

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

11 класс

I. Задача про коэффициенты реакций (решение и разбалловка)

Уравнения реакций с продуктами и коэффициентами:

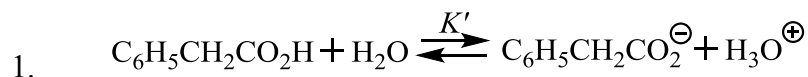
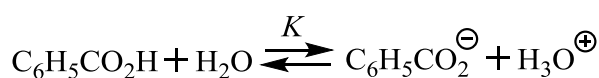
1. $\text{PbSO}_4 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{PbS} + 4\text{H}_2\text{O}\uparrow$
2. $\text{BiCl}_3 + \text{Br}_2 + 6\text{KOH} \rightarrow \text{KBiO}_3 + 2\text{KBr} + 3\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$
3. $\text{SbCl}_3 + 3\text{Zn} + 6\text{HBr} \rightarrow \text{SbH}_3 + 3\text{ZnBr}_2 + 3\text{HCl}$
4. $3\text{SeO}_2 + 4\text{NH}_3 \rightarrow 3\text{Se}\downarrow + 2\text{N}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$
5. $3\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CHO} + 5\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 20\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{CH}_3\text{COOH} + 3\text{HOOCCH}_2\text{COOH} + 5\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 5\text{K}_2\text{SO}_4 + 20\text{H}_2\text{O}$
6. $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3 + 5\text{Zn} + 10\text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + 5\text{ZnCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
7. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{NaNO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{N}_2\uparrow + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
8. $5\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + 16\text{KMnO}_4 + 24\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3 + 5\text{HOOCCH}_2\text{COOH} + 5\text{CO}_2\uparrow + 16\text{MnSO}_4 + 8\text{K}_2\text{SO}_4 + 29\text{H}_2\text{O}$
9. $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{абс.})} + 4\text{Na} \rightarrow 2(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH} + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$
10. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{SeO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCOON} + \text{Se}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$

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 об ароматических кислотах (решение и разбалловка)



2. При диссоциации бензойной кислоты фенильная группа за счет индуктивного и мезомерного (сопряжения) эффектов стабилизирует образующийся анион (конечное состояние). При диссоциации фенилуксусной кислоты фенильная группа проявляет только индуктивный эффект, стабилизирующий анион.

3. Метиленовая группа в фенилуксусной кислоте ослабляет отрицательный индуктивный эффект фенильной группы приблизительно в 3 раза. Следовательно, для того чтобы увеличить разницу в силе бензойной и фенилуксусной кислот необходимо ввести в пара-положение заместитель с сильными отрицательными индуктивным и мезомерным эффектами, например, нитрогруппу.

4. Да, можно. Заместители, проявляющие сильный положительный индуктивный или мезомерный эффекты, должны ослаблять силу пара-замещенной бензойной кислоты

($\text{XC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$) в большей степени, чем в случае производных фенилуксусной кислоты ($\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$). Введение метильной группы выравнивает силы кислот, а в случае метоксильного заместителя *n*-метоксифенилуксусная кислота оказывается сильнее анисовой.

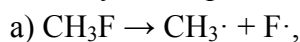
Разбалловка:

1. За уравнения диссоциации – 4 балла (по 2 балла за уравнение).
2. За объяснение различия кислот – 4 балла.
3. За полный ответ на третий вопрос – 6 баллов.
4. За полный ответ на четвертый вопрос – 6 баллов.

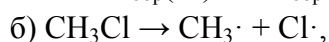
ИТОГО: 20 баллов

III. Задача про энергии связей (решение и разбалловка)

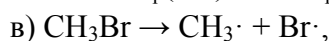
1. Определим из данных энтальпий образования энтальпии следующих реакций, которые соответствуют энергиям связи:



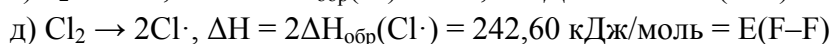
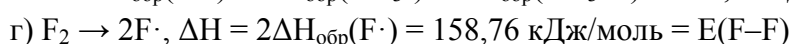
$$\Delta H = \Delta H_{\text{обр}}(\text{F}\cdot) + \Delta H_{\text{обр}}(\text{CH}_3\cdot) - \Delta H_{\text{обр}}(\text{CH}_3\text{F}) = 459,37 \text{ кДж/моль} = E(\text{C-F})$$



$$\Delta H = \Delta H_{\text{обр}}(\text{Cl}\cdot) + \Delta H_{\text{обр}}(\text{CH}_3\cdot) - \Delta H_{\text{обр}}(\text{CH}_3\text{Cl}) = 348,89 \text{ кДж/моль} = E(\text{C-Cl})$$



$$\Delta H = \Delta H_{\text{обр}}(\text{Br}\cdot) + \Delta H_{\text{обр}}(\text{CH}_3\cdot) - \Delta H_{\text{обр}}(\text{CH}_3\text{Br}) = 291,85 \text{ кДж/моль} = E(\text{C-Br})$$



В случае брома мы учли, что бром при н.у. – жидкость и энтальпия образования газообразного брома не равна нулю, в отличие от газообразных хлора и фтора.

2. При нагревании первой разорвется наименее прочная связь, то есть связь с наименьшей энергией разрыва. Таковой в молекуле CFClBr_2 является связь C–Br.

3. Поскольку фреоны являются галогенпроизводными углеводородов и содержат в нашем случае по пять атомов, то **R-11B1** и **R-12B1** являются производными метана (все галогенированные метаны содержат по 5 атомов в молекуле).

Найдем молярное соотношение фтора и углерода в соединениях и их молярные массы:

$$\mathbf{R-11B1:} \quad \text{C:F} = \frac{w(\text{C})}{12} : \frac{w(\text{F})}{19} = 1:1, \quad M = \frac{12}{w(\text{C})} = 182 \text{ г/моль}$$

$$\mathbf{R-12B1:} \quad \text{C:F} = \frac{w(\text{C})}{12} : \frac{w(\text{F})}{19} = 1:2, \quad M = \frac{12}{w(\text{C})} = 165,5 \text{ г/моль}$$

R-11B1 содержит по одному атому фтора и углерода, на оставшиеся три атома приходится $182 - 12 - 19 = 151$ г/моль. На эти 151 г/моль приходится 3 атома, которые могут быть атомами хлора, брома, йода или водорода. Водород содержаться не может (слишком мала его молярная масса), йод при проверке также отпадает (если его содержится 1 атом, то остается 24 г/моль, что не может соответствовать ни одному разумному варианту). Если в **R-11B1** содержатся хлор и бром, то 151 г/моль соответствуют 2 атомам хлора и 1 атому брома: $80 + 35,5 \cdot 2 = 151$ г/моль. То есть **R-11B1** – это **CFCl₂Br**.

Далее, уже зная качественный состав и молярную массу **R-12B1**, легко найти состав этого вещества. Итак, **R-12B1** – это **CF₂ClBr**.

4. Согласно одной из гипотез, фреоны являются одной из причин разрушения озонового слоя. В связи с этим их производство было резко сокращено с целью замедлить процесс образования озоновых дыр (однако эта гипотеза не объясняет образование озоновых дыр над Антарктидой, так как наибольшие антропогенные выбросы фреонов в атмосферу были над Северной Америкой и Европой).

5. Максимальной длине волны света соответствует минимальная энергия связи (это видно из формулы для энергии фотона). Минимальная энергия связи в молекуле CF_2ClBr соответствует связи $\text{C}-\text{Br}$. Найдем энергию, необходимую для разрыва одной такой связи:

$$E = \frac{E(\text{C}-\text{Br})}{N_A} = \frac{291850}{6,022 \cdot 10^{23}} = 4,846 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

Эта энергия равна энергии фотона с искомой длиной волны. Найдем ее:

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^8}{4,846 \cdot 10^{-19}} = 4,10 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 410 \text{ нм}$$

Максимальная длина волны равна **410 нм**.

6. Максимальная длина волны света, который разрушит все связи в молекуле, соответствует минимальной энергии, необходимой для разрыва самой прочной связи (так как в случае разрыва самой прочной связи все остальные будут тем более разорваны). Самая прочная связь в этой молекуле – это связь $\text{C}-\text{F}$. Найдем энергию, необходимую для разрыва такой связи в 1 молекуле:

$$E = \frac{E(\text{C}-\text{F})}{N_A} = \frac{459370}{6,022 \cdot 10^{23}} = 7,628 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

И найдем длину волны:

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^8}{7,628 \cdot 10^{-19}} = 2,60 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 260 \text{ нм}$$

Максимальная длина волны равна **260 нм**.

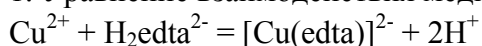
Разбалловка:

1. За определение энергии связей – 9 баллов (по 1,5 балла за каждое значение).
2. За выбор верной связи – 1 балл.
3. За формулы соединений – 4 балла (2 балла/формула).
4. За объяснение – 2 балла (верным ответом на этот вопрос считать любое объяснение, связанное с разрушением озонового слоя и образованием озоновых дыр).
5. За ответ на пятый вопрос – 2 балла (1 балл за значение и 1 балл за верный ход решения).
6. За ответ на шестой вопрос – 2 балла (1 балл за значение и 1 балл за верный ход решения).

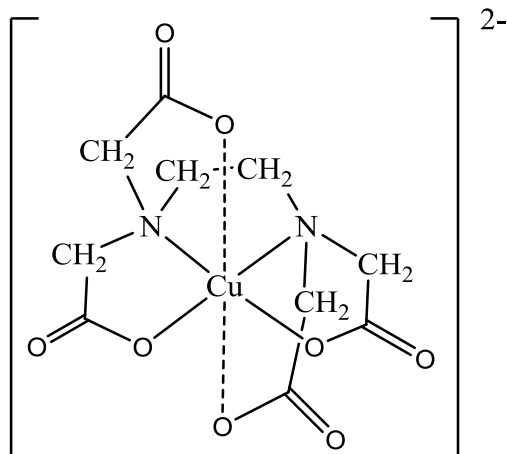
ИТОГО: 20 баллов

IV. Задача про комплексон (решение и разбалловка)

1. Уравнение взаимодействия меди(II) и $\text{H}_2\text{edta}^{2-}$:

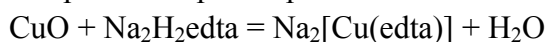


Структура образующегося комплекса:



Ион меди(II) из-за эффекта Яна-Теллера имеет искаженно-октаэдрическое окружение (вытянутый по аксиальной координате октаэдр).

2. Уравнение растворения оксида меди(II) в растворе трилона Б:



3. Масса 1 литра раствора равна:

$$m(\text{р-ра}) = V(\text{р-ра}) \times \rho(\text{р-ра}) = 1000 \text{ мл} \times 1,1 \text{ г/мл} = 1100 \text{ г}$$

Тогда масса комплексона-III в растворе равна:

$$m(\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}) = m(\text{р-ра}) \times \omega(\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}) = 1100 \text{ г} \times 0,1 = 110 \text{ г}$$

Учитывая, что в твердом виде соль существует в виде дигидрата, получим:

$$m(\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = m(\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}) \times Mr(\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) / Mr(\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}) = 110 \text{ г} \times 372,24 \text{ г/моль} / 336,21 \text{ г/моль} = \mathbf{121,8 \text{ г}}$$

Тогда масса и объем воды равны:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{р-ра}) - m(\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1100 \text{ г} - 121,8 \text{ г} = 978,2 \text{ г}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O}) / \rho(\text{H}_2\text{O}) = 978,2 \text{ г} / 1 \text{ г/мл} = \mathbf{978,2 \text{ мл}}$$

4. В 1 литре 10%-ного раствора комплексона-III содержится 110 г соли, тогда:

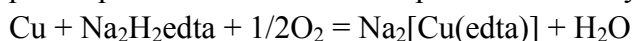
$$v(\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}) = m(\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}) / Mr(\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}) = 110 \text{ г} / 336,21 \text{ г/моль} = 0,327 \text{ моль}$$

По уравнению реакции из п. 2 оксид меди(II) и комплексон-III реагируют в соотношении 1:1, тогда $v(\text{CuO}) = v(\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}) = 0,327 \text{ моль}$, и $m(\text{CuO}) = v(\text{CuO}) \times Mr(\text{CuO}) = 0,327 \text{ моль} \times 79,55 \text{ г/моль} = 26,01 \text{ г}$; $V(\text{CuO}) = m(\text{CuO}) / \rho(\text{CuO}) = 26,01 \text{ г} / 6,31 \text{ г/см}^3 = 4,12 \text{ см}^3$.

Учитывая, что толщина оксидного слоя 15 микрон, получим:

$$S(\text{CuO}) = V(\text{CuO}) / s(\text{CuO}) = 4,12 \text{ см}^3 / 0,0015 \text{ см} = \mathbf{2747 \text{ см}^2}$$

5. При длительном выдерживании реставрируемого предмета в растворе трилона Б начинает растворяться металл за счет протекания следующей реакции с участием кислорода воздуха:



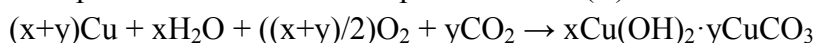
Этот процесс может привести к искажению поверхности изделия, что особенно важно для рельефных предметов (например, монет).

6. Можно выделить 2 основные причины использования соли вместо кислоты:

А) Значительно более низкая растворимость кислоты в воде (28 мг H_4edta на 100 мл H_2O при 20 °С) по сравнению с солью (10,8 г $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$ на 100 мл H_2O при 22 °С).

Б) Водный раствор $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$ обладает благоприятным для комплексообразования значением кислотности среды (близка к нейтральной), в то время как в кислой среде комплексообразование подавлено из-за протонирования комплексона.

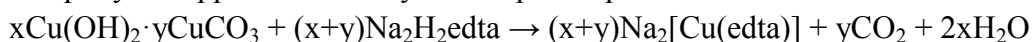
7. Зеленый налет при коррозии медьсодержащих сплавов во влажной атмосфере появляется из-за образования основного карбоната меди(II):



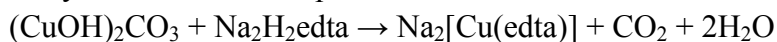
Без учета нестехиометричности:



8. Продукт коррозии можно удалить раствором комплексона-III:



Без учета нестехиометричности:

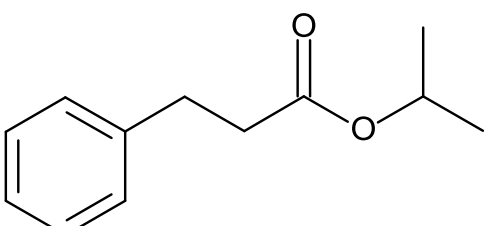
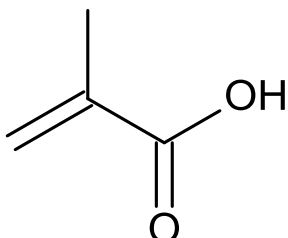
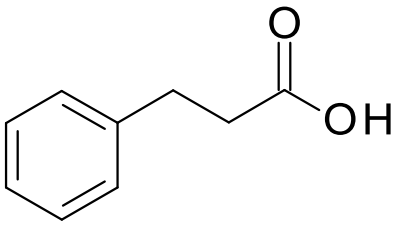
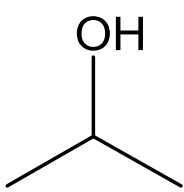
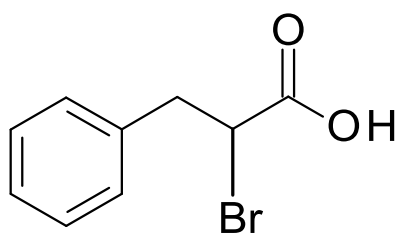
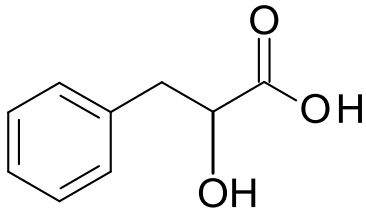


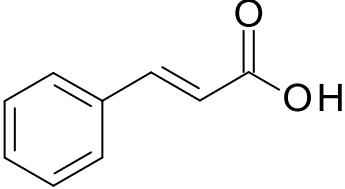
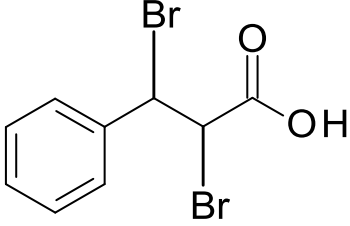
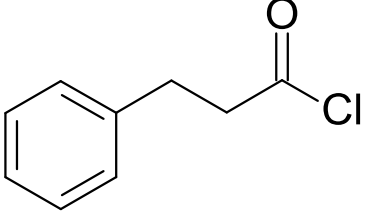
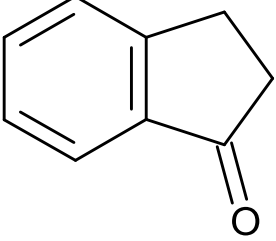
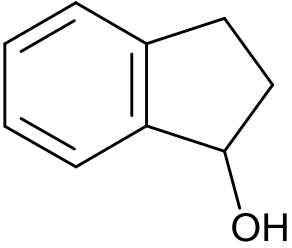
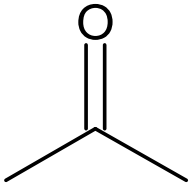
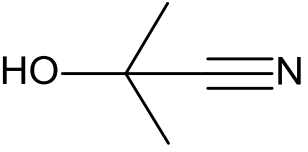
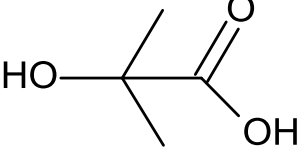
Разбалловка:

1. За уравнение реакции – 1,5 балла. За правильную структуру – 3 балла (если приведена октаэдрическая структура без аксиального искажения – 2 балла).
2. За уравнение реакции – 1,5 балла.
3. За полный правильный расчет – 2 балла.
4. За полный правильный расчет – 2 балла.
5. За правильный ответ – 2 балла (0,5 балла за объяснение, 1,5 балла за уравнение реакции).
6. За правильный ответ – 3 балла (по 1,5 балла за каждую причину).
7. За уравнение реакции с учетом нестехиометричности – 2,5 балла (без учета нестехиометричности – 1,5 балла).
8. За уравнение реакции с учетом нестехиометричности – 2,5 балла (без учета нестехиометричности – 1,5 балла; за правильное объяснение без уравнения реакции – 0,5 балла).

ИТОГО: 20 баллов

V. Задача про цепочку превращений (решение и разбалловка)

A 	Метакриловая кислота 
B 	C 
H 	J 

K 	L 
D 	E 
F 	M 
N 	O 

Разбалловка:

*За определение метакриловой кислоты и вещества **M** по 1 баллу, за определение каждого из остальных 12 веществ по 1,5 балла. За определение вещества **G** баллов не начисляется.*

ИТОГО: 20 баллов