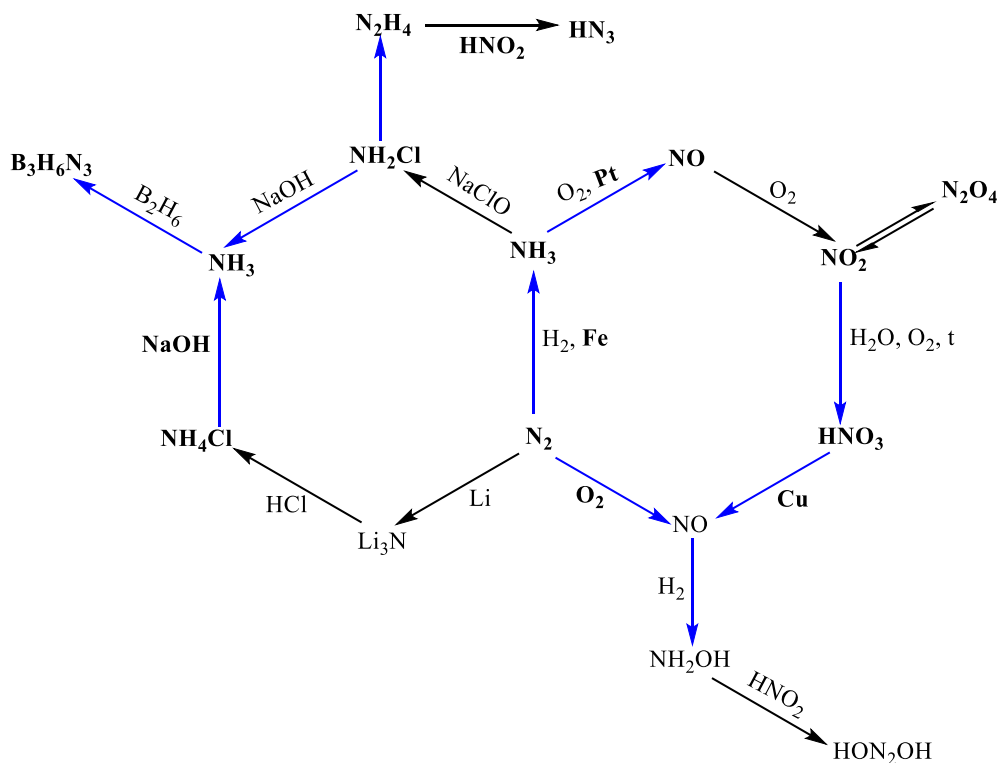




Всероссийская химическая олимпиада
«Формула Единства» / «Третье тысячелетие»
2020-2021 учебный год. Второй отборочный этап

Решения задач для 11 класса с критериями

Задача 11.1



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

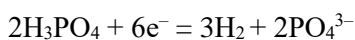
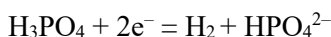
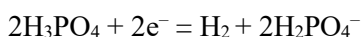
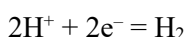
Указаны вещества, зашифрованные буквами и выделенные жирным	1 × 9 = 9 баллов
Приведены реакции, выделенные синим цветом	1 × 10 = 10 баллов
Правильно рассчитаны число молекул и число атомов в газовой смеси	3 × 2 = 6 баллов
Рассчитан pK_a азотноватистой кислоты	2 балла
Рассчитан pK_a азидоводорода	3 балла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

Сумма: **33 баллов**

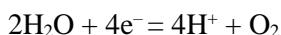
Задача 11.2

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.

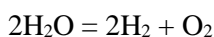
Пункт 2. Так как цинк будет восстанавливать ионы водорода, возможны следующие формы записи полуреакций на цинковом катоде:



При этом на медном аноде будет протекать реакция окисления воды:



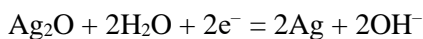
Общее уравнение реакции, однако, возможно только одно:



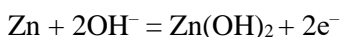
Пункт 3. При последовательном соединении светодиодов увеличивается необходимое напряжение, а при параллельном — необходимая сила тока. Так как 50 светодиодов (каждый требует по 3 В и 20 мА тока) соединены параллельно, то и общее необходимое напряжение равно 3 В, а вот сила тока равна $20 \times 50 =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

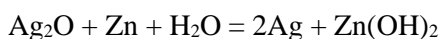
Пункт 4. При восстановлении оксида серебра образуется единственный возможный продукт — серебро:



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.

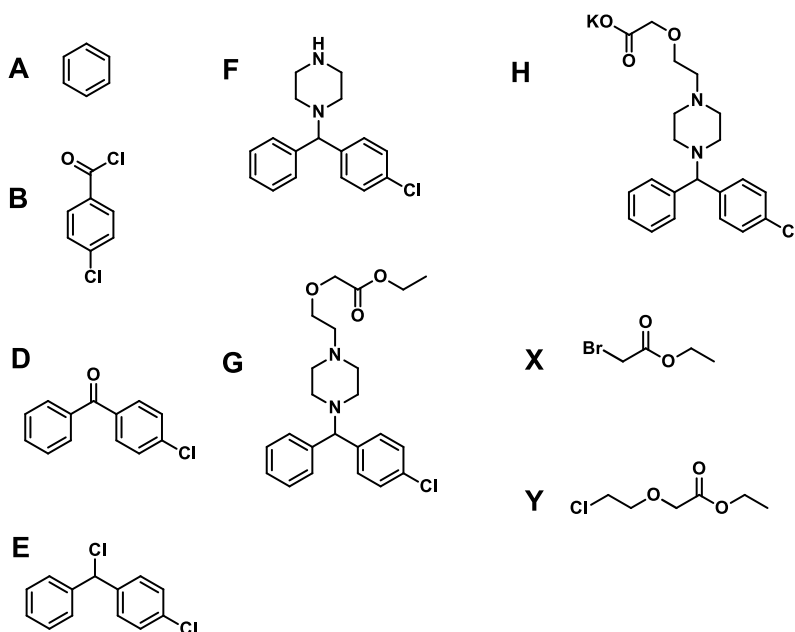
Критерии

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

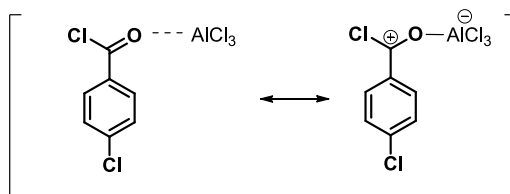
Сумма: **30 баллов**

Задача 11.3

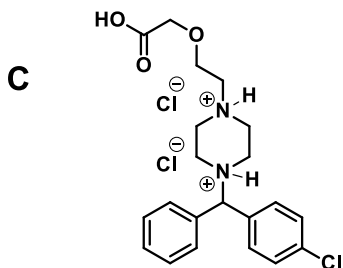
Пункт 1.



Пункт 2. Под буквой **К** скрывается катализатор AlCl_3 или FeCl_3 . Обеспечивает протекание реакции электрофильного замещения в бензольном кольце, образуя комплекс с карбонильной группой:

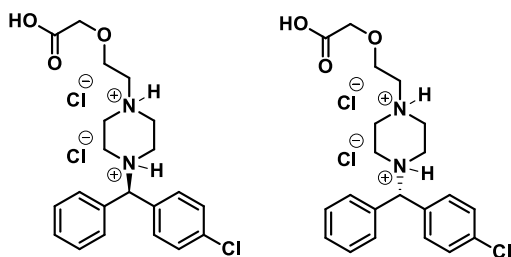


Пункт 3. Молекулярная формула $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_3$. Вещество **С** цетиризин дихлорид. Структурная формула:

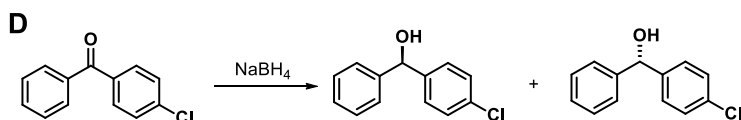


Пункт 4. NaH как сильное основание депротонирует спиртовую группу, обеспечивая протекание реакции нуклеофильного замещения в галогенпроизводном.

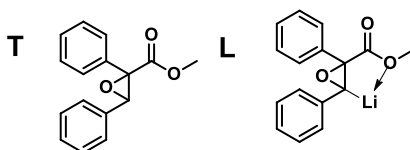
Пункт 5. Финальная молекула имеет оптический центр, у которого находятся 4 разных заместителя. Один из вариантов изображения двух оптических изомеров:



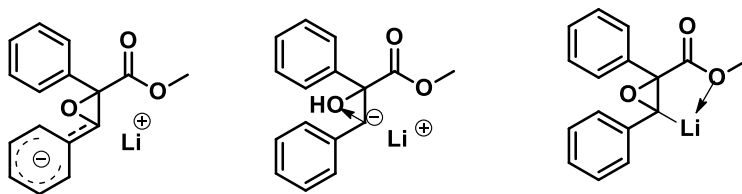
Центр хиральности в цепочке превращений впервые возникает на стадии восстановления кетона **D** до спирта:



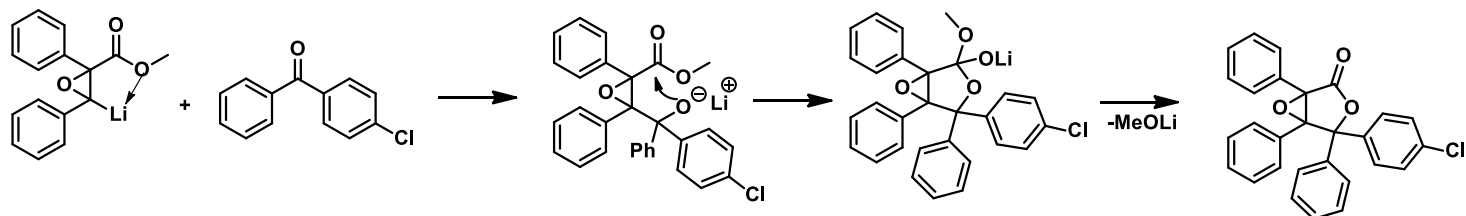
Пункт 6. Структурны формулы **T** и **L**:



Пункт 7. Стабилизации комплекса **L** способствуют отрицательный мезомерный эффект бензольного кольца, отрицательный индуктивный эффект от кислорода оксиранового цикла и донирование неподеленной электронной пары на атом лития со стороны кислорода сложноэфирной группы:



Пункт 8. Механизм образования **3**:



Критерии

Приведены структурные формулы **A,B,D-H,X,Y**

9 × 1 = 9 баллов

Определен **K** и указана его роль

1 балл

Указана молекулярная и структурная формулы **C**

2 балл

Приведено тривиальное название **C**

1 балл

Описана роль NaH

2 балла

Изображены оптические изомеры C	2 балла
Указана стадия образования центра хиральности	2 балла
Написаны структурные формулы T и L	2 × 2 = 4 балла
Перечислены факторы стабилизации L	2 балла
Написан механизм образования З	5 баллов

Сумма: **30 баллов**