

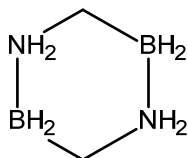
**Межрегиональная предметная олимпиада Казанского федерального университета
по предмету «Химия» (Решения)**

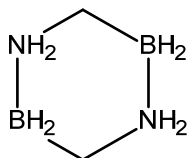
2014-2015 учебный год, очный тур

10 класс

I. Задача про водородное топливо (20 баллов) – решение.

1. Главной проблемой водородной энергетики в настоящее время является высокая взрывоопасность молекулярного водорода. То, что это не стоимость (себестоимость) H_2 , можно проследить при прочтении дальнейшего условия задачи.
2. Из элементов второго периода в качестве кандидатов на элемент Э можно не рассматривать углерод и азот (о том, что они есть в составе вещества, уже есть информация), неон (для него вообще нет информации о возможности образовывать химические соединения), литий и фтор (тоже не замечены в описанном в условии валентном состоянии 4), поэтому имеет смысл вести проверку только для бериллия, бора и кислорода.
3. Запишем в общем виде формулу соединения X как $C_xH_yN_n\text{Э}_z$, тогда простое соотношение элементов в нем равно $x:y:n:z = 27,99/12 : 32,65/14 : 13,99/1 : 25,19/A(\text{Э})$. Получающееся при этом соотношение 2,33:2,33:13,99 для известных элементов приводит к простейшему соотношению 1:1:6. Если предположить, что на 1 атом азота и 1 атом углерода приходится 1 атом Э, то $25,19/A(\text{Э}) = 2,33$ и $A(\text{Э}) = 10,8$, тогда элемент Э – бор, и простейшая формула X есть $CNBH_6$. С молекулярной эта формула не совпадает – на единицу $CNBH_6$ приходится 42,8 а.е.м., в условии же сказано, что молекулярная масса X находится в пределах 75-90 а.е.м., этому условию соответствует формула $C_2N_2B_2H_{12}$ (молекулярная масса 85,6 а.е.м.).



4. Правильная структурная формула – . В условии задачи достаточно информации для того, чтобы ее вывести – наличие сведений о замкнутой цепи и валентности образующих цепь элементов. Наличие связей N-N и B-B можно исключить по информации о высокой термической устойчивости X – вещества с одинарными связями азот-азот и бор-бор едва ли выдержат нагрев до 150 °С.
5. На 1 моль вещества X (его название бис-BN-циклогексан) выделяется 2 моль (4 грамма) водорода. Емкость по водороду составляет $4/85,6 = 0,0467$ или 4,67%. При дегидроароматизации циклогексана (молярная масса 84 г/моль) до бензола выделяется 3 моль (6 грамм) водорода, и емкость циклогексана по водороду в реакции образования бензола равна 7,14%.

II. Задача про муравьев и муравьиную кислоту (20 баллов) – решение.

1. Крапива «жжется» также благодаря муравьиной кислоте, а поскольку в те времена названия веществ давались по источнику, откуда они были выделены впервые (сейчас это называется «тривиальные названия»), то муравьиная кислота могла бы называться «крапивной».

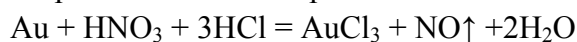
2. Перегонка (дистилляция) – принудительное испарение жидкости за счет ее нагрева или/и понижения давления (последний случай называется «вакуумной перегонкой») с последующим охлаждением и конденсацией паров.
3. Длинный «нос» реторты играл роль холодильника, в котором под действием температуры окружающей среды пары жидкости охлаждались и конденсировались. Позднее, для более эффективного охлаждения Либих разработал привычный современным химикам холодильник, в котором охлаждение осуществляется за счет потока теплоносителя (воды).
4. В одной «инъекции» муравья содержится $3,0 \times 10^{-3} \text{ см}^3$ муравьиной кислоты (50% по объему раствора, впрыскиваемого муравьем). Так как это составляет 80% всех запасов кислоты муравья, то всего в организме *Formica rufa* содержится $3,75 \times 10^{-3} \text{ см}^3$ муравьиной кислоты.
5. Если предположить, что при перегонке собиралось 100% всей муравьиной кислоты, содержащейся в муравьях, то для получения 1 литра муравьиной кислоты (1000 см^3) требуется $1000 \text{ см}^3 / (3,75 \times 10^{-3} \text{ см}^3) = 265252$ муравья (при весе рыжего лесного муравья *Formica rufa* 7 мг это соответствует примерно 1850 г муравьев).
6. $\text{HC(O)OH} + \text{NaHCO}_3 = \text{HC(O)ONa} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
7. В место укуса попадает $3,0 \times 10^{-3} \text{ см}^3$ муравьиной кислоты, вес которой составляет 0,0036 грамма, что соответствует $7,82 \times 10^{-5}$ моль кислоты или $4,7 \times 10^{19}$ молекул.
8. По уравнению реакции нейтрализации муравьиной кислоты гидрокарбонатом натрия кислота и гидрокарбонат реагируют в соотношении 1:1, то есть на нейтрализацию уйдет $7,82 \times 10^{-5}$ моль NaHCO_3 или 0,00656 грамма (6,56 мг).

III. Задача о веществах, которые упрощают и усложняют жизнь людей (20 баллов) – решение.

1. Рассматриваемые соединения (3-бромпропен-1 и 1-бромпропан) имеют значительный дипольный момент, обусловленный полярностью связи C-Br. За счет большей электроотрицательности sp^2 -гибридизированного атома углерода фрагмент $\text{CH}_2=\text{CH}$ - проявляет -I-эффект (отрицательный индуктивный эффект) и противодействует индуктивному влиянию брома. При переходе от 1-бромпропана к 3-бромпропену-1 наблюдается незначительное уменьшение дипольного момента (от 1,95 до 1,79 D). В бромэтене в результате эффекта сопряжения атома брома с двойной связью происходит перенос неподелённой пары электронов на связь, что приводит к уменьшению полярности связи C-Br и дипольного момента молекулы (1,88 D для бромэтана; 1,40 D для бромэтена). Это и вызывает уменьшение температуры кипения бромэтена.
2. В бромэтине $\text{HC}\equiv\text{CBr}$ электроотрицательность атома углерода резко возрастает вследствие его перехода в sp -гибридизированное состояние. Кроме того, наличие двух π -связей обуславливает возможность сопряжения двух неподеленных электронных пар атома брома с кратной связью. Все это приводит к резкому уменьшению дипольного момента (до 0 D) и температуры кипения (до -2°C) соединения.
3. 1-бромбутен-1 вследствие сопряжения атома брома с двойной связью будет менее полярным, чем 1-бромбутен-2. Следовательно, 1-бромбутен-2 будет иметь более высокую температуру кипения. Из-за пространственного расположения заместителей при двойной связи *цис*-изомер 1-бромбутена-1 будет менее полярным, чем соответствующий *транс*-изомер. Как следствие, температуры кипения соединений возрастают в порядке 1-бромбутен-1 (*цис*-, $86,2^\circ\text{C}$), 1-бромбутен-1 (*транс*-, $94,7^\circ\text{C}$), 1-бромбутен-2 ($103,6^\circ\text{C}$).

IV. Задача про «царский» металл (20 баллов) – решение.

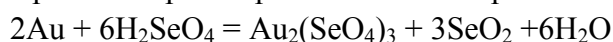
1. Латинское название «аурум» означает «желтое» и родственно с «Авророй» (Aurora) – утренней зарей. Славянское слово «золото», или «злато», употребляемое с древнейших времен, связано с индоевропейским «Sol» («солнце» или тоже желтый).
2. Золото сопоставлялось с солнцем.
3. «Царская водка» – смесь азотной и соляной кислот в соотношении 1:3. Уравнение растворения золота в «царской водке»:



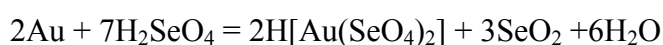
или



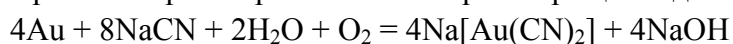
4. Уравнение растворения золота в горячей безводной селеновой кислоте:



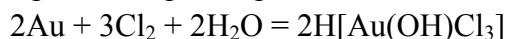
или



Уравнение растворения золота в растворе цианида натрия в присутствии кислорода:



Уравнение растворения золота в «хлорной воде»:

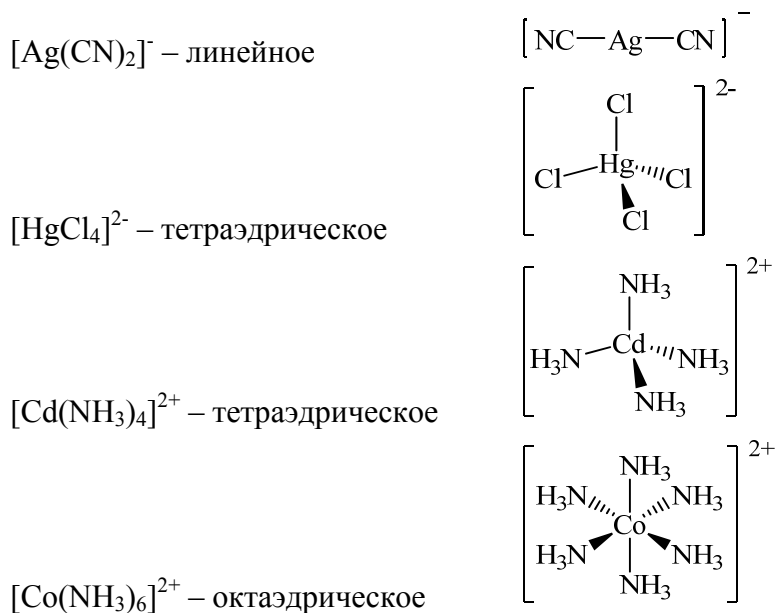


5. Медь и серебро добавляют к золоту для уменьшения стоимости изделий из золота. Медь (реже серебро) добавляют к золоту также для увеличения твердости и устойчивости к истиранию. Серебро (реже медь) добавляют к золоту также для придания изделию нужного оттенка.
6. Амальгама – раствор золота в ртути. В старину для получения золотого покрытия металла на изделие наносилась амальгама золота (она жидкая, поэтому изделие просто покрывалось амальгамой путем крашения), затем изделие нагревалось. Из-за нагрева ртуть испарялась, и на поверхности металла оставался слой золота. В настоящее время такой способ получения золотого покрытия не используется из-за токсичности паров ртути.
7. Золото используется для покрытия металлических поверхностей и контактов в микроэлектронике в целях предотвращения коррозии, которая ухудшает проводящие свойства металлов.
8. В настоящее время золото на металл наносится электрохимически. Для этого металлическое изделие используют как катод при электролизе раствора, в состав которого входит комплексная цианидная соль золота $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$. В результате восстановления на катоде образуется слой золота, что можно упрощенно выразить следующим уравнением:
 Au^+ (в растворе) + $e^- = \text{Au}^0$ (на поверхности изделия).

V. Задача про устойчивость (20 баллов) – решение.

1. $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ $\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}$
 $\text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{HgCl}_4]^{2-}$ $\beta_4 = \frac{[\text{HgCl}_4^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-]^4}$
 $\text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $\beta_4 = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$
 $\text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ $\beta_6 = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}][\text{NH}_3]^6}$

Комплексы имеют следующее строение:

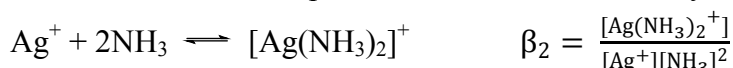


2. После сливания растворов общие концентрации ионов серебра и аммиака будут следующими:

$$c_0(\text{Ag}^+) = (100 \text{ мл} \times 0,015 \text{ М}) / 110 \text{ мл} = 0,0136 \text{ М}$$

$$c_0(\text{NH}_3) = (10 \text{ мл} \times 5 \text{ М}) / 110 \text{ мл} = 0,455 \text{ М}$$

Для нахождения равновесной концентрации ионов серебра запишем уравнение образования комплекса и выражение для его константы устойчивости:



Так как константа устойчивости и концентрация лиганда достаточно велики, можно сделать следующие приближения:

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \approx c_0(\text{Ag}^+) = 0,0136 \text{ М}$$

$$[\text{NH}_3] \approx c_0(\text{NH}_3) - 2 \cdot c_0(\text{Ag}^+) = 0,455 \text{ М} - 2 \cdot 0,0136 \text{ М} = 0,428 \text{ М}$$

Выразим равновесную концентрацию ионов серебра в растворе:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] / (\beta_2 \times [\text{NH}_3]^2)$$

Подставив численные значения, найдем равновесную концентрацию ионов серебра:

$$[\text{Ag}^+] = 0,0136 \text{ М} / (1,08 \cdot 10^7 \text{ М}^{-2} \times (0,428 \text{ М})^2) = 6,87 \cdot 10^{-9} \text{ М}$$

3. Если к раствору нитрата серебра прилить не концентрированный, а разбавленный раствор аммиака, то выпадет осадок оксида серебра:

