

Межрегиональная предметная олимпиада Казанского федерального университета  
по предмету «Химия»  
Очный тур  
2017-2018 учебный год  
11 класс

1.01, 1.02, 1.03, 1.04...

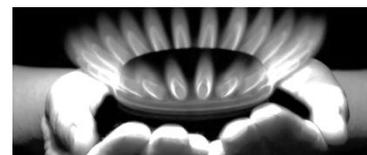


2.01, 3.01, 4.01, 5.01...

**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.  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
2.  $\text{O}_3 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
3.  $\text{PH}_3 + \text{HNO}_3(\text{конц., гор.}) \rightarrow$
4.  $\text{Ag} + \text{KCN}(\text{конц.}) + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$
5.  $\text{WC} + \text{HNO}_3(\text{конц.}) \rightarrow$
6.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
7.  $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CHO} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
8.  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO} + \text{HNO}_3(\text{конц.}) \rightarrow$
9.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OOCCH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{абс.}) + \text{Na} \rightarrow$
10.  $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_2\text{CHO} + \text{Zn} + \text{HCl} \rightarrow$



**II. Задача про непростой газ (20 баллов)**

Вещество  $\text{XF}_n$  – один из двух существующих фторидов в степени окисления  $+n$ . Наиболее очевидным способом его получения является синтез из простых веществ (фтора и простого двухатомного вещества  $\text{X}_2$ , соответствующего элементу  $\text{X}$ ) (*реакция 1*). При этом из 0,131 г  $\text{X}_2$  при реакции с избытком фтора можно получить максимально 0,268 г  $\text{XF}_n$ . Полученный таким образом  $\text{XF}_n$  обычно содержит незначительные примеси вещества  $\text{A}$ , состоящего из трех элементов, которое появляется из-за присутствия следов воды в реакционной смеси (*реакция 2*).

Избежать присутствия этих примесей можно, если получать  $\text{XF}_n$  фторированием сухих солей, например, йодида  $\text{B}$  (*реакция 3*). В этой реакции получается фторид  $\text{C}$  и  $\text{XF}_n$ . При этом отношение масс получившихся  $\text{C}$  и  $\text{XF}_n$  составляет 1 : 2,85, а на реакцию с 0,025 моль  $\text{B}$  надо потратить 5,54 л фтора (при 300 К и давлении 1 атм).

?1. Определите элемент  $\text{X}$ , формулы  $\text{XF}_n$ ,  $\text{A}$ ,  $\text{B}$  и  $\text{C}$ , если дополнительно известно, что в молекуле  $\text{A}$  содержится 7 атомов. Элемент  $\text{X}$ , состав  $\text{XF}_n$  и  $\text{C}$  подтвердите расчетом.

?2. Приведите уравнения реакций 1 – 3.

Интересны также физические свойства  $\text{XF}_n$ : он плавится при температуре 4,50 °С, а кипит уже при 4,77 °С. Таким образом, почти невозможно получить жидкий  $\text{XF}_n$  при нормальном атмосферном давлении, а при комнатной температуре  $\text{XF}_n$  – газ!

По химическим свойствам  $\text{XF}_n$  – сильный окислитель и фторирующий агент, что можно проиллюстрировать его реакциями с  $\text{CO}_2$  (*реакция 4*) и  $\text{SiO}_2$  (*реакция 5*).

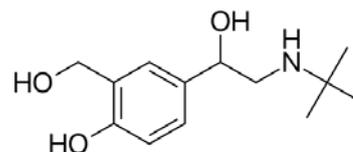
При сгорании 280 мл углекислого газа в 160 мл  $\text{XF}_n$  образуются простое вещество  $\text{X}_2$  и газообразная смесь одинаковых количеств газов **D** и **E**, имеющая плотность по водороду 30. При охлаждении этой смеси до  $-150^\circ\text{C}$  плотность по водороду уменьшается до 16 из-за конденсации **E**.

С диоксидом кремния  $\text{XF}_n$  реагирует с образованием соединения **A** и газа **G**, который полностью поглощается раствором едкого натра (*реакция б*), причем на растворение 1 моль **G** необходимо потратить 6 моль щелочи.

?3. Определите вещества **D**, **E**, **G**. Состав **D** и **E** подтвердите расчетом.

?4. Приведите уравнения *реакций 4 – 6*.

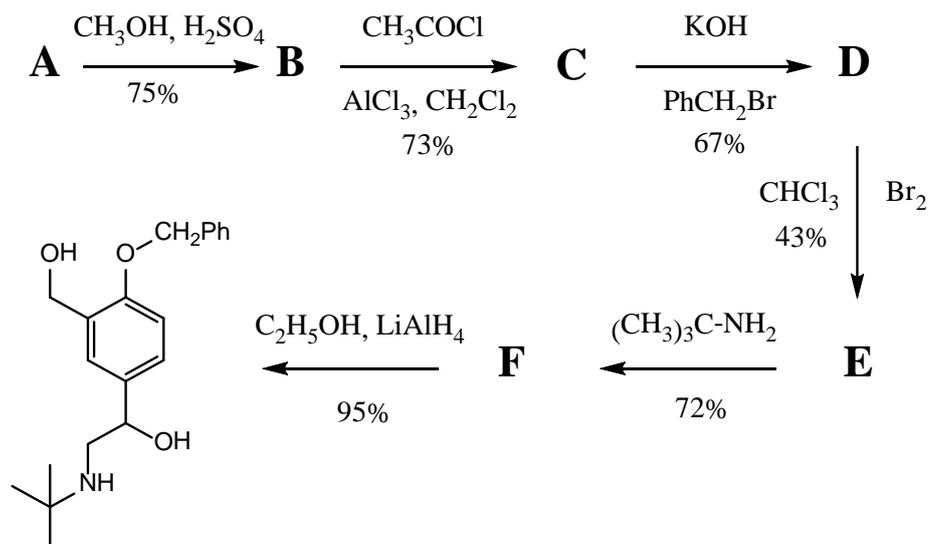
?5. Какую геометрическую форму имеют молекулы  $\text{XF}_n$ ? В ответе приведите название геометрической фигуры.



### III. Задача про допинг (20 баллов)

Крупной проблемой современного спорта является допинг. За прием запрещенных препаратов спортсменов могут не только отстранить от участия в соревнованиях на определенный срок, но и пересмотреть результаты уже прошедших состязаний. Однако есть вещества-бронхолитики (расширяют бронхи и улучшают газообмен в легких), которые разрешены WADA для приема спортсменами при наличии таких заболеваний, как хроническая обструктивная болезнь лёгких или бронхиальная астма. При этом получается, что лыжник-астматик, принимающий какой-либо бронхолитик, на трассе дышит гораздо легче своих здоровых соперников.

Одним из таких активно используемых лыжниками препаратов является сальбутамол, структура действующего вещества для которого приведена на картинке рядом с названием задачи. Сальбутамол входит в список разрешенных WADA препаратов для спортсменов, но в дозировке, не превышающей 1,6 мг в сутки. Ниже приведена схема синтеза прекурсора активного вещества сальбутамола:



Дополнительно известно следующее: 1) **A** - салициловая кислота; 2) при превращении из **D** в **E** происходит монобромирование метильной группы; 3) Ph – фенил.

?1. Расшифруйте цепочку превращений – запишите структурные формулы веществ **A – F**.

?2. Какую массу (мг) салициловой кислоты необходимо взять для синтеза сальбутамола для употребления в течение недели в максимальной дозировке? На схеме для каждой стадии приведены выходы реакции, выход стадии получения сальбутамола из прекурсора считать равным 100%.

?3. Укажите звездочкой (\*) асимметрический атом углерода в молекуле сальбутамола.

?4. Какое распространенное жаропонижающее лекарственное средство можно получить из вещества А? Напишите схему реакции получения и традиционное название лекарственного средства.



#### IV. Задача про ракетное топливо на солях (20 баллов)

Соли А и Б, имеющие одинаковый качественный состав, используются в качестве ракетного топлива. Соль А получается при реакции нитрата аммония с органическим основанием В (константа основности  $K_b = 0,032$ ). Б можно получить реакцией бинарного водородного соединения Г с сильной органической С–Н-кислотой Д (константа кислотности  $K_a = 0,676$ ). В таблице ниже приведены данные о массовом составе некоторых соединений.

Соединение	w(C), %	w(N), %	w(O), %
А	9,84	45,90	39,34
Б	6,56	38,25	52,46
В	20,34	71,19	0
Д	7,95	27,81	63,58

1. Определите формулы соединений А – Д. Напишите реакции получения А и Б.
2. Нарисуйте структурные формулы плоского аниона соли Б и плоского катиона соли А.
3. Имеется раствор В с концентрацией  $c_1$  и раствор Д с концентрацией  $c_2$ , причем степень диссоциации В равна степени диссоциации Д. Определите отношение  $c_1/c_2$ . Напомним, что константа кислотности – это константа равновесия диссоциации кислоты на протон и анион кислоты, а константа основности – константа равновесия реакции основания с водой, в ходе которой получается катион и гидроксид-ион (при этом концентрация воды не входит в выражение для константы равновесия).
4. Напишите уравнения реакций термического разложения А и Б, если известно, что в обоих случаях образуется по два простых вещества и одно или два сложных, причем в случае разложения Б одно из веществ – твердое.

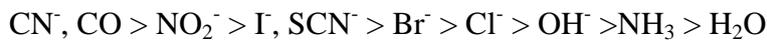
Теплоты, выделяющиеся при разложении 1 моль А и Б равны 660 кДж/моль и 123 кДж/моль соответственно. Теплота реакции кислорода с 1 моль твердого вещества, получающегося при разложении Б, равна 394 кДж/моль. Для большей эффективности ракетного топлива предложено использовать такую смесь А и Б, чтобы продуктами совместного разложения А и Б являлись три вещества, только одно из которых – простое.

5. Напишите уравнение этой реакции с целыми коэффициентами и рассчитайте ее теплоту.
6. В ходе моделирования ракетных двигателей бывает важно количество энергии, выделяющейся как на единицу массы смеси, так и на единицу объема. Рассчитайте количество теплоты, которое выделяется при разложении 1 г и 1 см<sup>3</sup> стехиометрической смеси А и Б. Плотности А и Б равны 1,44 г/см<sup>3</sup> и 1,86 г/см<sup>3</sup>.

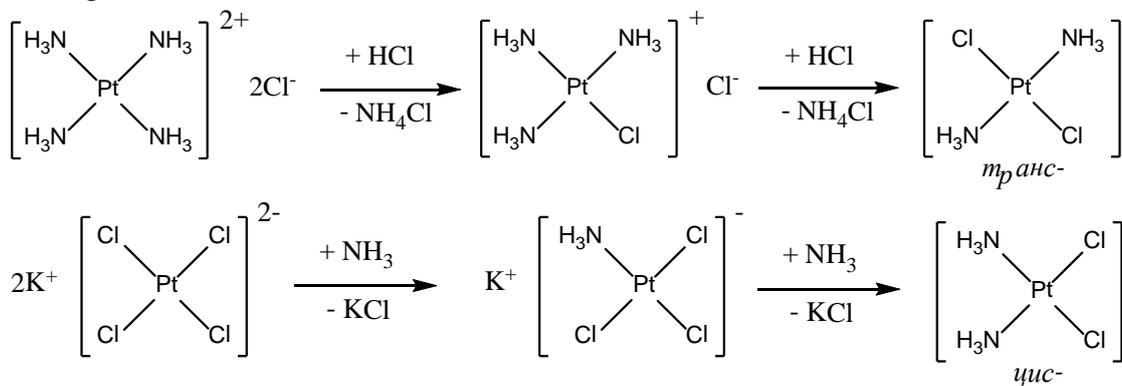


### V. Задача про трансвлияние (20 баллов)

Одним из центральных аспектов химии комплексных соединений является взаимное влияние координированных лигандов. Важным шагом в этом направлении стало открытие в 1926 г. И.И. Черняевым *трансвлияния* – наиболее сильного проявления взаимного влияния лигандов, расположенных в *транс*-положении в плоскоквадратных комплексах платины(II). Суть эффекта *трансвлияния* состоит в том, что прочность связи с центральным ионом лиганда L1 зависит от природы другого лиганда L2, расположенного в *транс*-положении к первому. Чем выше *транс*-активность лиганда L2, тем слабее связь лиганда L1 с комплексообразователем, и тем легче этот лиганд будет вступать в реакции замещения, обмена и др. В порядке убывания *трансвлияния* лиганды располагаются в следующий ряд (для комплексов металлов платиновой группы):



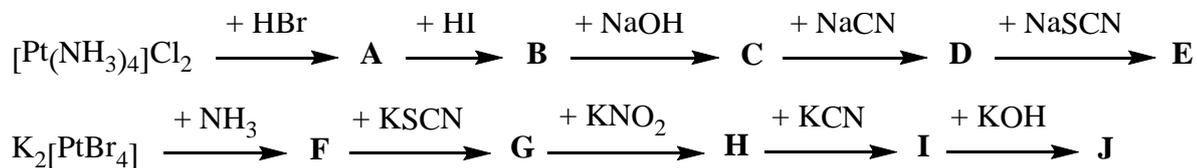
Эффект *трансвлияния* можно проиллюстрировать на примере синтеза *транс*- и *цис*-изомеров дихлордиамминплатины:



В первом случае на второй стадии синтеза замещается молекула аммиака в *транс*-положении к хлору, как наиболее сильному *транс*-агенту. Во втором случае *транс*-расположенные ионы хлора ослабляют связи друг друга с ионом комплексообразователя, поэтому на второй стадии синтеза происходит замещение одного из упомянутых хлорид-ионов.

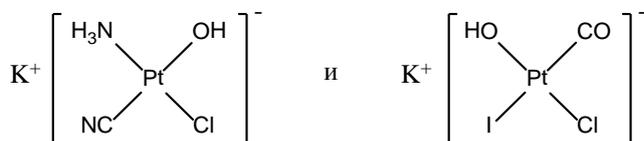
?1. Приведите структуры всех изомеров бромхлороакваамминплатины –  $[\text{PtBrCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)]$ .

Имеются следующие цепочки превращений комплексов платины(II):



?2. Приведите структуры соединений A – J. Учтите, что на каждой стадии происходит замещение одного из лигандов в координационной сфере платины(II).

?3. Предложите схемы синтеза следующих комплексов:



В качестве исходных соединений можно использовать хлорид тетраамминплатины(II) и тетрахлороплатинат(II) калия. Не забудьте указать реагенты и побочные продукты.