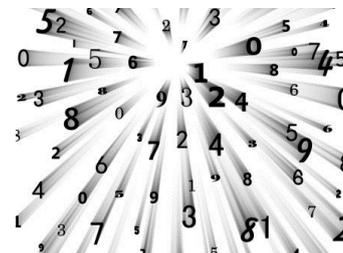


Межрегиональная предметная олимпиада Казанского федерального университета
по предмету «Химия»
Очный тур
2016-2017 учебный год

11 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. $\text{PbSO}_4 + \text{H}_2 \rightarrow$
2. $\text{BiCl}_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow$
3. $\text{SbCl}_3 + \text{Zn} + \text{HBr} \rightarrow$
4. $\text{SeO}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow$
5. $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CHO} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
6. $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CH}_3 + \text{Zn} + \text{HCl} \rightarrow$
7. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{NaNO}_2 + \text{HCl} \rightarrow$
8. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
9. $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{абс.})} + \text{Na} \rightarrow$
10. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{SeO}_2 \rightarrow$

II. Задача об ароматических кислотах (20 баллов)



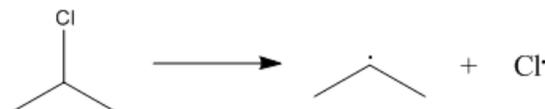
Бензойная кислота – это одноосновная простейшая карбоновая кислота ароматического ряда. Она зарегистрирована как пищевая добавка E210, относящаяся к группе консервантов. Бензойная кислота является белым кристаллическим веществом, практически нерастворимым в воде, но хорошо растворимым в хлороформе и этаноле. Считается слабой кислотой, имеет специфический запах. Названа так по названию росного ладана (иначе бензойная смола), из которого была получена методом возгонки в XVI столетии. В середине XIX века Юстус фон Либих установил структуру бензойной кислоты. Бензойная кислота имеет ярко выраженное свойство угнетать рост и развитие плесени, некоторых видов бактерий и дрожжей, проявляет себя как антимикробный агент. В природе встречается в бруснике и клюкве, промышленный способ получения E210 – окисление толуола с использованием катализаторов. Антимикробное действие E210 используется в пищевой промышленности при плодово-ягодной и овощной консервации, производстве соусов, кетчупов, рыбных продуктов, мармеладов, желе, алкогольных и безалкогольных напитков. Медицина использует бензойную кислоту как противогрибковое и противомикробное средство, она входит в состав многих препаратов для лечения грибка кожи и различных видов лишайных заболеваний. Также вещество нашло применение в химической промышленности, является основным реагентом для получения органических веществ химическим путём.

- ?1. Хорошо известно, что бензойная кислота является более сильной, чем фенилуксусная, константы диссоциации их равны $6,27 \times 10^{-5}$ и $4,88 \times 10^{-5}$ соответственно. Запишите уравнения диссоциации этих кислот.
- ?2. Объясните причину различия в константах диссоциации.
- ?3. Какие заместители в пара-положении относительно фенильной группы в бензойной и фенилуксусной кислотах должны увеличивать разницу в силе этих кислот? Дайте объяснение, используя современные представления о строении органических соединений.
- ?4. Можно ли введением одинаковых заместителей в пара-положение фенильной группы в бензойной и фенилуксусной кислотах увеличить или обратить разницу в силе кислот? Дайте объяснение.



III. Задача про энергии связей (20 баллов)

Энергия связи А-В в молекуле – это энтальпия гомолитического разрыва связи (разрыва связи с образованием двух радикалов). Например, энергией связи С-Сl в молекуле изопропилхлорида называется энтальпия реакции:



Энтальпию любой реакции можно рассчитать как разность суммы энтальпий образования продуктов и суммы энтальпий образования исходных веществ – реагентов (при этом энтальпии образования простых веществ в стандартном состоянии равны 0):

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{обр}}(\text{прод}) - \sum \Delta H_{\text{обр}}(\text{реаг})$$

Известны энтальпии образования веществ и радикалов в газообразном состоянии:

Вещество	$\Delta H_{\text{обр}}$, кДж/моль
CH ₃ F	-234,30
CH ₃ Cl	-81,90
CH ₃ Br	-34,30
F·	79,38
Cl·	121,30
Br·	111,86
CH ₃ ·	145,69
Br ₂ (газ)	30,91

- ?1. Определите энергии следующих связей: а) C–F в CH₃F, б) C–Cl в CH₃Cl, в) C–Br в CH₃Br, г) F–F в F₂, д) Cl–Cl в Cl₂, е) Br–Br в Br₂. В первом приближении можно считать, что энергии связей углерод-галоген одинаковы в различных соединениях.
- ?2. Какая связь разорвется первой при нагревании соединения CFClBr₂?

Раньше в качестве пропеллентов бытовых аэрозольных баллончиков (веществ, «выталкивающих» содержимое аэрозоля из баллончика и способствующих его распылению) применялись галогенуглеводороды, так называемые фреоны. Фреоны с условными обозначениями **R-12B1** и **R-11B1** имеют одинаковый качественный состав и состоят из 4 элементов, в каждом из этих фреонов содержится по пять атомов. Массовая доля углерода в

R-12B1 равна 7,25%, а фтора – 23,00%. Массовые доли углерода и фтора в **R-11B1** равны 6,59% и 10,40% соответственно.

?3. Определите формулы **R-12B1** и **R-11B1**.

?4. Почему фреоны стараются реже применять в аэрозолях?

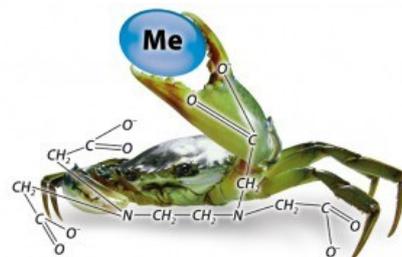
На свету многие химические связи разрываются, причем связь можно разорвать только фотонами с энергией, не меньшей, чем энергия связи в молекуле (1 фотон может разорвать только одну связь). Энергия фотона связана с длиной волны света соотношением:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

В этой формуле $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка, $c = 2,998 \cdot 10^8$ м/с – скорость света в вакууме, λ – длина волны света в метрах.

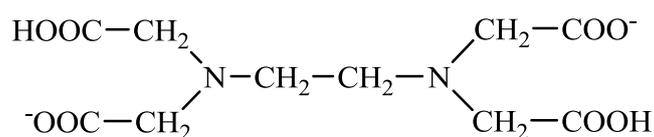
?5. Определите максимальную длину волны света, который сможет разорвать какую-либо связь в **R-12B1**. Учтите, что энергии связей, найденные Вами в предыдущих пунктах, рассчитаны на 1 моль молекул.

?6. Определите максимальную длину волны света, который разорвет все связи в молекуле **R-12B1** (то есть максимальную длину волны света, который сможет разорвать самую прочную связь в этой молекуле)?



IV. Задача про комплексон (20 баллов)

Хорошо известно, что со временем изделия из меди и медьсодержащих сплавов (латунь, бронза, низкопробное золото и др.) темнеют, что связано с образованием на их поверхности оксида меди(II). Достаточно мягким средством для реставрации является комплексон-III (трилон Б, динатриевая соль этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты, ЭДТА), анион которого (H_2edta^{2-}) имеет следующую структурную формулу:



Для удаления оксидной пленки используют насыщенный при комнатной температуре (10%-ный по массе) раствор комплексона-III, в который на некоторое время (до нескольких часов) погружают изделие (иногда дополнительно при нахождении в растворе поверхность предмета протирают мягким ворсом, например, кисточкой), после чего извлекают, тщательно промывают водой и сушат.

?1. Приведите в сокращенном ионном виде уравнение реакции между медью(II) и H_2edta^{2-} в растворе, а также структуру образующегося продукта, если известно, что ЭДТА является гексаденатным лигандом.

?2. Напишите уравнение реакции растворения оксида меди(II) в растворе трилона Б.

?3. Какую массу комплексона-III и какой объем воды нужно взять, чтобы приготовить 1 литр насыщенного раствора? Ответ подтвердите расчетом, плотность раствора примите равной 1,1 г/мл и учтите, что трилон Б в твердом виде существует в виде дигидрата.

?4. Какую максимальную площадь медного изделия можно очистить от оксида меди(II) с помощью 1 литра 10%-ного раствора комплексона-III, если толщина оксидной пленки

составляет 15 мкм? Для простоты расчета поверхность считайте плоской, а плотность оксидной пленки примите равной плотности оксида меди(II) – 6,31 г/см³.

?5. Почему не рекомендуется оставлять реставрируемое изделие в растворе трилона Б на длительное время? Ответ поясните уравнением реакции.

?6. Назовите две основные причины, почему в реставрации используют не саму кислоту, а ее динатриевую соль. Подсказка: обратите внимание на комплексообразование и использование водного раствора.

Если изделия из медьсодержащих сплавов длительное время находятся в очень влажной атмосфере или в контакте с водой, то на них может появиться голубовато-зеленый налет.

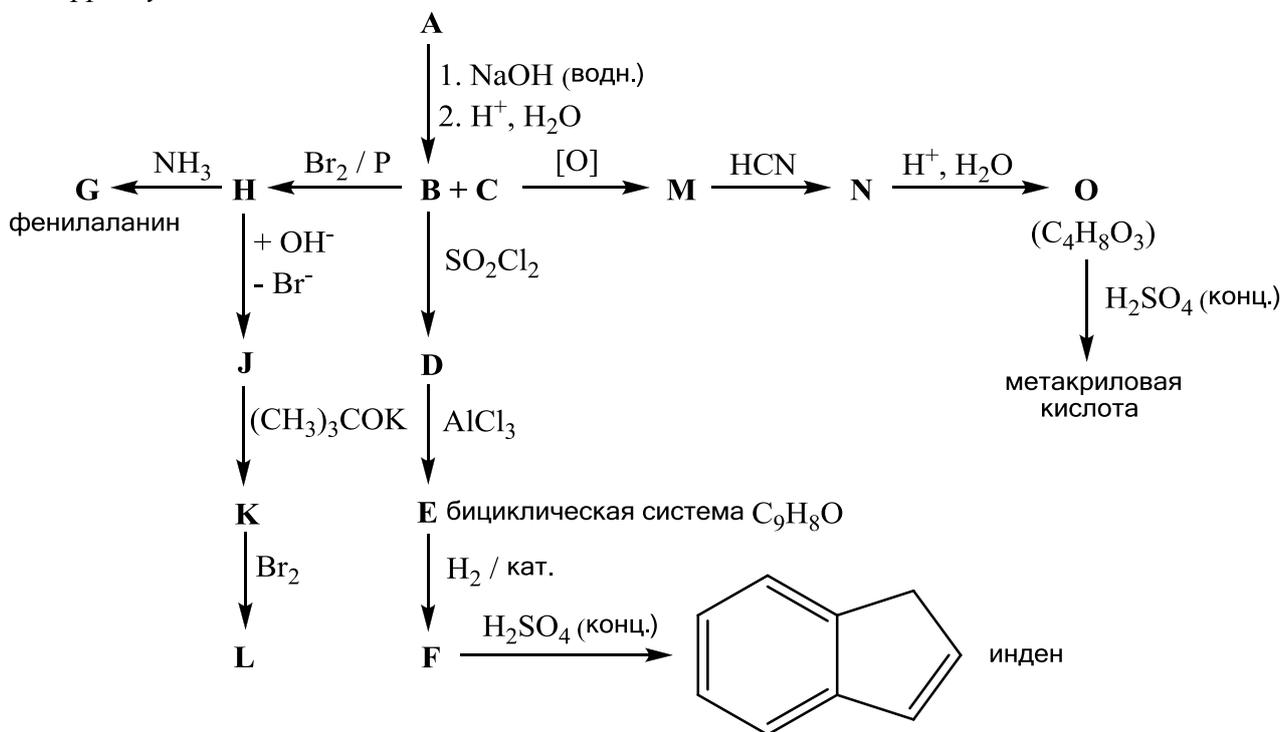
?7. Напишите уравнение реакции, отражающее процесс коррозии меди и ее сплавов во влажной атмосфере.

?8. Можно ли удалить продукты такой коррозии с помощью раствора комплексона-III? Ответ поясните.



V. Задача про цепочку превращений (20 баллов)

Используя приведенную ниже дополнительную информацию, расшифруйте цепочку превращений – запишите структурные формулы соединений А – О. Подсказка: начинать расшифровку вовсе не обязательно с соединения А.



Дополнительно известно следующее:

1. Вещества А и В не растворяются в воде.
2. В соответствии с правилами номенклатуры фенилаланин – это 2-амино-3-фенилпропановая кислота.
3. Соединение L существует в виде четыре различных оптических изомеров.
4. Вещество М в мягких условиях не подвергается окислению.