

**Межрегиональная предметная олимпиада Казанского федерального университета
по предмету «Химия»
Очный тур (решения и разбалловка)
2017-2018 учебный год**

10 класс

I. Задача про коэффициенты реакций (решение и разбалловка)

Уравнения реакций с продуктами и коэффициентами:

- $2\text{As} + 6\text{NaOH} + 5\text{H}_2\text{O}_{2(\text{конц.})} \rightarrow 2\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$
- $4\text{P}_3\text{N}_5 + 30\text{H}_2 \rightarrow 3\text{P}_4 + 20\text{NH}_3$ или $2\text{P}_3\text{N}_5 + 15\text{H}_2 \rightarrow 6\text{P}_{(\text{красный})} + 10\text{NH}_3$
- $\text{SnS} + 10\text{HNO}_{3(\text{конц.})} \rightarrow \text{SnO}_2 + 10\text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
- $4\text{NaO}_2 + 3\text{C}_{(\text{графит.})} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$
- $\text{H}_2\text{SO}_5 + 2\text{HCl}_{(\text{конц.})} \rightarrow \text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $5(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{CHCH}_3 + 6\text{KMnO}_4 + 9\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CO} + 5\text{CH}_3\text{COOH} + 6\text{MnSO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$
- $3(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CHO})_2 + 2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{COOH})_2 + 2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$
- $\text{OHCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO} + 4[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \rightarrow \text{NH}_4\text{OOCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COONH}_4 + 4\text{Ag}\downarrow + 6\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{HOOCCH}_2\text{COCH}_3 + 5\text{Zn} + 10\text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + 5\text{ZnCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 + 2\text{Li} + 2\text{NH}_3_{(\text{жидк.})} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + 2\text{LiNH}_2$

Разбалловка:

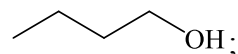
За уравнения реакций – 20 баллов (2 балла за каждое уравнение с правильными коэффициентами; если указаны правильные продукты реакции, но коэффициенты расставлены неправильно, или если указаны неправильные продукты реакции (при условии, что это реально существующие вещества), но стехиометрические коэффициенты верны – по 1 баллу за уравнение).

ИТОГО: 20 баллов

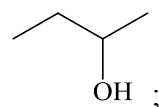
II. Задача о бутиловом спирте (решение и разбалловка)

1. Существует четыре изомера бутанола:

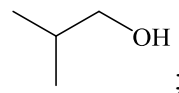
n-бутиловый спирт (бутанол-1)



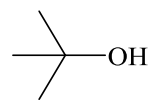
втор-бутиловый спирт (бутанол-2)



изобутиловый спирт (2-метилпропанол-1)

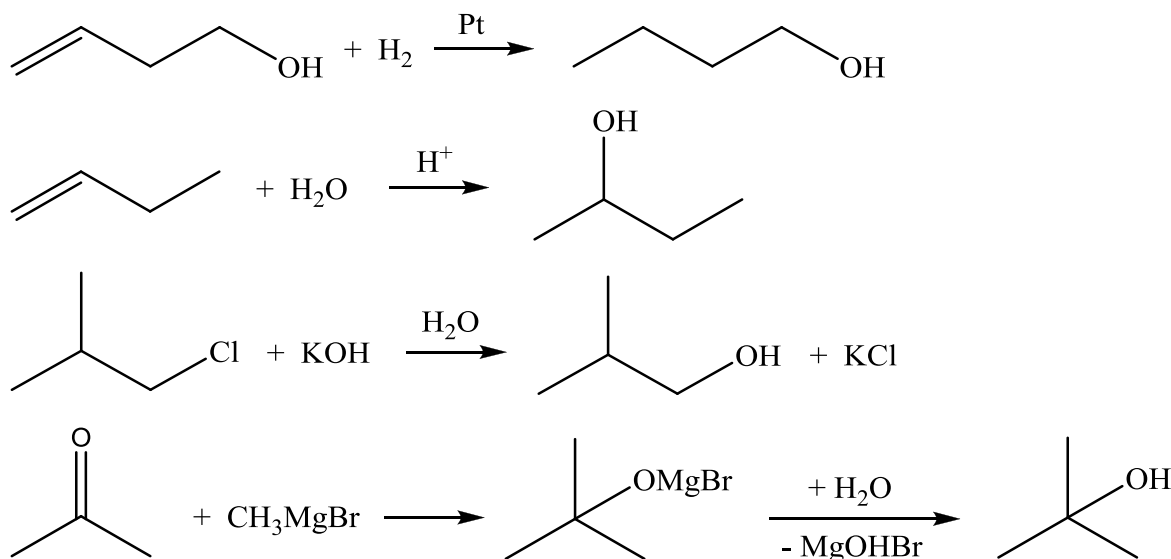


трет-бутиловый спирт (2-метилпропанол-2)

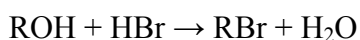
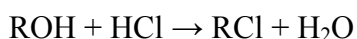


2. Первым предсказал на основе собственной теории строения органических соединений, а затем получил все четыре изомера бутилового спирта Александр Михайлович Бутлеров. Полученные образцы изомеров хранятся в музее Лувр во Франции.

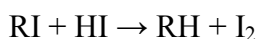
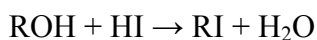
3. Насыщенные спирты можно получить различными способами: гидрированием ненасыщенных спиртов, восстановлением карбонильных соединений, гидратацией алкенов, гидролизом галогеналканов, взаимодействием реактива Гриньяра с карбонильными соединениями, гидролизом простых эфиров и т.д. Ниже приведены некоторые из упомянутых реакций для получения изомеров бутилового спирта:



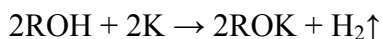
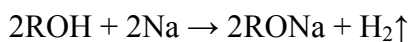
4. С бромоводородом и хлороводородом бутиловые спирты реагируют с замещением гидроксо-группы на атом галогена:



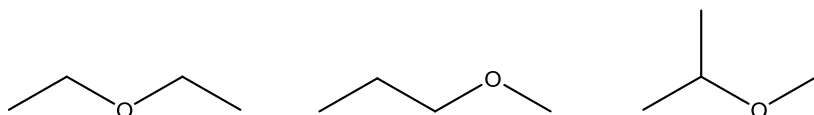
С йодоводородом спирты реагируют с образованием алканов (промежуточным продуктом является соответствующий йодоалкан):



5. Бутиловые спирты будут реагировать со щелочными металлами (Na и K) с замещением водорода спиртовой группы:



6. Изомерным по отношению к насыщенным алифатическим спиртам является класс простых эфиров. Существует три вещества, относящихся к данному классу и являющихся изомерами бутилового спирта (диэтиловый эфир, метилпропиловый эфир, метил-втор-пропиловый эфир):



Разбалловка:

1. Изомеры бутилового спирта – 4 балла (по 1 баллу за структуру и название (тривиальное или по номенклатуре ИЮПАК)).

2. Ответ на второй вопрос – 2 балла (1 балл за указание ученого, 1 балл за музей Лувр, 0,5 балла за Музей Казанской химической школы).

3. Получение четырех изомеров бутилового спирта – 8 баллов (по 2 балла за правильный способ (может отличаться от авторского), если приведены одинаковые способы для различных изомеров, то засчитывается только один из них).

4. За уравнения реакций с галогеноводородами – 2 балла (по 0,5 балла за уравнения реакций с хлороводородом и бромоводородом; 1 балл за взаимодействие с йодоводородом, если приведена только первая стадия – 0,5 балла).

5. За уравнения реакций с натрием и калием – 1 балл (по 0,5 балла за уравнение).

6. За ответ на последний вопрос – 3 балла (по 1 баллу за структуру).

ИТОГО: 20 баллов

III. Задача про хранение водорода (решение и разбалловка)

1. При прокаливании борной кислоты образуется бинарное вещество X_2 . Эта реакция – дегидратация борной кислоты, в ходе которой образуется оксид бора. X_2 – это B_2O_3 .

При восстановлении оксида бора гидридом натрия может образоваться гидридное производное с общей формулой $Na_xB_yH_z$. При гидролизе каждый гидрид-ион дает 1 моль H_2 , значит, 1 моль $Na_xB_yH_z$ даст z моль водорода. При этом из 13,1 г X получается 31 л водорода. Тогда справедлива пропорция:

$$\frac{13,1}{23x + 10,8y + 1z} = \frac{1}{z}$$

$$8,466z = 23x + 10,8y$$

В целых числах получаем решение: $x = 1$, $y = 1$, $z = 4$. Тогда X – тетраборгидрид натрия, $NaBH_4$. Возможны и иные варианты расчета состава, вплоть до подтверждения изначального предположения борогидрида натрия.

В реакции борной кислоты со спиртами получается простой эфир борной кислоты: X_1 – это $B(OCH_3)_3$.

Определим мольное соотношение водорода и кислорода в гидрате $X_3 \cdot H_2O$.

$$n(O):n(H) = \frac{w(O)}{M(O)} : \frac{w(H)}{M(H)} = \frac{66,77}{16} : \frac{5,01}{1} = 5:6$$

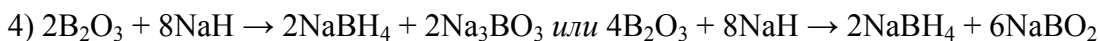
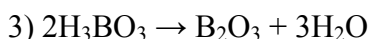
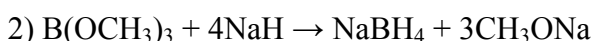
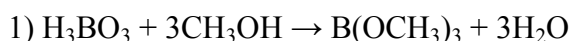
Тогда брутто-формула гидрата – $Na_aB_bO_5H_6$ или $Na_aB_bO_4H_4 \cdot H_2O$. Найдем молярную массу гидрата.

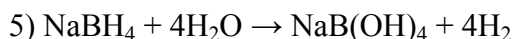
$$M = \frac{5 \cdot 16}{0,6677} = 119,8 = 23a + 10,8b + 5 \cdot 16 + 6$$

$$23a + 10,8b = 33,8$$

Из последнего равенства очевидно, что $a = 1$, $b = 1$. Тогда формула гидрата $X_3 \cdot H_2O$ – $NaBO_4H_4 \cdot H_2O$ или $NaB(OH)_4 \cdot H_2O$. Значит, X_3 – это $NaB(OH)_4$.

2. Уравнения реакций:





3. Определим мольное соотношение углерода и водорода в Y_1 .

$$n(\text{H}):n(\text{C}) = \frac{w(\text{C})}{M(\text{C})} : \frac{w(\text{H})}{M(\text{H})} = 5:2$$

Представим формулу металлоорганического соединения в виде $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_5)_n$. Выразим молярную массу Y_1 .

$$M = \frac{24n}{0,6678} = 35,94n = M(\text{M}) + 29n, \quad \Rightarrow M(\text{M}) = 6,94n$$

Для степеней окисления от +1 до +5 получаем три существующих молярных массы: 6,94 для Li^{+1} , 13,88 для N^{+2} , 27,76 для Si^{+4} . Поскольку, однако, сказано, что Y_1 – металлоорганическое соединение, то подходит только литий. Значит, Y_1 – это **этиллитий, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$** .

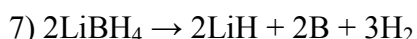
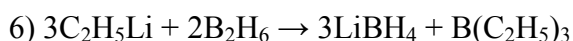
Найдем молярную массу газа Y_2 .

$$M = \rho V_m = 1,236 \cdot 22,4 = 27,69$$

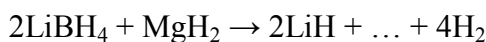
Газ должен содержать бор, а значит Y_2 – **диборан, B_2H_6** .

Как сказано в условии, Y и X содержат один и тот же анион. Значит, Y – **LiBH_4** .

4. Уравнения реакций:

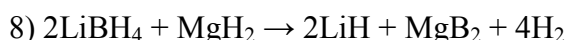


5. Бинарное вещество, получившееся в **реакции 7** – это гидрид лития, LiH . Напишем уравнение реакции с неизвестным вторым бинарным веществом:



Подсчет атомов в левой и правой частях уравнения приводит к составу оставшегося вещества: MgB_2 , борид магния.

Итоговое уравнение реакции:



6. 1) Гидролиз 1 г NaBH_4 .

$$V(\text{H}_2) = V_m n(\text{H}_2) = 4V_m n(\text{NaBH}_4) = 4V_m \frac{m(\text{NaBH}_4)}{M(\text{NaBH}_4)} = \mathbf{2,37 \text{ л}}$$

2) Термическое разложение 1 г LiBH_4 .

$$V(\text{H}_2) = V_m n(\text{H}_2) = \frac{3}{2} V_m n(\text{LiBH}_4) = \frac{3}{2} V_m \frac{m(\text{LiBH}_4)}{M(\text{LiBH}_4)} = \mathbf{1,54 \text{ л}}$$

3) Нагревание 1 г стехиометрической смеси LiBH_4 и MgH_2 .

Смесь 2 моль LiBH_4 и 1 моль MgH_2 выделяет 4 моль водорода. Масса смеси, состоящей из 2 моль LiBH_4 и 1 моль MgH_2 , составляет:

$$m_0 = 2M(\text{LiBH}_4) + 1M(\text{MgH}_2) = 69,9 \text{ г}$$

А объем водорода, который выделяется из такого количества смеси:

$$V_0 = V_m \cdot 4 = 89,6 \text{ л}$$

Тогда из массы $m_1 = 1$ г выделится объем V_1 :

$$\frac{m_1}{m_0} = \frac{V_1}{V_0}, \quad \Rightarrow V_1 = \frac{V_0 m_1}{m_0} = \mathbf{1,28 \text{ л}}$$

Значит, на единицу массы наиболее эффективным контейнером для хранения водорода является тетраборгидрид натрия, **NaBH₄**.

7. 1) Гидролиз 1 см³ NaBH₄.

$\rho(\text{NaBH}_4) = 1,074 \text{ г/см}^3$, значит, масса борогидрида натрия равна 1,074 г. Если из 1 г выделяется 2,37 л водорода, то из 1,074 г выделится $1,074 \cdot 2,37 = \mathbf{2,545}$ л водорода.

2) Нагревание 1 см³ LiBH₄.

$\rho(\text{LiBH}_4) = 0,666 \text{ г/см}^3$, значит, масса борогидрида лития равна 0,666 г. Если из 1 г выделяется 1,54 л водорода, то из 0,666 г выделится $0,666 \cdot 1,54 = \mathbf{1,026}$ л водорода.

3) Нагревание 1 см³ стехиометрической смеси LiBH₄ и MgH₂.

Проведем расчет аналогично п. 6. Найдем объем смеси 2 моль LiBH₄ и 1 моль MgH₂.

$$V_{\text{смеси,0}} = \frac{2M(\text{LiBH}_4)}{\rho(\text{LiBH}_4)} + \frac{M(\text{MgH}_2)}{\rho(\text{MgH}_2)} = 50,87 \text{ см}^3$$

Как было рассчитано выше, из смеси 2 моль LiBH₄ и 1 моль MgH₂, то есть из 50,87 см³, выделяется 89,6 л водорода. Тогда из 1 см³ смеси выделится в 50,87 раз меньше:

$$V(\text{H}_2) = 89,6 : 50,87 = \mathbf{1,76 \text{ л}}$$

Таким образом, наиболее эффективным на единицу объема контейнером для хранения водорода также является **NaBH₄**.

Разбалловка:

1. Определение формул X , X_1 , X_2 , X_3 – 5 баллов (по 1 баллу за формулу, по 0,5 балла за подтверждение расчетом X и X_3).
2. Уравнения **реакций 1 – 5** – 2,5 балла (по 0,5 балла за реакцию).
3. Определение формул Y , Y_1 , Y_2 – 4 балла (по 1 баллу за формулу, по 0,5 балла за подтверждение расчетом Y_1 и Y_2).
4. Уравнения **реакций 6 и 7** – 1 балл (по 0,5 балла за реакцию).
5. Уравнения **реакции 8** – 1,5 балла.
6. Расчет объемов водорода для 3 случаев – 3 балла (по 1 баллу за случай).
7. Расчет объемов водорода для 3 случаев – 3 балла (по 1 баллу за случай).

ИТОГО:

20 баллов

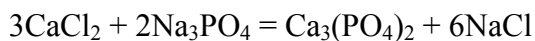
IV. Задача про борьбу с гололедом (решение и разбалловка)

1. Растворимые в воде компоненты антиобледенительных растворов понижают температуру превращения воды в лёд и таким образом препятствуют образованию ледяной корки на дорожном покрытии. Песок, конечно, не растворяется в воде и не может «расплавить» лёд — его добавляют в противогололедные составы для увеличения сцепления подошв обуви или протекторов автотранспортных средств с поверхностью, то есть для увеличения силы трения. Песок играет роль абразивного материала, который нарушает гладкую ледяную поверхность и не дает по ней проскальзывать.

2. Формулу $\Delta t = k \times c_m$ можно преобразовать в формулу $c_m = \frac{\Delta t}{k}$, где понижение температуры замерзания Δt — и есть эвтектическая точка. Рассчитав, получаем, что для эвтектической смеси на 1 килограмм (1000 грамм воды) должно приходиться 6,4 моль (384 грамма) мочевины.

Учитывая, что мы рассчитывали количество и массу вещества на один килограмм (1000 грамм) растворителя, процентное содержание вещества в растворе определяем по формуле: $\omega(X) = \frac{m(X)}{1000+m(X)} \times 100\%$. Подставляя вычисленную массу мочевины, получаем, что содержание мочевины в эвтектическом растворе равно 27,7%.

3. Порядок анализа следующий. Шаг 1. — взвешиваем смесь (m_1), после чего прокаливаете её до постоянной массы (m_2). При прокаливании выделится как физически связанная, так и входящая в состав кристаллогидратов хлорида кальция вода, эту массу можно определить как общую влажность ($m(\text{H}_2\text{O}) = m_1 - m_2$). Шаг 2. Осаждаем кальций с помощью реакции с фосфатом натрия (реакция с сульфатом не подходит, так как сульфат кальция малорастворим, и при взаимодействии с сульфатом мы не добьемся полного осаждения иона кальция). По реакции:



рассчитаем содержащуюся в смеси массу хлорида кальция ($m(\text{CaCl}_2) = m(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) / Mr(\text{Ca}_3\text{PO}_4)_2 \times 3 \times Mr(\text{CaCl}_2)$). Шаг 3. Содержание хлорида натрия определяем по остатку ($m(\text{NaCl}) = m_2 - m(\text{CaCl}_2)$).

4. Хлорид кальция понижает температуру замерзания воды до более низкой температуры, чем глицерин, но растворимые хлориды не используются для обработки самолетов и вертолетов из-за того, что образующиеся в результате их диссоциации хлорид-ионы способствуют коррозии металлов. Для авиатехники, где коррозия деталей особенно опасна (по сравнению с наземным транспортом), для борьбы с образованием льда используют менее опасные для металлов, применяющихся в авиации — алюминия и титана, растворы неэлектролитов. Чаще всего это растворы многоатомных спиртов, к которым относится и глицерин.

5. Расчет производится аналогично таковому для мочевины (см. п. 2). Для эвтектической смеси глицерина и воды получаем, что на 1000 грамм воды должно приходиться 20,3 моль (1870 грамм) глицерина. Тогда массовая доля глицерина в эвтектической смеси равна 65,2%.

Разбалловка:

1. *Объяснение роли песка – 2 балла (оцениваются любые разумные доводы, где речь идет об увеличении трения).*
2. *Определение процентного содержания мочевины в эвтектической смеси – 5 баллов (оценивается как правильность значения ($\pm 1\%$), так и сам расчет).*
3. *Методика определения содержания компонентов смеси – 5 баллов (если автор осаждает кальций в виде малорастворимого соединения (сульфата, карбоната и т.п.), оценка снижается на 1 балл).*
4. *Объяснение вреда хлоридов для металлов – 3 балла (оцениваются любые разумные доводы о том, что хлорид способствует коррозии металлов).*
5. *Определение процентного содержания глицерина в эвтектической смеси – 5 баллов (оценивается как правильность значения ($\pm 1\%$), так и сам расчет).*

ИТОГО:

20 баллов

V. Задача про метионинаты (решение и разбалловка)

1. Розовый цвет в водном растворе имеют соли кобальта(II) и марганца(II) (при больших концентрациях последнего). Тогда, исходя из массовой доли металла в соли А, получаем молярную массу соли:

$$58,93 \text{ г/моль} / 0,4539 = 129,84 \text{ г/моль} - \text{в случае кобальта};$$

$$54,84 \text{ г/моль} / 0,4539 = 120,82 \text{ г/моль} - \text{в случае марганца}.$$

Первой молярной массе соответствует формула CoCl_2 , в то время как для второй нет разумных вариантов, удовлетворяющих условию задачи. Таким образом соль А – **хлорид кобальта(II), CoCl_2** .

Зеленый цвет в водном растворе имеют соли хрома(III), железа(II) и никеля(II), тогда молярные массы соли В будут следующими:

$$52,00 \text{ г/моль} / 0,3212 = 161,89 \text{ г/моль} - \text{в случае хрома(III)};$$

$$55,84 \text{ г/моль} / 0,3212 = 173,85 \text{ г/моль} - \text{в случае железа(II)};$$

$$58,69 \text{ г/моль} / 0,3212 = 182,70 \text{ г/моль} - \text{в случае никеля(II)}.$$

Из этих трех результатов только для последнего получается адекватная формула соли В – **нитрат никеля(II), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$** .

Синий цвет раствора характерен для солей меди(II), что позволяет вычислить молярную массу:

$$63,55 \text{ г/моль} / 0,3982 = 159,61 \text{ г/моль}.$$

Исходя из этой массы, получаем, что соль С – **сульфат меди(II), CuSO_4** .

Неокрашенными являются водные растворы солей скандия(III), титана(II/IV), цинка(II) и марганца(II) (при малых концентрациях последнего). Однако из условия задачи в качестве аниона остался только перхлорат. Тогда получаем следующую молярную массу соединения для валентности металла равной двум:

$$99,45 \text{ г/моль} \times 2 / (1 - 0,2475) = 264,32 \text{ г/моль}.$$

Данная масса соответствует **перхлорату цинка(II), $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$** – соль D.

2. Зная ионы металлов и их массовые доли, можно рассчитать молярные массы метионинатов E–H (для одного иона металла на молекулу соединения):

$$58,93 \text{ г/моль} / 0,1658 = 355,34 \text{ г/моль} - \text{для E};$$

$$58,69 \text{ г/моль} / 0,1653 = 355,10 \text{ г/моль} - \text{для F};$$

$$63,55 \text{ г/моль} / 0,1766 = 359,95 \text{ г/моль} - \text{для G};$$

$$65,41 \text{ г/моль} / 0,1808 = 361,82 \text{ г/моль} - \text{для H}.$$

Исходя из рассчитанных значений, масса двухзарядного аниона равна 296,41 г/моль, либо 148,21 г/моль – для однозарядного. Второе число отличается на единицу от молярной массы метионина (149,21 г/моль), что говорит о депротонировании аминокислоты при образовании метионинатов, содержащих в своем составе по два аминокислотных остатка на один ион металла. Таким образом, получаются следующие формулы метионинатов:



G – $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO})_2$ (в сокращенном виде $\text{Cu}(\text{Met})_2$);

H – $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO})_2$ (в сокращенном виде $\text{Zn}(\text{Met})_2$);

3. Теоретическая масса осадка равна $7 \text{ г} / 0,95 = 7,37 \text{ г}$, что соответствует количеству $7,37 \text{ г} / 359,95 \text{ г/моль} = 0,02048 \text{ моль}$. Тогда количества соли **C** и метионина равны $0,02048$ и $0,04096$ моль соответственно. Учитывая, что сульфат меди(II) обычно существует в виде пентагидрата, получаем следующую массу:

$$0,02048 \text{ моль} \times (159,61 + 90,08) \text{ г/моль} = \mathbf{5,11 \text{ г}}$$

Для метионина:

$$0,04096 \text{ моль} \times 149,21 \text{ г/моль} = \mathbf{6,11 \text{ г}}$$

4. Метионинат одновалентного металла будет иметь формулу вида $\text{M}(\text{Met})$ (где **M** – металл, **Met** – депротонированный остаток метионина). Тогда молярная масса металла равна:

$$148,21 \text{ г/моль} / (1 - 0,4213) - 148,21 \text{ г/моль} = 107,87 \text{ г/моль}$$

Полученное значение соответствует серебру. Т.о., соль **I** – AgNO_3 , **J** – $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO})$ (в сокращенном виде $\text{Ag}(\text{Met})$).

Разбалловка:

1. Определение солей **A–D** – 6 баллов (по 1,5 балла за соединение; если ответ не подтвержден расчетами – по 0,5 балла за соединение).
2. Определение формул метионинатов **E–H** – 8 баллов (по 2 балла за соединение; если ответ не подтвержден расчетами – по 1 баллу за формулу; если не учтено депротонирование метионина – по 0,5 балла за формулу).
3. Расчет масс соли и метионина – 3 балла (если расчет сделан не на кристаллогидрат – 2 балла).
4. Определение соединений **I** и **J** – 3 балла (по 1 баллу за вещество, за расчет – 1 балл).

ИТОГО:

20 баллов