

**Межрегиональная предметная олимпиада Казанского федерального университета
по предмету «Химия»
Очный тур (решения и разбалловка)
2016-2017 учебный год**

10 класс

I. Задача про коэффициенты реакций (решение и разбалловка)

Уравнения реакций с продуктами и коэффициентами:

- $\text{PbO}_2 + 4\text{HCl}_{(\text{конц., гор.})} \rightarrow \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
- $4\text{S} + 6\text{NaOH}_{(\text{конц.})} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$ или
 $3\text{S} + 6\text{NaOH}_{(\text{конц.})} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{Na}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Se} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{I}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{HI}$
- $\text{SbH}_3 + 4\text{HCl}_{(\text{конц.})} \rightarrow \text{H}[\text{SbCl}_4] + 3\text{H}_2\uparrow$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{Zn}_{(\text{пыль})} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{ZnO}$
- $3\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CHO} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOH} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
- $5\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 + 8\text{KMnO}_4 + 12\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 5\text{CO}_2\uparrow + 8\text{MnSO}_4 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 17\text{H}_2\text{O}$
- $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CHO} + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COONH}_4 + 3\text{NH}_3 + 2\text{Ag}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + 8\text{HNO}_3_{(\text{конц.})} \rightarrow \text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + 8\text{NO}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3 + 3\text{Zn} + 6\text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_3 + 3\text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

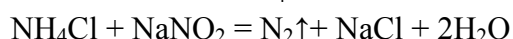
Разбалловка:

За уравнения реакций – 20 баллов (2 балла за каждое уравнение с правильными коэффициентами; если указаны правильные продукты реакции, но коэффициенты расставлены неправильно, или если указаны неправильные продукты реакции (при условии, что это реально существующие вещества), но стехиометрические коэффициенты верны – по 1 баллу за уравнение).

ИТОГО: 20 баллов

II. Задача про многоликий аммоний (решение и разбалловка)

1. Отличительными свойствами катиона аммония в растворе являются, например, реакции со щелочами или сильными окислителями (с бромом, пероксодисульфатом, перманганатом калия при нагревании). В эти реакции катионы щелочных металлов не вступают. Также можно считать верным ответом реакцию с нитритом натрия при кипячении.



2. Найдем мольное соотношение N : H : O в соединениях А – Е:

$$\text{A: N: H: O} = \frac{w(\text{N})}{14} : \frac{w(\text{H})}{1} : \frac{w(\text{O})}{16} = \frac{11,11}{14} : \frac{3,20}{1} : \frac{44,43}{16} = 0,794 : 3,20 : 2,78 = 2 : 8 : 7$$

$$\text{B: N: H: O} = \frac{w(\text{N})}{14} : \frac{w(\text{H})}{1} : \frac{w(\text{O})}{16} = \frac{4,49}{14} : \frac{1,29}{1} : \frac{17,94}{16} = 0,321 : 1,29 : 1,121 = 2 : 8 : 7$$

$$\text{B: N: H: O} = \frac{w(\text{N})}{14} : \frac{w(\text{H})}{1} : \frac{w(\text{O})}{16} = \frac{10,23}{14} : \frac{2,93}{1} : \frac{46,72}{16} = 0,730 : 2,93 : 2,92 = 1 : 4 : 4$$

$$\text{Г: N: H: O} = \frac{w(\text{N})}{14} : \frac{w(\text{H})}{1} : \frac{w(\text{O})}{16} = \frac{35,00}{14} : \frac{5,04}{1} : \frac{59,96}{16} = 2,50 : 5,04 : 3,75 = 2 : 4 : 3$$

$$Д: N:H:O = \frac{w(N)}{14} : \frac{w(H)}{1} : \frac{w(O)}{16} = \frac{43,74}{14} : \frac{6,30}{1} : \frac{49,96}{16} = 3,12: 6,30: 3,12 = 1: 2: 1 = 2: 4: 2$$

$$Е: N:H = \frac{w(N)}{14} : \frac{w(H)}{1} = \frac{26,19}{14} : \frac{7,54}{1} = 1,87: 7,54 = 1: 4, \quad w(O) = 0$$

Сумма массовых долей азота, водорода и кислорода в соединениях Г и Д равны 100%, то есть иных элементов в них не содержится. Исходя из мольного отношения атомов, получаем, что Г – NH_4NO_3 , Д – NH_4NO_2 .

Для остальных соединений найдем молярные массы, считая, что в А и Б содержатся по 2 катиона аммония на формульную единицу, а в В и Е – по одному.

$$M(A) = \frac{2 \cdot 14}{0,1111} = 252 \frac{\text{г}}{\text{моль}}, \quad M(B) = \frac{2 \cdot 14}{0,0449} = 624 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

$$M(B) = \frac{14}{0,1023} = 137 \frac{\text{г}}{\text{моль}}, \quad M(E) = \frac{14}{0,2619} = 53,5 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

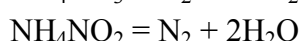
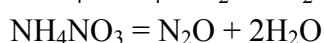
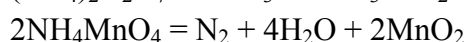
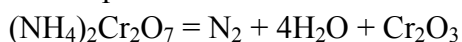
В формуле А есть 2 атома азота, 8 атомов водорода и 7 атомов кислорода, то есть на оставшуюся часть атомов приходится $252 - 8 - 28 - 7 \cdot 16 = 104$ г/моль. Это соответствует двум атомам хрома, то есть речь идет о дихромате аммония (об этом свидетельствует и цвет А). А – $(NH_4)_2Cr_2O_7$.

Поскольку формулы А и Б отличаются только качественным составом, то Б запишем как $(NH_4)_2X_2O_7$. На два атома X приходится $624 - 8 - 28 - 7 \cdot 16 = 476$ г/моль, то есть молярная масса X равна 238 г/моль. Это соответствует урану. Б – $(NH_4)_2U_2O_7$.

Судя по мольному отношению атомов, В имеет формулу NH_4YO_4 . Тогда на 1 атом Y приходится $137 - 14 - 4 - 4 \cdot 16 = 55$ г/моль, что соответствует марганцу. В – NH_4MnO_4 .

В Е кислорода не содержится. Просто найдем массу аниона: $53,5 - 18 = 35,5$ г/моль – это хлорид аммония. Е – NH_4Cl .

3. Уравнения реакций:



4. Уравнения разложения калиевых солей:



С KCl при нагревании не произойдет никаких химических изменений.

Разбалловка:

1. За верную реакцию – 1 балл.

2. За определение веществ А – Е – 9 баллов (по 1,5 балла за вещество).

3. За реакции разложения – 6 баллов (по 1 баллу за реакцию).

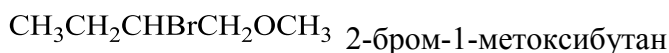
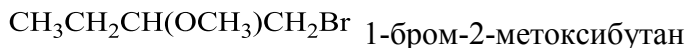
4. За процессы разложения – 4 балла (по 1 баллу за процесс).

ИТОГО: 20 баллов

III. Задача о правилах (решение и разбалловка)

1. Реакция начинается с присоединения электрофила (Bg^+) к кратной связи с образованием σ -комплексов. Направление присоединения метанола определяется как электрофильностью α - и

β -атомов углерода, так и их стерической загруженностью. Далее происходит отщепление протона и образование простого эфира.



2. Водород галогеноводорода (и других веществ, содержащих водород) присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода при двойной связи в молекуле этиленового углеводорода несимметричного строения.

Продуктом присоединения против правила Марковникова является 2-бром-1-метоксибутан $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{OCH}_3$

3. Сравнение структуры σ -комплексов, образующихся при бромировании 1-бутена и 3,3-диметил-1-бутена показывает, что в первом случае карбокатион стабилизирован за счет эффекта гиперконъюгации. Кроме того, во втором случае вследствие влияния *трет*-бутильной группы усиливается стерическое экранирование β -атома углерода в 3,3-диметил-1-бутене. Оба эти фактора повышают вероятность атаки нуклеофила (CH_3OH) на терминальный атом углерода, что приведет к возрастанию выхода продукта присоединения против правила Марковникова.

Разбалловка:

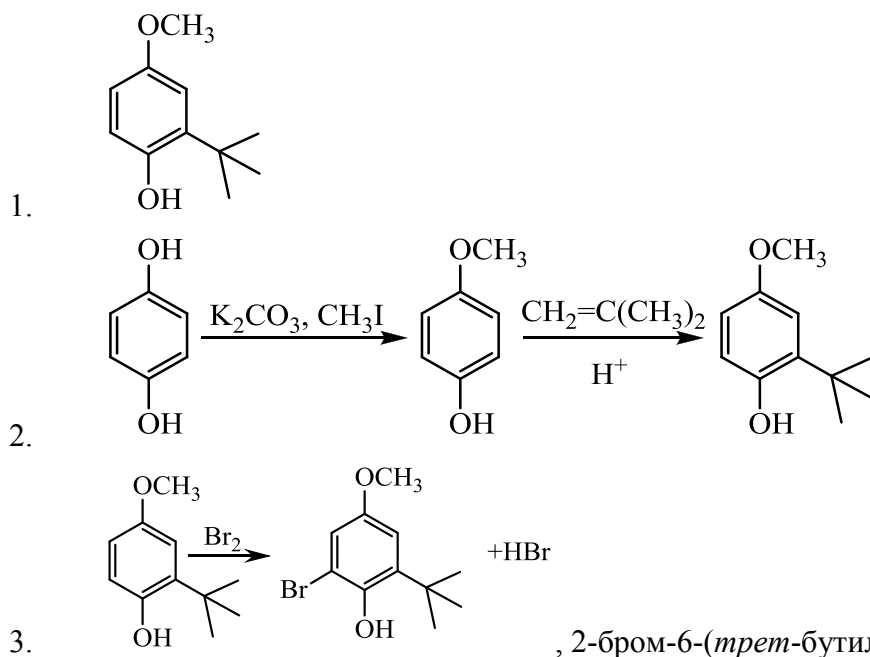
1. За полный ответ на первый вопрос – 9 баллов (3 балла за объяснение, по 3 балла за название каждого из двух веществ).

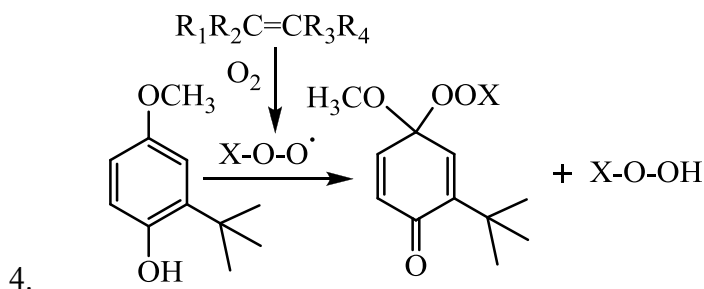
2. За полный ответ на второй вопрос – 6 баллов (3 балла за формулировку и 3 балла за правильный продукт).

3. За полный ответ на третий вопрос – 5 баллов.

ИТОГО: 20 баллов

IV. Задача об антиоксидантах (решение и разбалловка)





Разбалловка:

1. За структурную формулу 2-трет-бутил-4-метоксифенола – 2 балла.
2. За двухстадийную схему получения 2-трет-бутил-4-метоксифенола из *p*-гидрохинона – 6 баллов (по 3 балла за стадию).
3. За ответ на третий вопрос – 6 баллов (3 балла за схему и 3 балла за название).
4. За правильную схему прерывания цепной реакции – 6 баллов.

ИТОГО: 20 баллов

V. Задача про синтез комплексов (решение и разбалловка)

1. Исходя из массовых долей кислорода и водорода, найдем их мольное отношение:

$$O : H = \frac{57,67}{16} : \frac{4,03}{1,008} = 0,90 = 9 : 10$$

Такое мольное соотношение соответствует наличию в гидрате 5 молекул воды и одной сульфатной группы, то есть формула гидрата сульфата – $M_xSO_4 \cdot 5H_2O$, причем $x = 1$ или 2 , так как заряд сульфат-аниона равен -2 . Молярная масса соединения равна: $9 \cdot 16 / 0,5767 = 249,7$ г/моль. Из них на 5 молекул воды и одну сульфатную группу приходится: $96 + 5 \cdot 18 = 186$ г/моль. Значит, только на металл **M** приходится $249,7 - 186 = 63,7$ г/моль. Подходит только двухвалентная медь, которая действительно образует гидрат с такой формулой: **$CuSO_4 \cdot 5H_2O$** . То есть металл **M** – это **Cu**.

2. Медный купорос (гидрат сульфата меди) имеет **синюю** окраску, тогда как безводный $CuSO_4$ – **белого цвета**.

3. Представим состав **комплекса 1a** как $[Cu(NH_2CH_2CH_2NH_2)_n]SO_4$. Тогда его молярная масса равна $63,5 + 96 + 60n = 159,5 + 60n$. Масса азота в 1 моле комплекса равна $28n$, а значит можно составить уравнение для массовой доли азота в нем:

$$\frac{28n}{159,5 + 60n} = 0,2002, \Rightarrow n = 2$$

Значит, медь образовала комплекс с этилендиамином в соотношении 1:2. Формула **комплекса 1a**: **$[Cu(NH_2CH_2CH_2NH_2)_2]SO_4$** или **$[Cu(en)_2]SO_4$** .

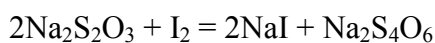
Это следует также и из молярного соотношения реагентов: в реакционной смеси присутствовало $2 \cdot 0,899 / 60 = 0,030$ моль этилендиамина и $3,744 / 239,5 = 0,015$ моль сульфата меди, то есть этилендиамина в 2 раза больше, чем Cu^{2+} .

При реакции с йодидом бария полностью удаляются сульфат-ионы, вместо которых в растворе остаются йодид-ионы. При этом комплексная частица не затрагивается. Значит, **комплекс 1b** – это **$[Cu(NH_2CH_2CH_2NH_2)_2]I_2$** или **$[Cu(en)_2]I_2$** .

Для определения **комплекса 2** проанализируем схему его синтеза. Медный купорос при реакции с йодидом калия дает смесь осадков коричневого цвета – это смесь йодида меди(I) CuI и йода I_2 . Эта смесь при обработке тиосульфатом становится белой: йод реагирует с

тиосульфатом натрия, и в осадке остается только CuI. Значит, **комплекс 2** образуется при растворении йодида меди(I) в концентрированном растворе KI, и тогда его формула – **K[CuI₂]**.

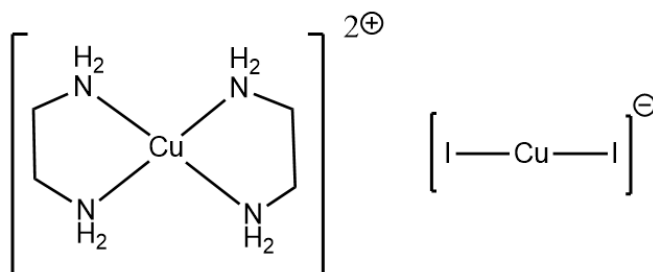
4. Тиосульфат натрия, как уже было сказано, реагирует с йодом, служит для выделения йодида меди из смеси осадков. С химической точки зрения тиосульфат в данном случае является **восстановителем**. Уравнение реакции с йодом:



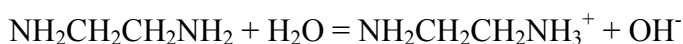
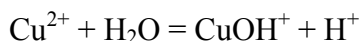
5. Поскольку **комплекс 3** получается при реакции K[CuI₂] с [Cu(en)₂]I₂ и состоит из комплексного катиона и комплексного аниона, то можно предположить для него формулу: **[Cu(en)₂][CuI₂]₂** или **[Cu(NH₂CH₂CH₂NH₂)₂][CuI₂]₂**.

Подтвердить это предположение можно расчетом: количество, которое должно теоретически образоваться, равно количеству взятого для получения **комплекса 1а** медного купороса, то есть 0,015 моль. Молярная масса предложенного нами комплекса равна 818,5 г/моль, и тогда теоретический выход действительно должен составить 0,015·818,5 = 12,28 г. Поскольку теоретический выход совпал с данным в задаче, то формула комплекса верна.

Структурные формулы катиона и аниона (катион имеет форму квадрата, а анион линейен):



6. В растворе медного купороса из-за гидролиза меди(II) **кислая** среда. Этилендиамин аналогично другим аминам и аммиаку является основанием и в его водном растворе **щелочная** среда. Уравнения реакций с водой:



Разбалловка:

1. Определение меди и медного купороса – 4 балла (по 2 балла за металл и за соль).
2. Окраска гидрата и безводной соли – 1 балл (по 0,5 балла за правильную окраску).
3. Определение формул комплексов 1а, 1б и 2 – 6 баллов (по 2 балла за комплекс).
4. Роль тиосульфата (восстановитель) и уравнение реакции – 2 балла (по 1 баллу за объяснение и за уравнение реакции).
5. Состав комплекса 3 – 2б., структуры аниона и катиона – по 1 баллу.
6. Среда в каждом растворе – по 0,5 балла, уравнения реакций – по 1 баллу.

ИТОГО: 20 баллов