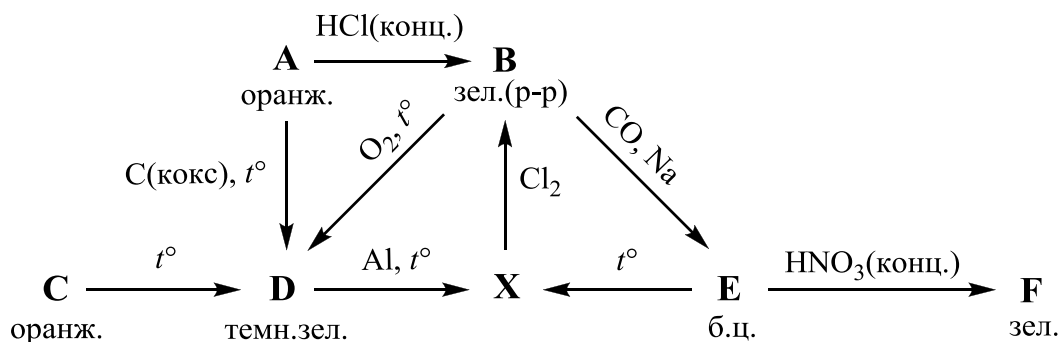


**Межрегиональная предметная олимпиада Казанского федерального университета
по предмету «Химия» Очный тур
2018-2019 учебный год**

10 класс

I. Превращения «цветного» элемента (20 баллов)

Ниже приведена следующая схема превращений:



Дополнительно известно, что в состав **A** входит элемент, который окрашивает пламя горелки в фиолетовый цвет, а **X** – металл, входящий в состав веществ **A-F**. Потеря массы при термическом разложении вещества **C** до вещества **D** составляет 39,70 %, а при превращении **E** в **X** – 76,37 %.

- ?1. Приведите формулы и названия всех веществ, а также уравнения реакций.
- ?2. Как называется химический опыт, в котором осуществляется реакция термического разложения вещества **C** до вещества **D**? Какие визуальные эффекты характеризуют этот опыт (назовите два).
- ?3. Приведите две области применения металла **X** в промышленности.

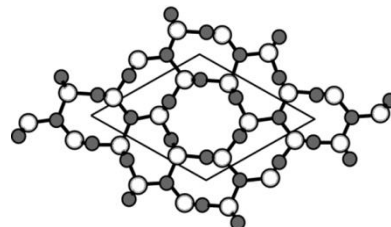
II. Нитриды углерода (20 баллов)

Углерод с азотом образуют несколько бинарных соединений.

Соединение C_3N_4 , обладающее графитоподобной структурой, получается нагреванием 1,11 г (6,0 ммоль) вещества **A** с 0,70 г амида натрия ($NaNH_2$) в бензоле. Полученные таким способом наночастицы C_3N_4 имеют кубическую или сферическую форму с преобладанием сферических частиц диаметром 350 нм и кубических – с ребром 750 нм. В этой реакции также образуется аммиак и хлорид натрия в мольном соотношении 2 : 3.

Полученные наночастицы проявляют каталитическую активность в некоторых органических реакциях, поэтому одна из задач получения наночастиц – получение материала с наибольшим отношением общей площади поверхности катализатора к общей массе (эта величина называется удельной поверхностью).

- ?1. Определите формулу **A**. Запишите реакцию получения нитрида углерода из **A**.
- ?2. Приведите структурную формулу **A**, если известно, что это плоская молекула, имеющая ось симметрии третьего порядка (то есть при повороте на 120° молекула совпадает сама с собой).
- ?3. На рисунке приведена структура одного слоя C_3N_4 с выделенной элементарной ячейкой, повторением и параллельным переносом которой получается весь слой. Определите, какие шарики на рисунке соответствуют



углероду, а какие – азоту (большие белые или маленькие серые).

- ?4. Материал из каких наночастиц будет иметь большую удельную поверхность – из сферических с диаметром 350 нм или из кубических с ребром 750 нм? Ответ подтвердите расчетом отношения удельных поверхностей $S_{\text{сфер}} : S_{\text{куб}}$, считая, что их плотности одинаковы. Для справки: площадь поверхности сферы радиусом r равна $4\pi r^2$, объем – $(4/3) \cdot \pi r^3$.

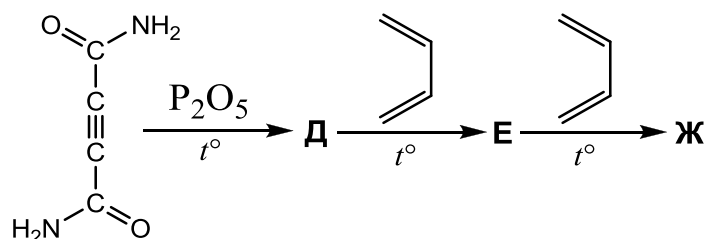
Другое соединение углерода с азотом **Б**, относящееся к классу псевдогалогенов, получается при взаимодействии раствора медного купороса с солью **В**. Газ **Б** при взаимодействии с гидроксидом натрия образует смесь солей **В** и **Г**. **В** превращается в **Г** под действием гипохлорита натрия.

?5. Приведите формулы **Б**, **В**, **Г**. Нарисуйте структурные формулы **Б**, анионов солей **В** и **Г**.

?6. Напишите уравнения трех описанных реакций.

Наконец, еще одно соединение **Д** углерода с азотом получается в одну стадию из диамида ацетилендикарбоновой кислоты. **Д** проявляет себя активным диенофилом в реакции Дильса-Альдера*, что можно использовать для получения соединений, аналогичных по структуре **Ж**.

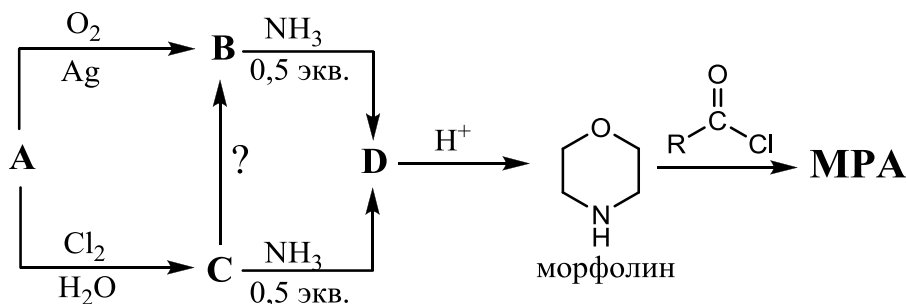
При полном окислении **Д** кислородом образуется 524 мл CO_2 (н.у.) и 131 мл азота (н.у.).



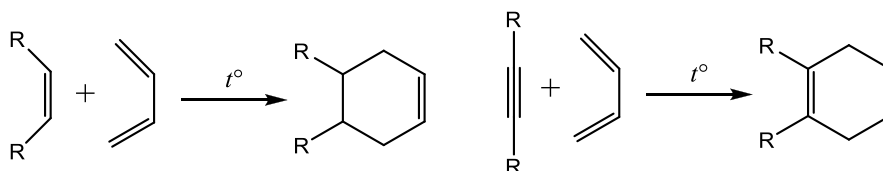
?7. Приведите структурные формулы **Д**, **Е** и **Ж**.

III. Гетероциклы (20 баллов)

Морфолин – одно из часто используемых в органическом синтезе гетероциклических соединений. Он является прекурсором в синтезе **МРА** – компонента перцовых баллончиков, обладающего сильным раздражающим действием на глаза и органы дыхания. На схеме ниже показан синтез **МРА** из алкена **А**.

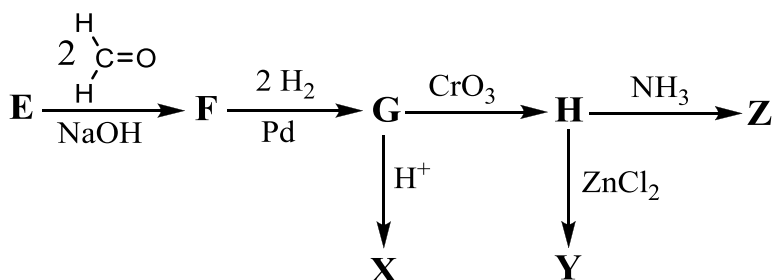


* Дополнительная информация: реакция Дильса-Альдера – реакция алкенов или алкинов с диенами. В нее вступают преимущественно электроноизбыточные диены и электрононедостаточные алкены и алкины. Общая схема:



- ?1. Напишите структурные формулы веществ **A–D** и **МРА**, не расшифровывая радикал **R**. Дополнительно известно, что 1 моль **D** образуется из 2 моль **B** или 2 моль **C**.
- ?2. Определите формулу линейного алкильного радикала **R**, если из 1,310 г морфолина при 85% выходе последней стадии получается 2,906 г **МРА**.
- ?3. Предложите способ осуществления одностадийного превращения **C** → **B**.

Простейшие гетероциклические соединения **X**, **Y** и **Z** могут быть синтезированы из углеводорода **E**, из которого в одну стадию можно получить **A**. 2,00 г соединения **F**, образующегося на первой стадии, выделяют 520,4 мл водорода (при н.у.) при взаимодействии с металлическим натрием. На схеме ниже представлен способ превращения **E** в гетероциклические соединения. Хлорид цинка на стадии **H** → **Y** выполняет роль кислоты Льюиса.



- ?4. Изобразите структурные формулы **E–H**, **X**, **Y**, **Z**. Строение **F** подтвердите расчетом.
- ?5. Как вы думаете, является ли **Z** более сильным основанием, чем морфолин? Ответ объясните.

IV. Оксиды простые и смешанные (20 баллов)

Металл **M** образует несколько оксидов, из которых MO_a – самый стабильный. Коричнево-фиолетовый оксид MO_b можно получить восстановлением оксида MO_a водородом или самим металлом **M**.

В фарфоровую лодочку поместили 8,000 г MO_a и нагрели в токе водорода несколько часов при 450 °С. Полученную смесь MO_a и MO_b взвесили (масса составила 7,320 г) нагрели до красного каления, при этом более летучий оксид MO_a испарился и осадился в охладителе, а масса полученного очищенного MO_b составила 5,434 г.

- ?1. Определите металл **M**, формулы двух оксидов MO_a и MO_b . Ответ подтвердите расчетом.
- ?2. Определите выход реакции получения оксида MO_b в описанном опыте.

В кристаллической решетке оксида MO_a нет кратных связей, а все атомы кислорода участвуют в образовании только двух связей.

- ?3. Определите координационное число металла в структуре MO_a .
- ?4. Какой координационный полиэдр могут образовывать атомы кислорода вокруг атома металла в структуре MO_a ? Выберите один вариант ответа: а) тетраэдр; б) октаэдр; в) тригональная бипирамида; г) додекаэдр.

Восстановлением MO_a можно получить много различных смешанных оксидов. Их кристаллическая решетка образуется удалением атомов кислорода из структуры MO_a , при этом вместо атомов кислорода остаются так называемые кислородные вакансии (пустоты).

- ?5. Один из полученных промежуточных оксидов имеет формулу $\text{M}_{17}\text{O}_{47}$. Сколько кислородных вакансий приходится на 1 атом металла в структуре этого оксида?

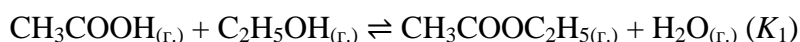
Другой смешанный оксид, M_4O_{11} , получается восстановлением MO_a мягкими восстановителями. В частности, по одной из методик используется твердофазное восстановление иодидом цинка. Этот оксид содержит два типа атомов металла – в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении атомов кислорода. При этом все атомы кислорода участвуют в связывании только двух атомов металла.

?6. Напишите уравнение реакции получения M_4O_{11} из MO_a действием иодида цинка.

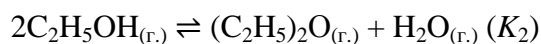
?7. Определите, сколько октаэдров приходится на 1 тетраэдр в структуре M_4O_{11} , считая, что степень окисления M не связана с координационным числом. Ответ объясните.

V. Параллельные равновесия в газах (20 баллов)

Между уксусной кислотой и этанолом в газовой фазе устанавливается знакомое каждому школьнику равновесие образования этилацетата:

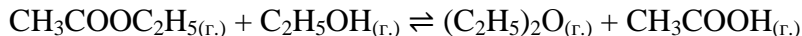


Оказалось, что в значительной степени на состав равновесной смеси влияет еще одно равновесие образования диэтилового эфира:



?1. Запишите выражения для констант равновесия K_1 и K_2 через равновесные давления компонентов смеси.

?2. При некоторой температуре константа равновесия первой реакции равна 51,0, второй – 24,7. Запишите выражение для константы равновесия следующей реакции и вычислите ее значение при этой температуре:



При температуре 373 К в пустой сосуд ввели некоторые количества газообразных этанола и уксусной кислоты. После достижения равновесия количества уксусной кислоты, этанола, этилацетата и воды в смеси составили 0,0134, 0,0305, 0,111 и 0,240 моль соответственно.

?3. Определите K_1 при температуре 373 К.

?4. Рассчитайте количество диэтилового эфира в равновесной смеси и константу равновесия K_2 . Считайте, что в системе происходит только две химические реакции.

?5. Какие количества этанола и уксусной кислоты были взяты для эксперимента?

При проведении экспериментов по определению равновесного состава смеси используют полимеры, содержащие кислотные группы, в качестве катализатора. После выдерживания смеси этанола и уксусной кислоты над этим катализатором газообразную смесь анализируют с помощью газовой хроматографии.

?6. Как влияет присутствие катализатора на а) величину константы равновесия реакции, б) константу скорости прямой реакции, в) константу скорости обратной реакции – увеличивает, уменьшает или не изменяет?

?7. В некоторых экспериментах хроматография смеси показала наличие в смеси еще одного (и только одного!) не упомянутого в задаче вещества. Что это за вещество, если оно легче воздуха? Напишите уравнение реакции его образования в этой смеси.