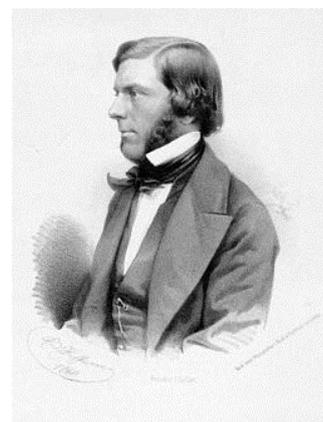
?1. Перечислите типы химических связей в нитрогруппе. Какова геометрия расположения атомов в нитрогруппе?

?2. Запишите уравнение реакции Коновалова с этаном.

При нитровании 2-метилпропана азотной кислотой в газовой фазе при 450 °С образуется смесь, содержащая 70% первичного и 8% третичного нитросоединения, остальные 22% – продукты деструкции.

?3. Запишите уравнение реакции.

?4. Каковы относительные скорости замещения третичного и первичного атомов водорода в приведенных условиях? Объясните полученный результат.



III. Задача об удивительном простом эфире (20 баллов).

Простыми эфирами называются вещества, которые представляют собой соединение двух одновалентных углеводородных радикалов с атомом кислорода. Их можно рассматривать и как продукты замещения в молекуле воды обоих атомов водорода на одновалентные углеводородные радикалы. Для простых эфиров возможна такая же изомерия радикалов, какая существует для спиртов и вообще для одноатомных производных парафиновых углеводородов. Простые эфиры, содержащие два разных радикала, называются смешанными эфирами.

Применение простых эфиров определяется, в основном, тем, что они очень хорошо растворяют многие жиры, смолы и лаки. Наиболее широко используют диэтиловый эфир $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, техническое название – «серный эфир», поскольку его получают в присутствии серной кислоты. Помимо применения в качестве растворителя, а также в роли реакционной среды при проведении различных органических синтезов, его используют и для экстрагирования (извлечения) некоторых органических веществ, например, спиртов, из водных растворов, поскольку сам эфир очень мало растворим в воде.



V. Задача про равновесие лисьего хвоста (20 баллов).

Константа равновесия реакции $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$ при $55\text{ }^\circ\text{C}$ составляет 0,66. В вакуумированный реактор объемом 3,0 л, термостатирующийся при $55\text{ }^\circ\text{C}$, вводится определенное количество N_2O_4 . После термостатирования при $55\text{ }^\circ\text{C}$ в течение времени, достаточного, чтобы установилось химическое равновесие, давление в реакторе составило 6,00 атмосфер.

- ?1. Запишите выражение для константы равновесия этой реакции.
- ?2. При увеличении температуры концентрация NO_2 растёт, а N_2O_4 – падает. Является ли описанная выше реакция эндо- или экзотермичной.
- ?3. Определите степень диссоциации N_2O_4 при $55\text{ }^\circ\text{C}$.
- ?4. Какая масса N_2O_4 была введена в реактор?

		Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева										VII		VIII						
		I		II		III		IV		V		VI		(H)		He				
1	1	H 1,00794 водород															2	He 4,002602 гелий	 Периодический закон открыт Д.И. Менделеевым в 1869 г.	
2	2	Li 6,941 литий	Be 9,01218 бериллий	B 10,811 бор	C 12,011 углерод	N 14,0067 азот	O 15,9994 кислород	F 18,998403 фтор	Ne 20,179 неон											
3	3	Na 22,98977 натрий	Mg 24,305 магний	Al 26,98154 алюминий	Si 28,0855 кремний	P 30,97376 фосфор	S 32,066 сера	Cl 35,453 хлор	Ar 39,948 аргон											
4	4	K 39,0983 калий	Ca 40,078 кальций	Sc 44,95591 скандий	Ti 47,88 титан	V 50,9415 ванадий	Cr 51,9961 хром	Mn 54,9380 марганец	Fe 55,847 железо	Co 58,9332 кобальт	Ni 58,69 никель									
	5	Cu 63,546 медь	Zn 65,39 цинк	Ga 69,723 галлий	Ge 72,59 германий	As 74,9216 мышьяк	Se 78,96 селен	Br 79,904 бром	Kr 83,80 криптон											
	6	Rb 85,4678 рубидий	Sr 87,62 стронций	Y 88,9059 иттрий	Zr 91,224 цирконий	Nb 92,9064 ниобий	Mo 95,94 молибден	Tc [98] технеций	Ru 101,07 рутений	Rh 102,9055 родий	Pd 106,42 палладий									
	7	Ag 107,8682 серебро	Cd 112,41 кадмий	In 114,82 индий	Sn 118,710 олово	Sb 121,75 сурьма	Te 127,60 теллур	I 126,9045 йод	Xe 131,29 ксенон											
	8	Cs 132,9054 цезий	Ba 137,33 барий	La* 138,9055 лантан	Hf 178,49 гафний	Ta 180,9479 тантал	W 183,85 вольфрам	Re 186,207 рений	Os 190,2 осмий	Ir 192,22 иридий	Pt 195,08 платина									
	9	Au 196,9665 золото	Hg 200,59 ртуть	Tl 204,383 таллий	Pb 207,2 свинец	Bi 208,9804 висмут	Po [209] полоний	At [210] астат	Rn [222] радон											
	10	Fr [223] франций	Ra [226] радий	Ac** [227] актиний	Rf [261] резерфордий	Db [262] дубний	Sg [263] сигборгий	Bh [262] борий	Hs [265] гасий	Mt [266] майтнерий	Ds [271] дармштадтий									
	11	Rg [272] рентгений	Uub [285] унубий	(Uut) [] унунтий	Uuq [287] унквандий	(Uup) [] унпентий	Uuh [292] унгексий	(Uus) [] унунseptий	Uuo [293] унунokтий											

* Лантаноиды

Ce 58 140,12 церий	Pr 59 140,9077 празеодим	Nd 60 144,24 неодим	Pm 61 [145] прометий	Sm 62 150,36 самарий	Eu 63 151,96 европий	Gd 64 157,25 гадолиний	Tb 65 158,9254 тербий	Dy 66 162,50 диспрозий	Ho 67 164,9304 гольмий	Er 68 167,26 эрбий	Tm 69 168,9342 тулий	Yb 70 173,04 иттербий	Lu 71 174,967 лютеций
---------------------------------	---------------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	---------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------

** Актиноиды

Th 90 232,0381 торий	Pa 91 [231] протактиний	U 92 238,0289 уран	Np 93 [237] нептуний	Pu 94 [244] плутоний	Am 95 [243] амерций	Cm 96 [247] курий	Bk 97 [247] берклий	Cf 98 [251] калifornий	Es 99 [252] эйштейний	Fm 100 [257] фермий	Md 101 [258] менделевий	No 102 [259] нобелий	Lr 103 [260] лоуренсий
-----------------------------------	--------------------------------------	---------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	--------------------------------	----------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------

Целое число в скобках – массовое число наиболее устойчивого изотопа