

**Межрегиональная предметная олимпиада Казанского федерального университета
по предмету «Химия»
Очный тур (решения и разбалловка)
2015-2016 учебный год**

10 класс

I. Задача про коэффициенты реакций (решение и разбалловка)

Уравнения реакций с продуктами и коэффициентами:

1. $3\text{Br}_2 + 8\text{NH}_3$ (избыток) $\rightarrow 6\text{NH}_4\text{Br} + \text{N}_2\uparrow$
2. $\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{HOCl} \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_4 + \text{HCl}$
3. $\text{Cu}_2\text{S} + 14\text{HNO}_3$ (конц.) $\rightarrow 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 10\text{NO}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$
4. $\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{Cl}_2 + 6\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + 4\text{KCl} + 4\text{H}_2\text{O}$
5. $2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{MnO}_2\downarrow + 2\text{KOH} + 3\text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
6. $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{KI} + 2\text{CO}_2\uparrow$
7. $5\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 + 8\text{KMnO}_4 + 12\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 10\text{CH}_3\text{COOH} + 8\text{MnSO}_4 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$
8. $\text{CH}_3\text{CHO} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONH}_4 + 3\text{NH}_3 + 2\text{Ag}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$
9. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + 4\text{HNO}_3$ (конц.) $\rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + 4\text{NO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$
10. $2\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{KOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOK} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$

Разбалловка:

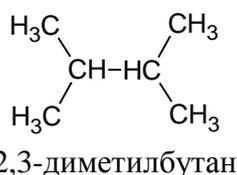
За уравнения реакций – 20 баллов (2 балла/уравнение с правильными коэффициентами, если указаны правильные продукты реакции, но коэффициенты расставлены неправильно – по 1 баллу за уравнение).

ИТОГО: 20 баллов

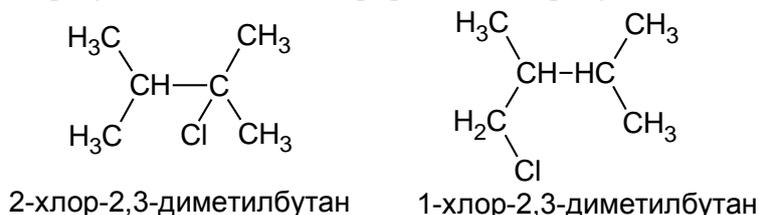
II. Задача про свободнорадикальное хлорирование (решение и разбалловка)

1. Так как плотность паров углеводорода приведена для нормальных условий, его молярную массу можно определить по формуле: $M(\text{C}_x\text{H}_y) = \rho \times 22,4 = 86$ г/моль. В 1 моле этого углеводорода из 86 грамм на углерод приходится 83,62% или 72 грамма, что соответствует 6 молям углерода на моль вещества или 6 атомам углерода на молекулу углеводорода. На водород приходится оставшиеся 14 грамм (14 моль водорода на 1 моль углеводорода), т.е. формула C_6H_{14} .

2. С учетом информации о двух третичных атомах углерода в составе углеводорода его структурная формула может выглядеть только так:



3. При хлорировании образуются два монохлорированных продукта:



4. Пусть соединением **A** у нас будет 2-хлор-2,3-диметилбутан, а соединением **B** – 1-хлор-2,3-диметилбутан. Одна отдельно взятая третичная связь С–Н хлорируется в 7 раз быстрее одной отдельно взятой первичной, но при подсчете соотношения реагентов нужно учитывать, что третичных связей С–Н в молекуле 2,3-диметилбутана две, а первичных – двенадцать, их соотношение равно 1:6, то есть, если бы скорости хлорирования первичной и третичной связи С–Н были одинаковы, продукт хлорирования по первичной связи образовывался бы в 6 раз чаще.

С учетом различия скоростей хлорирования получаем, что суммарная скорость образования продукта **A** равна 7×2 , а продукта **B** – 1×12 или 14:12 или **7:6**, то есть продукты **A** и **B** образуются в сравнимых соотношениях с очень незначительным перевесом в сторону продукта хлорирования третичной связи.

Если считать в процентах, получаем $\omega(2\text{-хлор-2,3-диметилбутана}) = 7/(7+6) = 0,538$ или 53,8%. Тогда содержание 1-хлор-2,3-диметилбутана – 46,2%.

Разбалловка:

1. *Определение молекулярной формулы – 4 балла.*

2. *Определение структурной формулы и название – 4 балла (3 балла за формулу, 1 балл за название, если структурная формула не отвечает условию задачи, но это «неправильное» вещество правильно названо по IUPAC – 1 балл).*

3. *Два продукта хлорирования с названиями – 4 балла (по 1 баллу за структурную формулу и по 1 баллу за название).*

4. *Правильное определение процентного содержания продуктов хлорирования – 8 баллов (если решающий логически доходит до необходимости умножить скорость хлорирования одной связи на число связей этого типа, но ошибается в арифметике – до 6 баллов).*

ИТОГО: 20 баллов

III. Задача о влиянии водородной связи на свойства веществ (решение и разбалловка)

1) Межмолекулярная водородная связь усиливает ассоциацию молекул вещества, что приводит к повышению температуры его кипения.

А) Уксусная кислота. В уксусном альдегиде нет достаточно протонизированного (кислого) атома водорода и ассоциация молекул слабая. Уксусная кислота кипит при 118 °С, ацетальдегид при 21 °С.

Б) Этанол. Этиловый спирт образует межмолекулярные водородные связи (кипит при 78 °С), а пропан – нет (кипит при -42 °С).

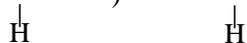
С) 3-Гидроксибензальдегид. 3-Гидроксибензальдегид образует межмолекулярные водородные связи (кипит при 240 °С), а 2-гидроксибензальдегид образует прочную внутримолекулярную водородную связь (кипит при 196,5 °С).

2) В спиртовом растворе фенола можно выделить четыре типа димеров:

А) $\text{ROH} \cdots \text{O} - \text{R}$ Б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdots \text{O} - \text{C}_6\text{H}_5$



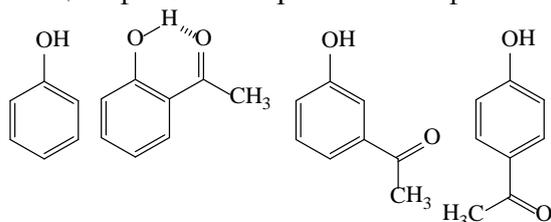
В) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdots \text{O} - \text{R}$ Г) $\text{ROH} \cdots \text{O} - \text{C}_6\text{H}_5$



Наиболее прочная водородная связь в димере **B**, т.к. в этом случае водородная связь реализуется между наиболее сильным основанием (спиртом) и наиболее кислым атомом водорода (фенолом).

3) Введение в ароматическое ядро электроотрицательной ацетильной группы приводит к усилению кислотности фенольного гидроксила в 3- и 4-гидроксиацетофенонах. Образование

внутримолекулярной водородной связи приводит к понижению кислотности 2-гидроксиацетофенона по сравнению с фенолом.



$pK_a = 10.02$ 10.26 9.25 9.19

Разбалловка:

1. Полный ответ на первый вопрос – 6 баллов {1 балл за каждое правильно указанное вещество (всего 3 балла), 1 балл за каждое правильное объяснение (всего 3 балла)}.
2. Полный ответ на второй вопрос – 6 баллов (1 балл за каждую правильную структуру димера (всего 4 балла), 2 балла за верный ответ о наиболее стабильном димере).
3. Полный ответ на третий вопрос – 8 баллов (4 балла за правильно расположенный ряд кислотности, если ответ не верный – по 2 балла за верный ответ по каждому замещенному фенолу (2-НОС₆Н₄С(О)СН₃, 3-НОС₆Н₄С(О)СН₃, 4-НОС₆Н₄С(О)СН₃). 2 балла за объяснение влияния водородной связи в 2-НОС₆Н₄С(О)СН₃).

ИТОГО: 20 баллов

IV. Задача про топливо для космических челноков (решение и разбалловка)

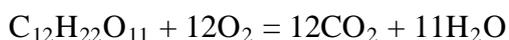
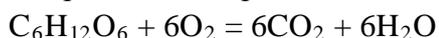
1. Оба компонента смеси твердые, реакция между ними и еще одним окислителем – кислородом (который, естественно присутствовал на космодроме при подготовке космического корабля к полёту) гетерогенная, скорость которой увеличивается при повышении площади соприкосновения реагентов. Повысить площадь соприкосновения реагентов в гетерогенной реакции можно только измельчением реагентов.
2. Степени окисления в NH₄ClO₄: N(-3), Cl(+7).
3. $10Al + 6NH_4ClO_4 = 4Al_2O_3 + 3N_2 + 2AlCl_3 + 12H_2O$
4. При стехиометрическом соотношении алюминиевой пудры и порошка перхлората аммония на 10 моль алюминия образуется 15 моль газообразных продуктов (нелепо предполагать, что в ракетных ускорителях шаттла сочетание давление/температура заставит воду перейти в жидкое агрегатное состояние, так что вода тоже будет газом). 1 тонна алюминия – 37 кмоль алюминия (37000 моль), то есть суммарное количество газообразных продуктов сгорания будет равно около 55,6 кмоль (55555 моль).
5. Проблем две – во-первых, мелкие твердые частички оксида и хлорида алюминия образовывали атмосферный аэрозоль, который способствует конденсации водяных паров, принудительному образованию атмосферных осадков и изменению перемещения атмосферных фронтов; во-вторых, хлорид-ионы, которые могли образовываться в ходе побочных реакций горения топлива с выделением хлороводорода (авторы задачи не дали участникам олимпиады уравнивать эти реакции из гуманных соображений) или выделения хлороводорода в результате атмосферного гидролиза хлорида алюминия, как, впрочем, и при электролитической диссоциации хлорида алюминия в атмосферной воде, могли принимать свое участие в разрушении озонового слоя. *Насколько разрушали озоновый слой двигатели коррекции космических челноков – сказать сложно, но, тем не менее, «заращение» озоновой дыры совпало по времени с завершением НАСА программы использования многоразовых космических кораблей.*

Разбалловка:

1. Объяснение факта увеличения скорости гетерогенной реакции – 2 балла.
2. Степени окисления азота и хлора в перхлорате аммония – 2 балла (по 1 за правильную).
3. Коэффициенты в ОВР «самосгорания» топлива – 8 баллов.
4. Расчет количества газообразных продуктов сгорания – 6 баллов (если учитывается только азот, игнорируя воду, – 3 балла).
5. Здоровые мысли на тему экологического вреда таких ракетных систем (озоновый слой или атмосферный аэрозоль, или и то, и другое) – 2 балла.

ИТОГО: 20 баллов**V. Задача про сжигание калорий (решение и разбалловка)**

1. Уравнения сгорания глюкозы и сахарозы:



2. Тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции (с учетом коэффициентов) за вычетом теплот образования исходных веществ (с учетом коэффициентов) – следствие закона Гесса; теплота образования простого вещества равна нулю. Поскольку уравнения сгорания сахарозы и глюкозы даны для 1 моля углеводов, тепловые эффекты сгорания моля глюкозы и сахарозы будут равны тепловым эффектам соответствующих химических реакций.

Для 1 моля глюкозы:

$$Q = 6 \times Q^\circ(CO_2) + 6 \times Q^\circ(H_2O) - Q^\circ(C_6H_{12}O_6) = 6 \times 394 + 6 \times 286 - 1260 = 2820 \text{ кДж/моль}$$

Для 1 моля сахарозы:

$$Q = 12 \times Q^\circ(CO_2) + 11 \times Q^\circ(H_2O) - Q^\circ(C_{12}H_{22}O_{11}) = 12 \times 394 + 11 \times 286 - 2221 = 5653 \text{ кДж/моль}$$

3. Молярная масса глюкозы равна 180 г/моль, 1 грамм глюкозы соответствует 0,0056 моль этого углевода; при сгорании этого количества глюкозы выделится $0,0056 \times 2820 = 15,7$ кДж (3,75 ккал).

Молярная масса сахарозы равна 342 г/моль, 1 грамм сахарозы соответствует 0,0029 моль этого углевода; при сгорании этого количества сахарозы выделится $0,0029 \times 5653 = 16,5$ кДж (3,95 ккал).

Разбалловка:

1. Уравнения реакций сгорания сахарозы и глюкозы – 4 балла (по 2 балла за уравнение).
2. Расчет молярной теплоты сгорания углеводов – 12 баллов (6 баллов за общий подход к вычислениям, связанный с применением закона Гесса, по 3 балла за каждую правильно посчитанную величину).
3. За удельные теплоты сгорания – 4 балла (по 2 балла за каждую правильную величину).

ИТОГО: 20 баллов