

Межрегиональная предметная олимпиада Казанского федерального университета
по предмету «Химия»
Очный тур
2016-2017 учебный год

10 класс



I. Задача про коэффициенты реакций (20 баллов)

Завершите уравнения окислительно-восстановительных реакций, указав их продукты и расставив стехиометрические коэффициенты с помощью методов электронного или электронно-ионного баланса (метода полуреакций):

1. $\text{PbO}_2 + \text{HCl}_{\text{(конц., гор.)}} \rightarrow$
2. $\text{S} + \text{NaOH}_{\text{(конц.)}} \rightarrow$
3. $\text{Se} + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 \rightarrow$
4. $\text{SbH}_3 + \text{HCl}_{\text{(конц.)}} \rightarrow$
5. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{Zn}_{\text{(пыль)}} \rightarrow$
6. $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CHO} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
7. $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
8. $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CHO} + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \rightarrow$
9. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{HNO}_3_{\text{(конц.)}} \rightarrow$
10. $\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3 + \text{Zn} + \text{HCl} \rightarrow$



II. Задача про многоликий аммоний (20 баллов)

Про соли аммония на уроках химии часто говорят: по многим химическим свойствам и растворимости солей в воде катион аммония схож с катионами щелочных металлов. Однако как в растворах, так и в твердофазных реакциях катион аммония ведет себя во многом отлично от катионов щелочных металлов.

?1. Запишите уравнение реакции хлорида аммония с каким-либо веществом в растворе, которое покажет различие в химических свойствах катионов аммония и щелочных металлов.

Для иллюстрации различий твердофазных реакций можно рассмотреть процессы, происходящие при нагревании твердых солей аммония А, Б, В, Г, Д и Е. При нагревании солей А, Б и В масса твердой фазы уменьшается, причем в каждом случае в твердой фазе остается только по одному бинарному оксиду. Соли Г, Д и Е твердого остатка при термическом

разложению не дают. Известно, что степени окисления элементов не меняются только при разложении солей **Б** и **Е**, все остальные реакции – окислительно-восстановительные. В таблице ниже даны значения массовых долей азота, водорода и кислорода в соединениях **А – Е**.

Соединение	А	Б	В	Г	Д	Е
$\omega(\text{N}), \%$	11,11	4,49	10,23	35,00	43,74	26,19
$\omega(\text{H}), \%$	3,20	1,29	2,94	5,04	6,30	7,54
$\omega(\text{O}), \%$	44,43	17,94	46,72	59,96	49,96	0

При определении веществ учтите, что **А** и **Б** имеют одинаковое мольное соотношение элементов в составе, но различаются качественным составом, соль **В** окрашена в черный цвет, а **А** – в оранжевый.

?2. Определите состав неизвестных веществ **А – Е**.

?3. Запишите реакции разложения этих солей. Укажите, какие реакции являются окислительно-восстановительными.

?4. С помощью уравнений реакций опишите химические превращения, происходящие при нагревании калиевых аналогов солей **А, В, Г** и **Е**. Учтите, что в трех реакциях выделяется один и тот же газ.

*Правила
нужно
знать!*



III. Задача о правилах (20 баллов)

В органической химии правило Марковникова – это правило, использующееся для предсказания региоселективности реакций присоединения протонных кислот и воды к несимметричным алкенам и алкинам. Впервые правило было предложено русским химиком В.В. Марковниковым в 1869 году. Наблюдения ученого по поводу региоселективности присоединения к алкенам были опубликованы в 1870 году на немецком языке в журнале *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. Однако ещё долгое время правило Марковникова игнорировалось современниками. В 1870 году было трудно провести присоединение галогеноводорода к алкену в контролируемых условиях и определить основной продукт реакции. Основным методом установления структуры веществ являлось определение температуры кипения и плотности, что предполагало наличие данных по чистым веществам для сравнения. Марковников позиционировал своё правило как естественное продолжение открытий А.М. Бутлерова, который показал, что при бромировании алканов наиболее активно замещается атом водорода при третичном атоме углерода.

?1. При взаимодействии 1-бутена с бромом в метаноле помимо продукта электрофильного присоединения брома образуются два простых эфира в соотношении 4:1. Дайте объяснение протеканию приведенной реакции. Назовите органические продукты реакции по номенклатуре ИЮПАК.



- ?2. Сформулируйте правило Марковникова. Какое из приведенных соединений является продуктом присоединения против правила Марковникова?
- ?3. Как изменится относительный выход продукта присоединения против правила Марковникова при использовании 3,3-диметил-1-бутена в тех же условиях?



IV. Задача об антиоксидантах (20 баллов)

Антиоксиданты или противooksидлители (также антиокислители, консерванты) — вещества, которые ингибируют окисление; любое из многочисленных химических веществ, в том числе естественные продукты деятельности организма и питательные вещества, поступающие с пищей, которые могут устранить окислительное действие свободных радикалов и других веществ. Бутилгидроксианизол (2-трет-бутил-4-метоксифенол), пищевая добавка E320, является антиоксидантом, используемым в пищевой промышленности для замедления окисления животных топленых жиров и соленого шпика. Активность бутилгидроксианизола повышается в присутствии других фенольных антиокислителей или синергистов. Бутилгидроксианизол не вызывает изменения органолептических свойств пищевых продуктов (жиров).

- ?1. Запишите структурную формулу 2-трет-бутил-4-метоксифенола.
- ?2. Напишите двухстадийную схему получения 2-трет-бутил-4-метоксифенола из *n*-гидрохинона.
- ?3. Напишите уравнение реакции 2-трет-бутил-4-метоксифенола с бромом. Назовите продукт реакции по номенклатуре ИЮПАК.

Срок годности маргарина и других жиров и масел можно увеличить, если предотвратить или хотя бы направить по иному руслу реакцию кислорода с двойными связями углеводородных цепей. Тогда масла не прогоркают.

- ?4. Изобразите схему реакции, в которой 2-трет-бутил-4-метоксифенол прерывает цепную реакцию присоединения кислорода к двойным связям и разрезания молекулы на два фрагмента.



V. Задача про синтез комплексов (20 баллов)

Гидрат сульфата металла **M**, содержащего 4,03% водорода и 57,67% кислорода по массе, весом 3,744 г растворили в воде и к полученному окрашенному раствору добавили ровно 2 мл этилендиамина $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ($\rho = 0,899$ г/мл). Так был получен фиолетовый раствор комплекса **1a**. Массовая доля азота в комплексе **1a** равна 20,02%.

К этому раствору комплекса **1a** добавили по каплям раствор йодида бария до прекращения выпадения белого осадка. Полученный после фильтрования раствор имеет такую же

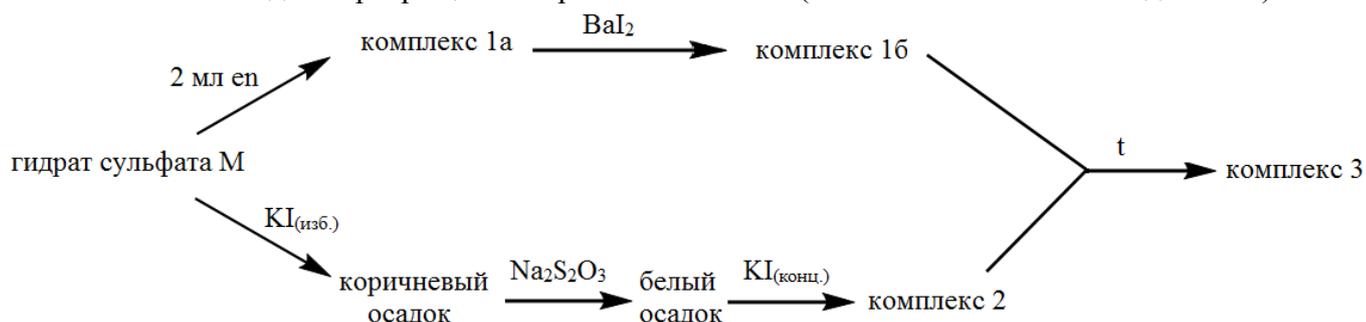
фиолетовую окраску и содержит единственное вещество – **комплекс 1б**, причем **комплексы 1а** и **1б** включают одинаковые катионы.

Другую порцию гидрата сульфата **М** массой 7,490 г растворили в воде и добавили к раствору избыток твердого йодида калия. При этом образовался коричневый осадок, содержащий 2 вещества. После добавления избытка тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ осадок посветлел. Полученный осадок, состоящий уже из одного вещества, отделили от раствора и растворили в концентрированном растворе KI . Так был получен раствор **комплекса 2**, содержащего комплексный анион.

- ?1. Определите металл **М** и формулу гидрата сульфата **М**. Ответ подтвердите расчетом.
- ?2. Как окрашены гидрат сульфата **М** и безводный сульфат **М**?
- ?3. Определите состав **комплексов 1а, 1б** и **2**. Приведите Ваши расчеты и рассуждения. Подсказка: этилендиамин является хорошим комплексообразователем, по многим химическим свойствам близок к аммиаку.
- ?4. Какова роль тиосульфата натрия в этом синтезе (окислитель, восстановитель, буферный раствор, кислота, основание, комплексообразователь)? Подтвердите ответ уравнением реакции, в которой участвует тиосульфат натрия.

Далее к раствору **комплекса 2** медленно приливали раствор **комплекса 1б** при нагревании на песчаной бане. В осадок выпадал **комплекс 3** коричневого цвета. Теоретический выход **комплекса 3** равен 12,28 г.

Все описанные в задаче превращения отражены на схеме (en – обозначение этилендиамина):



- ?5. Приведите формулу **комплекса 3**, если также известно, что он состоит из комплексного катиона и комплексного аниона. Нарисуйте структурные формулы катиона и аниона. Учтите, что катион имеет плоскую форму.
- ?6. Какова среда в водном растворе сульфата металла **М**? в водном растворе этилендиамина? Ответ подтвердите ионными уравнениями реакций.