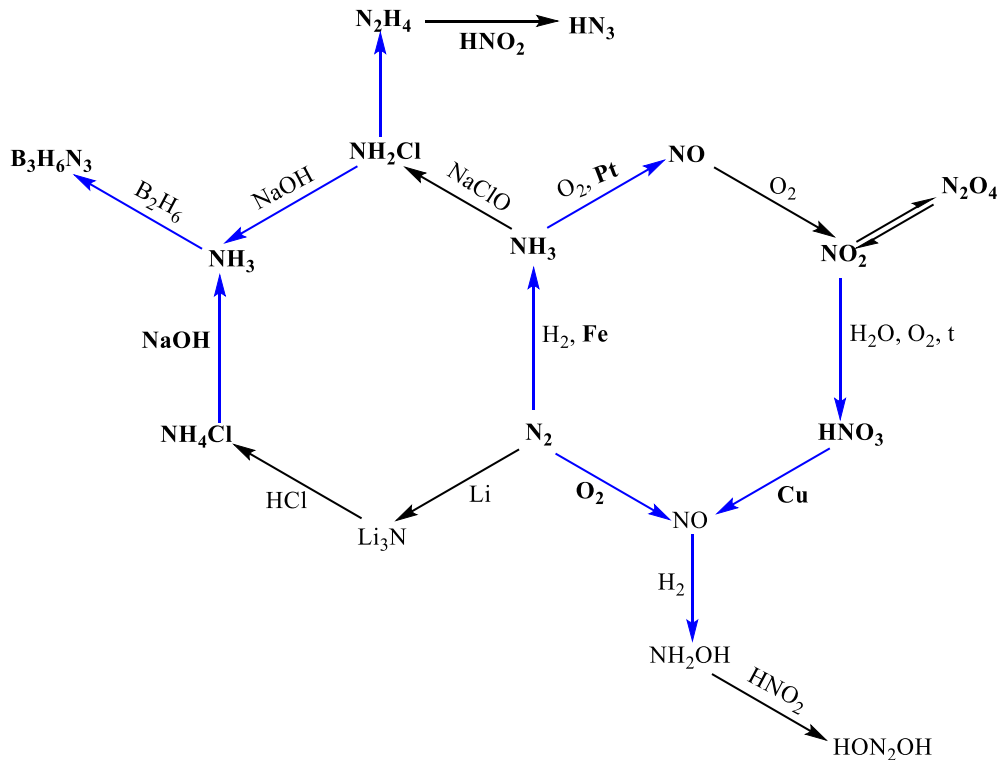




Всероссийская химическая олимпиада
«Формула Единства» / «Третье тысячелетие»
2020-2021 учебный год. Второй отборочный этап

Решения задач для 10 класса с критериями

Задача 10.1



Пункт 1. Вещества, обозначенные жирными буквами на схеме: $A_2 - N_2$, $AK_2 - NO_2$, $VKA_2KV - HON_2OH$ ($H_2N_2O_2$), $V_2A_2V_2 - H_2N_2H_2$ (N_2H_4), $VAK_2 - HNO_2$, $VA_3 - HN_3$, $AV_2H - NH_2Cl$, $AV_4H - NH_4Cl$, $B_3V_6A_3 - B_3H_6N_3$.

Пункт 2.

- 1) $2NO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4HNO_3$
- 2) $3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$ (вместо меди возможны другие металлы, которые дают NO при реакции с азотной кислотой)
- 3) $2NO + 3H_2 \rightarrow 2NH_2OH$
- 4) $4NH_2Cl + 4NaOH \rightarrow N_2 + 2NH_3 + 3NaCl + NaClO + 3H_2O$
- 5) $NH_2Cl + NH_3 + NaOH \rightarrow N_2H_4 + NaCl + H_2O$
- 6) $3B_2H_6 + 6NH_3 \rightarrow 2B_3N_3H_6 + 12H_2$
- 7) $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ $Fe_{(кат)}$
- 8) $4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$ $Pt_{(кат)}$
- 9) $NH_4Cl + NaOH = NH_3 + H_2O + NaCl$ (допускается и KOH)
- 10) $N_2 + O_2 = 2NO$

Пункт 3.

В данном пункте речь идёт о реакции: $N_2O_4 = 2NO_2$. Выражение для константы равновесия K_p запишется следующим образом: $K_p = (P_{NO_2})^2/P_{N_2O_4}$. Если обозначить равновесное давление N_2O_4 за x , то при суммарном давлении в системе 3 атм равновесное давление NO_2 будет равно $3 - x$. При заданном значении константы равновесия получим: $(3-x)^2/x = 24,3$. Преобразовав выражение, получим следующее квадратное уравнение: $x^2 - 30,3x + 9 = 0$.

$D = 30,3^2 - 4 \cdot 9 = 882,09$. $x_1 = (30,3 + 29,7)/2 = 30$ – не имеет физического смысла, поскольку суммарное давление всего 3 атм, а давление NO_2 не может быть отрицательным. $x_2 = (30,3 - 29,7)/2 = 0,3$ – удовлетворяет условию. То есть $P_{N_2O_4} = 0,3$ атм.

Для расчета количества газов в 1 л газовой смеси при $P = 3$ атм и $t = 105^\circ C$ воспользуемся уравнением Менделеева-Клапейрона $PV = RT$. Отсюда $v = PV/RT = (3 \cdot 1)/(0,082 \cdot 378) = 0,968$ моля.

Общее количество молекул $n = v \cdot N_A = 0,968 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 5,83 \cdot 10^{22}$ штук;

Чтобы найти количество атомов, найдем мольные доли газов в смеси: $x_{N_2O_4} = 0,3/3 = 0,1$;

$x_{NO_2} = 1 - 0,1 = 0,9$. Общее количество атомов составит $(0,1 \cdot 6 + 0,9 \cdot 3) \cdot 5,83 \cdot 10^{22} = 1,92 \cdot 10^{23}$ штук.

Пункт 4. Так как азотноватистая кислота – слабая, то pH её раствора можно найти по формуле: $pH = 0,5 pK_a - 0,5 \lg C$. Подставив известные нам значения $pH = 4,6$ и $C = 0,01$, находим, что $pK_a = 7,2$.

Второй возможный вариант решения – через запись выражения для константы диссоциации кислоты и степень диссоциации:

$[H^+] = \alpha C = \alpha \cdot 0,01 = 10^{-4,6} = 2,5 \cdot 10^{-5}$; отсюда $\alpha = 0,0025$, следовательно, константа диссоциации $K_a = \alpha^2 C / (1 - \alpha) = 6,3 \cdot 10^{-8}$. Отсюда находим $pK_a = 7,2$.

Находим степень диссоциации $\alpha = 22/500 = 0,0437$. Отсюда находим $K_a = \alpha^2 C / (1 - \alpha) = 2 \cdot 10^{-5}$, $pK_a = 4,7$.

Пункт 5. Константа диссоциации HN_3 на три порядка больше, чем константа диссоциации азотноватистой кислоты, поэтому азидоводород – более сильная кислота. Принимается и обоснование через pK_a .

Пункт 6. $V_3H_6N_3 + 9H_2O \rightarrow 3NH_3 + 3H_2 + 3H_3BO_3$

Критерии

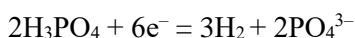
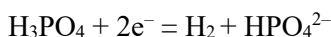
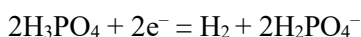
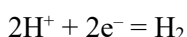
Указаны вещества, зашифрованные буквами и выделенные жирным	1 × 9 = 9 баллов
Приведены реакции, выделенные синим цветом	1 × 10 = 10 баллов
Правильно рассчитаны число молекул и число атомов в газовой смеси	3 × 2 = 6 баллов
Рассчитан pK_a азотноватистой кислоты	2 балла
Рассчитан pK_a азидоводорода	3 балла
Обосновано, что HN_3 – более сильный электролит	1 балл
Записано уравнение гидролиза $V_3H_6N_3$	2 балла

Сумма: **33 баллов**

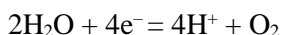
Задача 10.2

Пункт 1. Оцинкованный саморез — это металлический саморез, покрытый слоем цинка, который и будет взаимодействовать с кислотой, восстанавливая ионы водорода. В таком случае саморез будет катодом (поскольку будет взаимодействовать с катионами). Медная монета будет анодом.

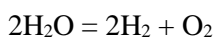
Пункт 2. Так как цинк будет восстанавливать ионы водорода, возможны следующие формы записи полуреакций на цинковом катоде:



При этом на медном аноде будет протекать реакция окисления воды:



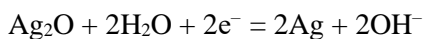
Общее уравнение реакции, однако, возможно только одно:



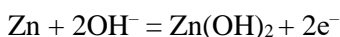
Пункт 3. При последовательном соединении светодиодов увеличивается необходимое напряжение, а при параллельном — необходимая сила тока. Так как 50 светодиодов (каждый требует по 3 В и 20 мА тока) соединены параллельно, то и общее необходимое напряжение равно 3 В, а вот сила тока равна $20 \times 50 = 1000$ мА.

Теперь начнем соединять стаканчики. Добьемся для начала напряжения в 3 В — надо лишь соединить последовательно 6 стаканчиков, поскольку каждый обеспечивает 0.5 В. Соответственно, $0.5 \text{ В} \cdot 6 = 3 \text{ В}$. При этом общий ток будет 0.5 мА. Теперь нам надо соединить параллельно столько шестерок из стаканчиков, чтобы общий ток был 1000 мА. Чтобы выяснить количество шестерок, поделим 1000 на 0.5 — при этом получим 2000. Умножим 2000 на 6, и получим общее число стаканчиков — оно равно 12000.

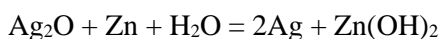
Пункт 4. При восстановлении оксида серебра образуется единственный возможный продукт — серебро:



При этом цинк окисляется до наиболее стабильной степени окисления +2, при этом образуется гидроксид цинка:



Общее уравнение реакции:



Пункт 5. Учитывая общее уравнение реакции, запишем рассчитаем изменения энтальпии и энтропии:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = 2\Delta_f H^\circ_{298}(\text{Ag}) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{Zn}(\text{OH})_2) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{Zn}) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{Ag}_2\text{O}) = -329.03 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta S^\circ_{298} = 2S^\circ_{298}(\text{Ag}) + S^\circ_{298}(\text{Zn}(\text{OH})_2) - S^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}) - S^\circ_{298}(\text{Zn}) - S^\circ_{298}(\text{Ag}_2\text{O}) = -95.14 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

При этом изменение энергии Гиббса будет равно:

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - T \times \Delta S^\circ_{298} = -329030 \text{ кДж/моль} + 298 \times 95.14 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)} \approx -300678 \text{ Дж/моль}$$

Пункт 6. Согласно уравнению Нернста, напряжение батарейки будет равно

$$E^\circ = -\Delta_r G^\circ_{298} / (n \times F) = 300678 / (2 \times 96485) \approx 1.56 \text{ В,}$$

где n — количество электронов, перенос которых осуществляется от атома цинка до оксида серебра, а F — это постоянная Фарадея.

Пункт 7. Учтя размерность приведенных величин, можно догадаться, что получить время работы мышки можно путем деления емкости на силу тока, при этом мы получаем 1.8 ч, или 108 мин. Так как одна партия длится 30 мин, работы мышки хватит на 3 полноценные партии, а четвертая уже не удастся, так как мышка разрядится.

Пункт 8. Емкость новой батарейки равна 2500 мА·ч, что эквивалентно 2.5 А·ч или 9000 А·с. Иными словами, батарейка может поддерживать силу тока в 9000 А в течение одной секунды. Таким образом, через батарейку при полной разрядке может пройти всего 9000 Кл (так как А·с = Кл).

Пункт 9. Зная, какое количество электричества пройдет через батарейку при полной разрядке, рассчитаем массы электродов по закону Фарадея:

$$m(\text{Ag}) = \frac{Q \times M(\text{Ag}_2\text{O})}{F \times z} = 9000 \times 231.8 / (96485 \times 2) = 10.8 \text{ г}$$

$$m(\text{Zn}) = 9000 \times 65.4 / (96485 \times 2) = 3.05 \text{ г}$$

где z — число избыточных или недостающих электронов.

Исходя из полуреакции на катоде, количество NaOH в батарейке равно удвоенному количеству цинка, то есть $3.05 / 65.4 \times 2 \approx 0.093$ моль. Тогда масса NaOH равна 3.72 г. Количество воды при этом равно количеству NaOH, тогда ее масса примерно равна 1.67 г. Сложив эти массы, а также массу оболочки батарейки, получим примерно 22.2 г.

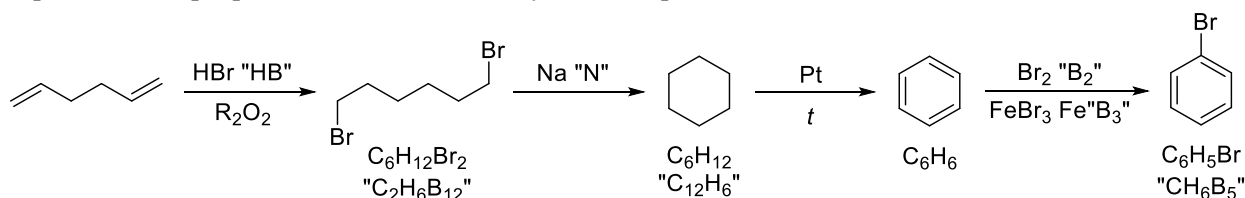
Критерии

Указано, что саморез является катодом, а медная монета — анодом	1 балл
Приведены полуреакции, протекающие на саморезе и на медной монете, а также общая реакция	1 × 3 = 3 балла
Рассчитано общее количество стаканчиков, которое требуется для работы гирлянды	3 балла
Написаны полуреакции, протекающие на цинке и оксиде серебра и общая реакция	2 × 3 = 6 баллов
Рассчитаны изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса	2 × 3 = 6 баллов
Рассчитано напряжение батарейки	3 балла
Рассчитано, сколько партий сможет сыграть Миша	1 балл
Рассчитано количество электричества, которое может пройти через батарейку при полной разрядке	2 балла
Рассчитана масса батарейки (в том числе массы цинка, оксида серебра, гидроксида натрия и воды, при этом учтена масса оболочки)	1 × 5 = 5 баллов

Сумма: **30 баллов**

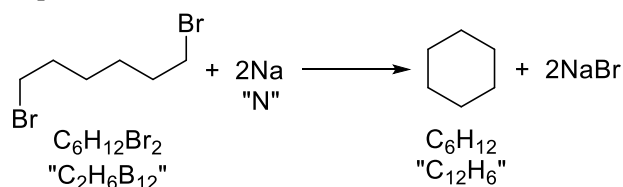
Задача 10.3

Пункт 1. Решение задачи целесообразно начать с выяснения того, как именно зашифрованы вещества, поскольку все они должны быть закодированы одинаково. Для этого полезно сравнить условие задачи с первой схемой. Например, предложение «вещество "C₁₂H₆" содержит всего один циклический фрагмент и получается по внутримолекулярной реакции Вюрца» означает, что "N" – это какой-то щелочной или другой активный металл, поскольку реакция Вюрца подразумевает взаимодействие галогеналканов с ними. Также отсюда можно заметить, что "C₂H₆B₁₂" – это дигалогеналкан, поскольку реакция Вюрца в данном случае внутримолекулярная. Отсюда, а также из условий первого превращения можно сделать вывод о том, что "HВ" – это бромоводород (HBr), тогда "C₂H₆B₁₂" – это 1,6-дибромгексан, имеющий брутто формулу C₆H₁₂Br₂. Кажется, что символ брома «Br» Болек и Лелек заменяли на «B», а количества атомов каждого элемента смещены вправо на один, при этом количество атомов последнего элемента становилось количеством первого элемента (как это изображено на картинке справа). Совпадение? Проверим предположение. При реакции Вюрца из 1,6-дибромгексана должен был получиться циклогексан (содержит один циклический фрагмент), который имеет состав C₆H₁₂. При этом, проведя перестановку количества элементов (такую же как для предыдущего соединения), получим, что это соединение должно быть зашифровано "C₁₂H₆", что соответствует условию задачи. Значит, исходное предположение верно, и все соединения зашифрованы именно так, таким образом нам известны брутто-формулы каждого из веществ. Тогда первая схема превращений выглядит следующим образом:

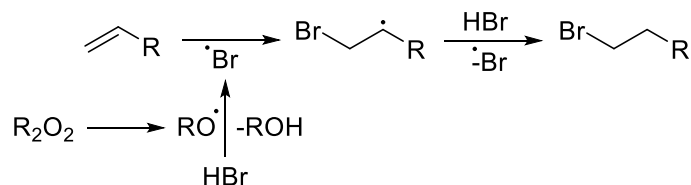


Рассчитывая массовую долю брома ("B") в бромбензоле ("CH₆B₅") ещё раз подтверждаем правильность всех предположений.

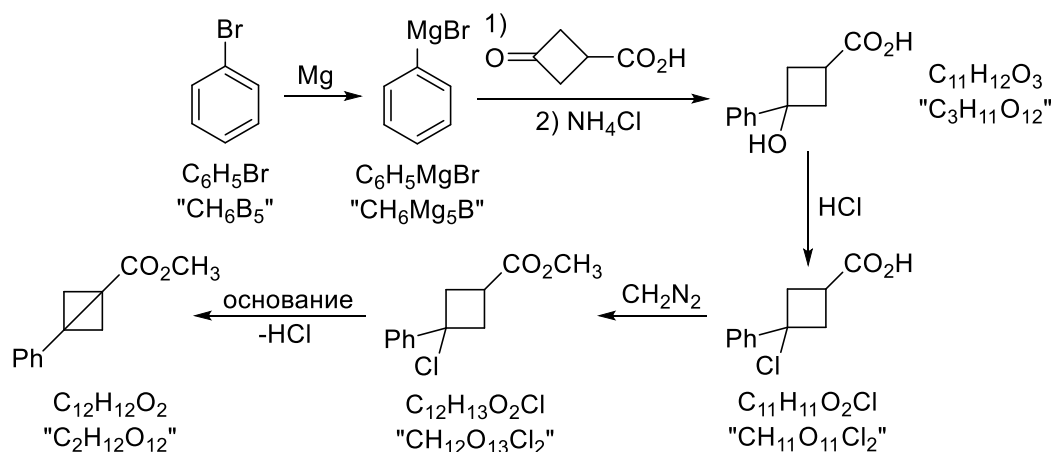
Пункт 2. Реакция Вюрца для дибромгексана:



Пункт 3. Механизм превращения гекса-1,5-диена в "C₂H₆B₁₂" выглядит следующим образом (при этом данный цикл повторяется дважды):

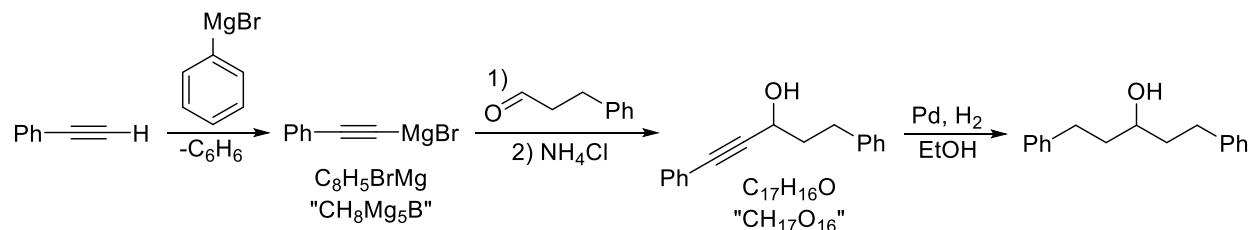


Пункт 4. Далее не составит труда расшифровать схему 3, зная, что "C₆H₅B₅" – это бромбензол, а также понимая, как зашифрованы соединения. Из бромбензола при действии магния получается реактив Гриньяра (*реактив G*) – фенилмагнийбромид. Карбоновые кислоты реагируют с реактивами Гриньяра с образованием солей и далее по карбоксильной группе реакция не протекает. Помимо этого в молекуле реагирующей циклобутановой кислоты содержится карбонильная группа в цикле, которая также способна реагировать с реактивом Гриньяра так же, как это происходило между бензальдегидом и метилмагнийиодидом с образованием спирта после обработки. Это также можно понять по составу продукта реакции "C₃H₁₁O₁₂" (C₁₁H₁₂O₃), но помимо этого для следующего вещества дана часть структуры, содержащая как и исходная кислота карбоксильную группу и четырехчленный цикл, однако при циклическом остове отсутствует карбонильная группа: вместо нее данный атом углерода содержит два заместителя R и R'. Получающийся спирт может реагировать с соляной кислотой с образованием третичного галогеналкана (как и любой третичный спирт). Далее из полученной кислоты получают её метиловый эфир, который при обработке основанием превращается в производное бициклобутана (получается именно оно, поскольку протон рядом с карбоксильной группой является самым кислым; помимо этого образование кратной связи в циклической системе из четырех атомов углерода является невыгодным).



Пункт 5. Для превращения кислоты в эфир используют диазометан (CH₂N₂), поскольку стандартная реакция этерификации подразумевает кислый катализ, а наличие в системе с циклобутаном кислоты приведет к продуктам раскрытия данного цикла.

Пункт 6. Реактивы Гриньяра реагируют с ацетиленами с образованием реактивов Июича. Последний при реакции с альдегидом и обработке реакционной смеси будет давать спирт:



Пункт 7. В данном случае спирт "C₁₇O₁₆" (C₁₇H₁₆O) будет иметь четыре различных заместителя при одном из атомов углерода, то есть это вещество будет обладать хиральностью. Ё

Пункт 8. При восстановлении "C₁₇O₁₆" водородом на палладии в спирте будет восстанавливаться тройная связь, и таким образом вещество станет симметричным, то есть хиральностью обладать не будет.

Критерии

Приведены структурные формулы "НВ", "C ₂ H ₆ B ₁₂ ", "N", "C ₁₂ H ₆ ", C ₆ H ₆ , "B ₂ ", Fe"B ₃ ", "CH ₆ B ₅ "	1 × 8 = 8 баллов
Приведён механизм превращения	4 балла
Приведены структурные формулы "CH ₆ Mg ₅ B", "C ₃ H ₁₁ O ₁₂ ", "CH ₁₁ O ₁₁ Cl ₂ ", "CH ₁₂ O ₁₃ Cl ₂ ", "C ₂ H ₁₂ O ₁₂ "	2 × 5 = 10 баллов
Приведено пояснение выбора диазометана как реагента	4 баллов
Приведены структурные формулы "CH ₈ Mg ₅ B", "CH ₁₇ O ₁₆ "	2 × 2 = 4 балла
Ответ о хиральности "CH ₁₇ O ₁₆ "	2 балла
Ответ о хиральности продукта восстановления "CH ₁₇ O ₁₆ "	3 балла
Сумма: 35 баллов	