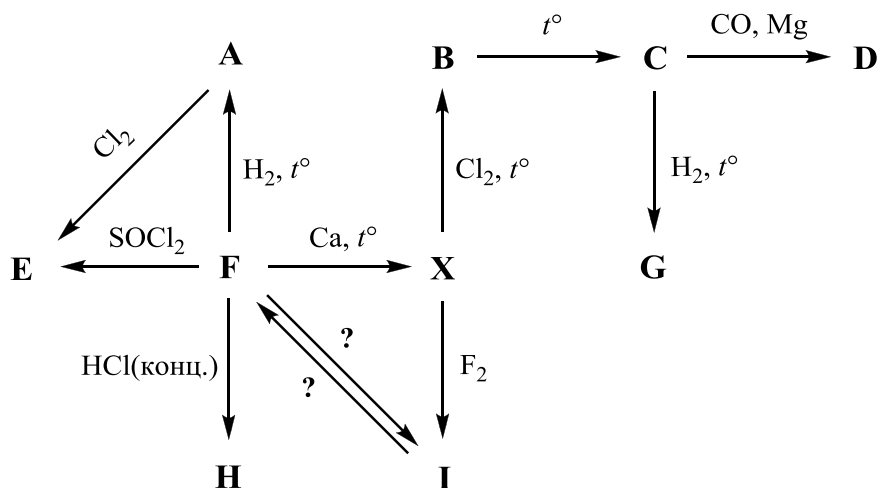


**Межрегиональная предметная олимпиада Казанского федерального университета  
по предмету «Химия» Очный тур  
2018-2019 учебный год**

**11 класс**

**I. Превращения «красивого» элемента (20 баллов)**

Ниже приведена схема превращений:



Дополнительно известно, что в состав веществ **A–I** и **X** входит один и тот же элемент, причем он имеет одинаковые степени окисления в группах веществ: 1) **A** и **C**; 2) **B** и **H**; 3) **E**, **F** и **I**. Кроме того, **D** является октаэдрическим комплексом, в котором степень окисления комплексообразователя совпадает с его степенью окисления в веществе **X**.

Вещества **B**, **C** и **G** имеют одинаковый качественный состав, а их массы, полученные по такой схеме, соотносятся как 1,58 : 1,29 : 1,00.

- ?1. Расшифруйте схему превращений – приведите формулы веществ **A–I** и **X**, а также уравнения соответствующих реакций (10 шт.).
- ?2. Два превращения на схеме отмечены знаком вопроса. Предложите по одному простому (одностадийному) способу осуществления этих превращений, подтвердив их уравнениями реакций.
- ?3. Правило Сиджвика гласит, что для 3d-металлов наиболее устойчивы комплексы, в которых вокруг центрального атома расположено 18 электронов. Подчиняется ли комплекс **D** этому правилу? Используя правило Сиджвика, приведите формулу продукта реакции **D** с натрием, а также уравнение процесса.

**II. Непростая АБВГДЕйка (20 баллов)**

При взаимодействии металла **A** с газом **B** в зависимости от температуры и давления **B** получается либо вещество **B**, либо вещество **Г**. И **B**, и **Г** при растворении в серной кислоте образуют белый осадок **D**, нерастворимый в щелочах, но растворимый в концентрированной серной кислоте без выделения газа.

Для определения состава **B** и **Г** взяли их навески массой 1,310 г и поместили в избыток разбавленного раствора серной кислоты. Масса полученных осадков **D** после отделения и просушки составила 1,994 г (в случае **B**) и 1,806 г (в случае **Г**).

Дополнительно известно, что **B** – один из компонентов воздуха.

- ?1. Определите формулы металла **А**, газа **Б**, веществ **В**, **Г**, **Д**. Состав соединений подтвердите расчетом.
- ?2. Напишите уравнения реакций взаимодействия **В** и **Г** с серной кислотой и растворения **Д** в концентрированной серной кислоте.
- ?3. Какое вещество – **В** или **Г**, – образуется при большем давлении **Б**? Ответ кратко объясните в одном-двух предложениях.

Наночастицы вещества **Г** используют в качестве сильного твердофазного окислителя. Их получают из эмульсии, содержащей гидроксид натрия и хлорид металла **А**, а также бинарное соединение, массовая доля одного из элементов в котором равна 94,12 %. Удельная поверхность (отношение площади поверхности к массе) образца **Г**, полученного по одной из методик, равна  $15,5 \text{ м}^2/\text{г}$ .

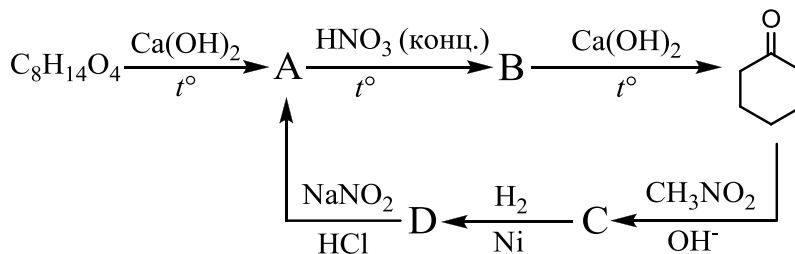
- ?4. Напишите уравнение реакции получения **Г** описанным способом.
- ?5. Определите средний радиус наночастиц в этом образце, если плотность вещества **Г** равна  $4,96 \text{ г}/\text{см}^3$ . Считайте, что удельная поверхность характеризует также и отдельно взятую наночастицу. Для справки: площадь поверхности сферы радиусом  $r$  равна  $4\pi r^2$ , объем –  $(4/3) \cdot \pi r^3$ .

Вещество **Г** используют для твердофазного синтеза некоторых веществ, содержащих металл **А**. Например, для синтеза вещества **Е**, применяющегося в постоянных магнитах, смесь тонких порошков красно-коричневого оксида **Ж** и вещества **Г** нагревают почти до  $1000^\circ\text{C}$  в мольном соотношении 6:1 (в массовом – 5,66 : 1). При этом получается вещество **Е** и газ **Б**, причем степени окисления металла, образующего оксид **Ж**, и металла **А** в ходе этой реакции не изменяются.

- ?6. Определите формулы оксида **Ж**, вещества **Е**. Напишите реакцию получения **Е** из **Ж** и **Г**. Состав соединений **Ж** и **Е** обоснуйте расчетом.

### III. Циклические кетоны (20 баллов)

В 1889 г. впервые российским химиком В.В. Марковниковым был получен циклический кетон суберон (вещество **А**). Для получения суберона Марковников нагревал дикарбоновую кислоту с брутто-формулой  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$  с гидроксидом кальция (это превращение называется реакцией Ружички). Суберон можно получить в несколько стадий из циклогексанона, а циклогексанон – из дикарбоновой кислоты **В** также по реакции Ружички.

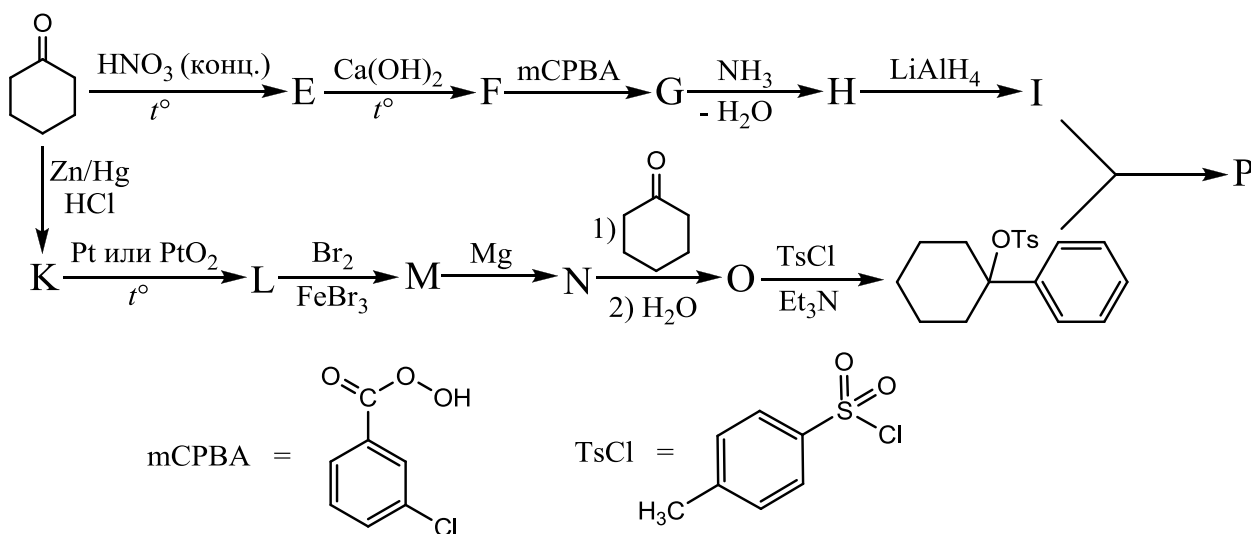


- ?1. Расшифруйте цепочку превращений, приведите структуры веществ **А**, **В**, **С**, **Д**, кислоты  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ .

Циклические кетоны используются в синтезе многих лекарственных препаратов. Например, циклогексанон использовался в синтезе фенциклидина – психоактивного вещества, которое в середине двадцатого века использовалось для внутривенного наркоза. С 1965 года, однако,

использование препарата запрещено в связи с большой токсичностью и наркотическим действием препарата.

Ниже представлен синтез фенциклидина (вещество **P**) из циклогексанона:

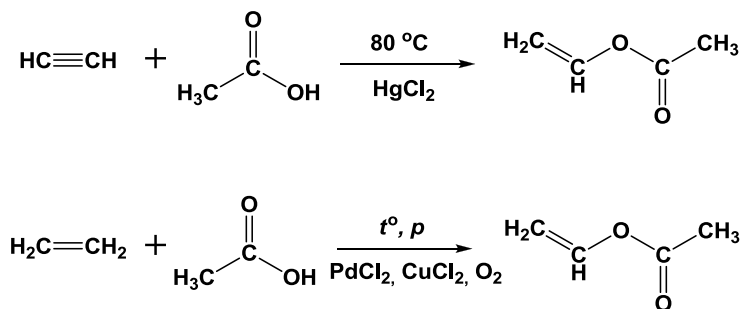


?2. Напишите структурные формулы веществ **E–P**, если известно, что **G** содержит шестичленный цикл, а **P** – три шестичленных цикла.

?3. Предложите способ получения гексан-1,6-диола из циклогексанона в две стадии. Возможно, в этом Вам помогут превращения, уже использованные в этой задаче.

#### IV. Винацетат (20 баллов)

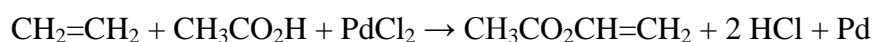
Винацетат – важный для промышленности мономер. Существуют два промышленных способа получения винацетата. Исходными соединениями служат ацетилен и этилен соответственно. В современной промышленности винацетат получают из этилена.



?1. Почему синтез из ацетилена с таким же выходом больше не применяется?

?2. Приведите продукт присоединения уксусной кислоты к этилену в кислой среде в отсутствие окислителей.

Известно, что одной из стадий в современном процессе является восстановление палладия:



?3. Приведите уравнения двух последовательных реакций, приводящих к регенерации катализатора, если палладий не окисляется кислородом воздуха.

В тонком органическом синтезе для образования сложных эфиров уксусной кислоты применяется переэтерификация спиртов с винацетатом.

?4. Приведите уравнение подобной реакции с циклопентанолом и объясните, почему выгодно использовать винацетат с физико-химической точки зрения.

Полимеризацией винилацетата получается полимер **X**, гидролиз которого – промышленный способ получения полимера **Y**.

?5. Приведите структуры звеньев **X** и **Y**.

?6. Объясните, почему **Y** нельзя получить напрямую из мономера.

По данным криоскопии образца полимера **X** его средняя молярная масса составила 19,8 кг/моль. После гидролиза молярная масса уменьшилась до 13,1 кг/моль.

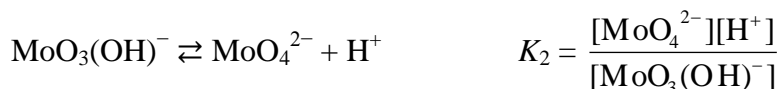
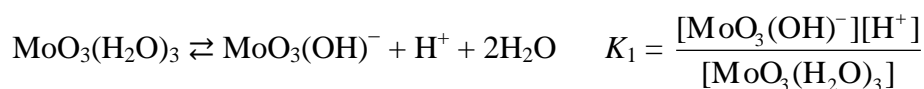
?7. Определите степень полимеризации **X** (количество мономерных звеньев в молекуле полимера).

?8. Считая, что степень полимеризации в ходе гидролиза не изменилась, определите долю гидролизованных сложноэфирных групп.

?9. Определите молярную массу полимера **Y**, если гидролиз пройдет количественно.

### V. Необычная химия молибдена (20 баллов)

Молибдаты в очень разбавленных растворах участвуют в двух кислотно-основных равновесиях.



Интересно, что за счет изменения координационного числа молибдена на первой стадии значения констант кислотности по первой и второй ступени при 25 °С почти совпадают. В дальнейших расчетах примите  $K_1 = K_2 = 2,0 \cdot 10^{-4}$  при стандартной температуре.

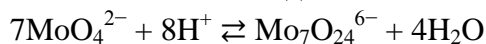
?1. В растворе суммарная концентрация всех форм молибдат-ионов равна  $3,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Определите концентрации каждой из трех форм молибдат-иона ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_3(\text{OH})^-$  и  $\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ) в этом растворе, если его pH равен 5,00.

?2. Такое соотношение между константами равновесия двух стадий диссоциации наблюдается при температуре 25°С. Определите изменение энтропии второй реакции, если известно, что энтальпия этой реакции равна  $-20$  кДж/моль.

?3. Энтальпия диссоциации по первой ступени равна 49 кДж/моль. На основании принципа Ле-Шателье, определите, как будет изменяться соотношение  $K_1/K_2$  с увеличением температуры (увеличиваться или уменьшаться). Ответ кратко объясните.

?4. Частица  $\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_3$  имеет октаэдрическое строение. Нарисуйте структурные формулы всех возможных её геометрических изомеров, считая, что октаэдр правильный.

В более концентрированных растворах преобладающим равновесием, в котором участвует молибдат-ион, становится образование гептамолибдат-иона.



Раствор молибдата натрия концентрацией 0,0010 М довели до pH = 4,88. При этом примерно половина молибдат-ионов превратилась в гептамолибдат.

?5. Запишите выражение для константы равновесия образования гептамолибдат-иона. При этом не забывайте, что концентрация воды в это выражение не входит.

?6. Оцените значение константы равновесия. Влиянием других равновесий пренебрегите.

#### Полезная информация:

$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$  – связь pH с концентрацией ионов водорода.

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -RT \cdot \ln K_p$  – связь константы равновесия с энтальпией  $\Delta H^\circ$ , энтропией реакции  $\Delta S^\circ$  и температурой.