

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

11 класс

I. Задача про коэффициенты реакций (решение и разбалловка)

Уравнения реакций с продуктами и коэффициентами:

- $\text{FeS}_2 + 18\text{HNO}_3 (\text{конц.}) \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 15\text{NO}_2\uparrow + 7\text{H}_2\text{O}$
- $3\text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NOCl} + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ или $6\text{HCl} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{NO} + 3\text{Cl}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO}_2 + \text{HClO}_3$
- $2\text{BiCl}_3 + 3\text{SnCl}_2 + 18\text{KOH} \rightarrow 2\text{Bi}\downarrow + 3\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + 12\text{KCl}$
- $8\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 4\text{I}_2\downarrow + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 3\text{S}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$
- $3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + 5\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 20\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + 3\text{CO}_2\uparrow + 5\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 5\text{K}_2\text{SO}_4 + 23\text{H}_2\text{O}$
- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 + 2\text{Li} + 2\text{NH}_3 (\text{жидк.}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + 2\text{LiNH}_2$
- $\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{KOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOK} + 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3 + 2\text{Zn} + 4\text{HCl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3 + 2\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

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).

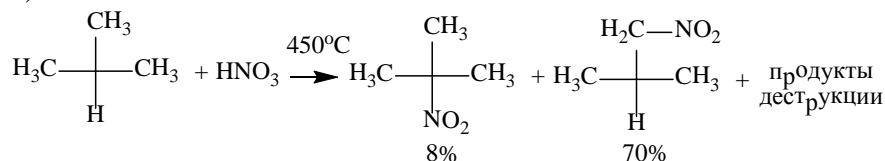
ИТОГО: 20 баллов

II. Задача о нитровании алканов (решение и разбалловка)

1) Химические связи – ковалентные, ионная (ковалентная + ионная = семиполярная). Атомы в нитрогруппе расположены в одной плоскости.

2) $\text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{HO}-\text{NO}_2 = \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

3)



4) При 450 °С соотношение продуктов нитрования 2-метилпропана по третичному и первичному атомам водорода равно:

третичный / первичный = 8 / 70 ≈ 1 / 9

Таким образом, соотношение продуктов нитрования совпадает со статистическим распределением (1 первичный атом водорода к 9 третичным). Можно заключить, что нитрование в описанных условиях идет не селективно.

Разбалловка:

1. Полный ответ на первый вопрос – 6 баллов (за каждый правильно названный тип связи – 1,5 балла (всего 4,5 балла), 1,5 балла за геометрию).

2. Полный ответ на второй вопрос – 4 балла (4 балла за правильное уравнение реакции).

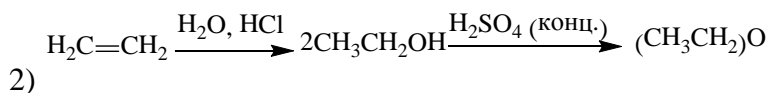
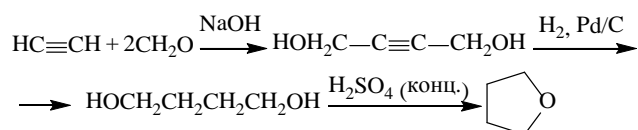
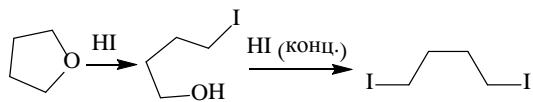
3. Полный ответ на третий вопрос – 4 балла {4 балла за правильное уравнение реакции (по 2 балла за каждый правильно указанный продукт)}.

4. Полный ответ на четвертый вопрос – 6 баллов (3 балла за правильные расчеты или соотношение, 3 балла за правильное пояснение, почему реализуется такое соотношение).

ИТОГО: 20 баллов

III. Задача об удивительном простом эфире (решение и разбалловка)

1) Тетрагидрофуран (тетраметиленоксид, фуранидин, оксолан).



2)

Разбалловка:

1. Полный ответ на первый вопрос – 12 баллов (4 балла за верно определенное вещество А, 4 балла за реакции с HI (если сразу получен правильный продукт – тоже 4 балла), 4 балла за правильную схему получения ТГФ из ацетилена (если схема не вся – за каждую реакцию 1 балл; если приведена другая правильная схема – 4 балла).

2. Полный ответ на второй вопрос – 8 баллов (за каждую правильную реакцию 4 балла; если приведено другое правильное решение – 8 баллов).

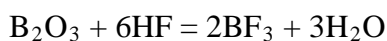
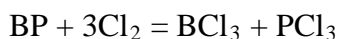
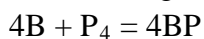
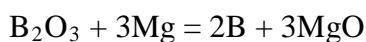
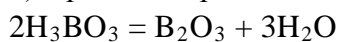
ИТОГО: 20 баллов

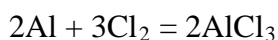
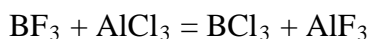
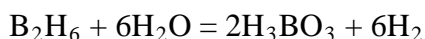
IV. Задача про цепочку превращений (решение и разбалловка)

1) Вещества:

- А. H_3BO_3 – борная кислота
- В. B_2O_3 – оксид бора
- С. В – элементный бор
- Д. ВР – фосфид бора
- Е. BF_3 – фторид бора
- Ф. B_2H_6 – боран (диборан)
- Г. BCl_3 – хлорид бора
- Н. AlCl_3 – хлорид алюминия
- И. Al – алюминий
- Ж. Cl_2 – хлор
- К. B_4H_{10} – тетраборан

2) Уравнения реакций:





Разбалловка:

1. За определенные вещества – 10 баллов (по 1 баллу за вещество).
2. За приведенные уравнения реакций – 10 баллов (по 1 баллу за уравнение реакции).

ИТОГО: 20 баллов

V. Задача про равновесие лисьего хвоста (решение и разбалловка)

1. Оба участника реакции газообразные, размерность константы равновесия не указана, поэтому можно использовать выражение константы равновесия через концентрации или через парциальные давления:

$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} \text{ или } K = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

2. При увеличении температуры равновесие смещается вправо (растет концентрация NO_2), повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермичной реакции (по правилу Ле-Шателье), значит реакция, о которой идет речь, эндотермична.

3. По уравнению Менделеева-Клапейрона рассчитываем число молей в системе:

$$n = \frac{P \times V}{R \times T} = \frac{6 \times 101,3 \times 3}{8,314 \times 328} = 0,669$$

Общее число молей диоксида азота и тетраоксида диазота в системе равно 0,669. Степень диссоциации можно рассчитать по константе равновесия, выраженной через концентрации (*вариант 1*) или через парциальные давления (*вариант 2*).

Вариант 1.

Так как все происходит в замкнутой системе, концентрации можно заменить количеством вещества. Обозначим число молей NO_2 через x , тогда количество N_2O_4 равно $(0,669 - x)$ моль.

Подставляя, получаем:

$$\frac{x^2}{(0,669-x)} = 0,66 \text{ или квадратное уравнение } x^2 + 0,66x - 0,442 = 0$$

Решая квадратное уравнение, получаем: $x_1 = 0,412$; $x_2 = -1,072$; очевидно, что второй корень не имеет смысла в рамках выбранной модели.

Таким образом, в равновесной смеси количество NO_2 равно 0,412 моль, количество N_2O_4 равно 0,257 моль; чтобы образовалось 0,412 моль NO_2 , распалось 0,206 моль N_2O_4 , и исходное количество тетраоксида диазота составляло 0,463 моль. Степень диссоциации N_2O_4 – количество распавшегося N_2O_4 , делённое на общее исходное количество тетраоксида диазота:

$$\alpha = \frac{n(\text{N}_2\text{O}_4)_{\text{расп.}}}{n(\text{N}_2\text{O}_4)_{\text{общ.}}} = 0,206 / 0,463 = 0,445 \text{ или } 44,5\%$$

Вариант 2.

Обозначим парциальное давление NO_2 через x , тогда парциальное давление N_2O_4 равно $(6 - x)$.

Подставляя, получаем:

$$\frac{x^2}{(6-x)} = 0,66 \text{ или квадратное уравнение } x^2 + 0,66x - 3,96 = 0$$

Решая квадратное уравнение, получаем: $x_1 = 1,687$; $x_2 = -2,347$; очевидно, что второй корень не имеет смысла в рамках выбранной модели.

Для расчета количества NO_2 в равновесной смеси используем следующее выражение:

$$n(\text{NO}_2) = \frac{P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{общ.}}} \times n(\text{общ.}) = \frac{1,687}{6} \times 0,669 = 0,188$$

Таким образом, в равновесной смеси количество NO_2 равно 0,188 моль, количество N_2O_4 равно 0,481 моль; чтобы образовалось 0,188 моль NO_2 , распалось 0,094 моль N_2O_4 , и исходное количество тетраоксида азота составляло 0,575 моль. Степень диссоциации N_2O_4 – количество распавшегося N_2O_4 , делённое на общее исходное количество тетраоксида азота:

$$\alpha = \frac{n(\text{N}_2\text{O}_4)_{\text{расп.}}}{n(\text{N}_2\text{O}_4)_{\text{общ.}}} = 0,094 / 0,575 = 0,163 \text{ или } 16,3\%$$

4. *Вариант 1.* Так как исходное количество N_2O_4 составляло 0,463 моль, в реактор его было введено 42,6 грамм.

Вариант 2. Так как исходное количество N_2O_4 составляло 0,575 моль, в реактор его было введено 52,9 грамм.

Разбалловка:

1. *За выражение для константы равновесия – 3 балла.*
2. *За мотивированный вывод об эндотермичности равновесной реакции – 3 балла.*
3. *За правильный расчет степени диссоциации – 10 баллов (допускается решение по любому варианту, а также отклонение от авторского значения на $\pm 10\%$).*
4. *За правильный расчет массы введённого тетраоксида азота – 4 балла.*

ИТОГО: 20 баллов