

**Межрегиональная предметная олимпиада Казанского федерального университета
по предмету «Химия»**

2014-2015 учебный год, очный тур

11 класс



I. Задача про закисление водоема (20 баллов).

На завод по производству серной кислоты привезли руду массой 150000 кг, содержащую 80,630% целевого сырья. На первой стадии выход продукта составил 80%, на второй – 80%. На стадии получения 96%-ной кислоты выход составил 95%.

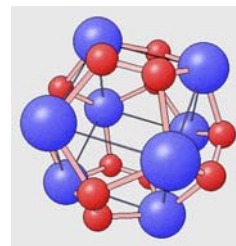
Готовую серную кислоту отправили на машине к заказчику, однако произошла авария, и цистерна с кислотой оказалась в искусственном водоеме (вода стоячая). На место происшествия выехал отряд химиков-аналитиков для забора пробы воды на анализ. Для оценки кислотности воды был применен метод титрования. Предварительная оценка универсальным индикатором показала значение pH около 2. Оказалось, что при титровании раствором гидроксида натрия (молярная концентрация равна 0,0200 М) до появления окраски фенолфталеина на 15,00 мл пробы ушло 14,706 мл щелочи.

- ?1. Найдите равновесные концентрации всех ионов, образующихся при диссоциации кислоты, а также титр серной кислоты.
- ?2. Оцените объем водоема (представьте в виде длины ребра куба, в который заключен данный объем воды).

Предположим, что у водоема имеется отток, через который ежедневно уходит 1000 м^3 воды. Также на другом конце водоема имеется источник, содержащий 100 мг/л гидрокарбоната натрия, мощность которого также составляет $1000 \text{ м}^3/\text{день}$.

- ?3. Найдите количество дней (**целых**), которое необходимо для нормализации кислотности среды, и чему она будет равняться (считать, что другие соли в водоеме отсутствуют, а вся приходящая вода реагирует с раствором кислоты).
- ?4. Выведите формулу, с помощью которой можно определить pH водоема.

[справочная информация – $pK_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,94$, $pK_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6,35$; $pK_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 10,32$].



II. Задача про ниобий-сульфидные кластеры (20 баллов).

В последнее время в связи с развитием нанотехнологий все часто говорят о нанокластерах или просто кластерах, которые находят применение в катализе, электронике, конверсии энергии и других областях.

71. Назовите три объекта (любых, не обязательно кластерных), которые можно отнести к наносистемам.

?2. Какие химические объекты можно было бы назвать «кластерами»?

При реакции этилата ниобия(V) ($\text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5$ или $\text{Nb}(\text{OEt})_5$) с гексаметилдисилантианом $[(\text{CH}_3)_3\text{Si-S-Si}(\text{CH}_3)_3$ или $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}]$ и хлоридом тетраэтиламмония $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ или $\text{Et}_4\text{NCl}]$ в растворителе – ацетонитриле (CH_3CN) образуется интересное соединение, представляющее собой черные кристаллы. Реакция идет в соответствии со схемой:



23. Уравняйте вышеприведенную реакцию. Расставить коэффициенты можно любым удобным для вас способом.

74. Чему равны степени окисления ниобия и серы до реакции и после реакции?

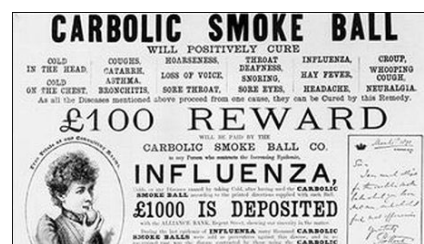
25. Рассчитайте по составленному уравнению, какие массы (для твердых) и объемы (для жидких) реагентов необходимо взять, чтобы получить 5,000 грамм $(Et_4N)_4[Nb_6S_{17}] \times 3CH_3CN$, если выход его будет составлять 75% (плотность $Nb(OEt)_5$ равна 1,268 г/мл; плотность $(Me_3Si)_2S$ равна 0,846 г/мл).

В реальных синтетических протоколах получения $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Nb}_6\text{S}_{17}] \times 3\text{CH}_3\text{CN}$ приводятся большие количества хлорида тетраметиламмония и гексаметилдисилантиана, чем рассчитали Вы (если, конечно, Вы все правильно рассчитали).

?6. Что такое синтетический протокол (объясните в 2-3 фразах).

77. Объясните в 2-3 фразах, почему в процессе синтеза (органического или неорганического) некоторые реагенты берут в избытке.

78. Что, по Вашему мнению, является движущей силой этой реакции (объясните в 2-3 фразах)?



III. Задача о карболке (20 баллов).

Фенол (гидроксibenзол, устаревшее название – карболовая кислота) C_6H_5OH – простейший представитель класса фенолов – представляет собой бесцветные игольчатые кристаллы, розовеющие на воздухе из-за окисления, которое приводит к образованию окрашенных веществ. Фенол обладает специфическим запахом (таким, как запах гуаши, поскольку в состав гуаши входит фенол).

Фенол – важный продукт промышленного органического синтеза. Он применяется для производства взрывчатых веществ, лекарственных препаратов, красителей и пластмасс. Водный раствор фенола употребляется для дезинфекции (в обыденной жизни он известен под названием карболки). Широкое применение находит фенол для получения полимеров и пластмасс на их основе.

71. Предложите способ, основанный на качественной реакции фенола, для обнаружения последнего в водных растворах.

?2. Запишите уравнения реакции избытка брома с фенолом в воде.

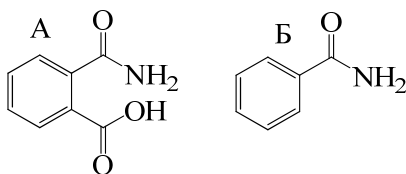
23. Фенол образует водородную связь с 1,4-диоксаном – $C_6H_5OH \cdots O(CH_2CH_2)_2O$. Как изменится прочность этой связи при введении в молекулу фенола следующих заместителей: *p*-CH₃, *m*-Cl, *p*-Cl, *p*-NO₂, *m*-CH₃O, *p*-CH₃O. Где в этом ряду будет располагаться незамещенный фенол?



IV. Задача о «комарах» (20 баллов).

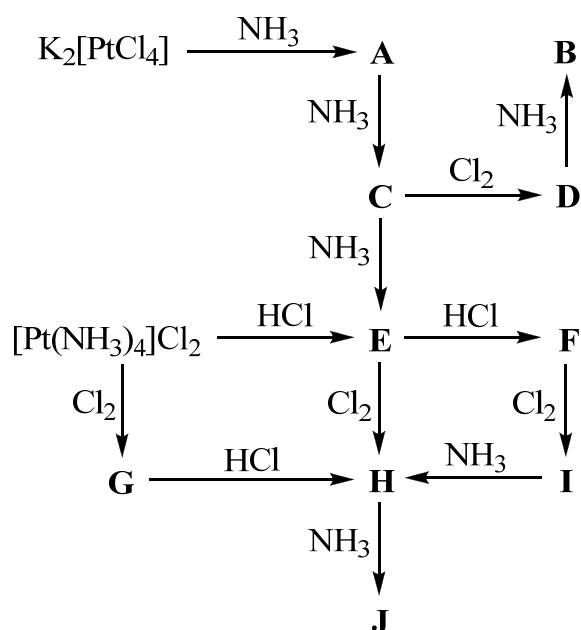
Фталевая кислота – простейший представитель двухосновных ароматических карбоновых кислот. Её соли и эфиры называют фталатами. Она является изомером терефталевой и изофталевой кислот. При нагревании фталевая кислота выделяет воду и превращается во фталевый ангидрид. Также она образует ангидрид при действии водоотнимающих реагентов. Действием аммиака на фталевый ангидрид получают фталимид – имид фталевой кислоты (изоиндолин-1,3-дион).

- ?1. Дибутилфталат $C_6H_4(COOC_4H_9)_2$ – дибутиловый эфир фталевой кислоты – является малотоксичным и применяется в качестве репеллента. Предложите способ получения дибутилфталата из фталевой кислоты. Запишите уравнения реакции.
- ?2. На фталимид последовательно действовали спиртовым раствором гидроксида калия, 1-бромгексаном, гидразингидратом. Запишите уравнения реакций. Какое название получила описанная последовательность реакций в органическом синтезе?
- ?3. Моноамид фталевой кислоты (А) гидролизуется при pH 3 примерно в 10^5 раз быстрее, чем бензамид (Б). Кроме того, если в соединении А отличить атом углерода амидной группы, пометив его изотопом ^{13}C , и проводить гидролиз меченой водой $H_2^{18}O$, то обе карбоксильные группы фталевой кислоты будут в равной степени обогащаться изотопом ^{18}O (обмен ^{18}O для группы CO_2H за время реакции несущественен). Предложите схему гидролиза А. Опишите, как должно сказываться уменьшение pH на отношении скоростей гидролиза соединений А и Б.



V. Задача про непростые превращения (20 баллов).

Имеется следующая схема превращений координационных соединений платины:



Дополнительно известно, что следующие пары веществ являются геометрическими изомерами: **С** и **F**, **В** и **Н**, **D** и **I**, **G** и **J**.

?1. Определите вещества **A-J**. В ответе не забудьте привести названия веществ, а также строение их внутренней координационной сферы. При решении задачи учтите, что в комплексах платины трансвлияние аниона хлора сильнее, чем молекулы аммиака (это значит, что лиганд, находящийся в транс-положении к аниону хлора замещается легче, чем лиганд, находящийся в транс-положении к молекуле аммиака).