

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 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 X_2 , соответствующего элементу X) (*реакция 1*). При этом из 0,131 г X_2 при реакции с избытком фтора можно получить максимально 0,268 г XF_n . Полученный таким образом XF_n обычно содержит незначительные примеси вещества A , состоящего из трех элементов, которое появляется из-за присутствия следов воды в реакционной смеси (*реакция 2*).

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

?1. Определите элемент X , формулы XF_n , A , B и C , если дополнительно известно, что в молекуле A содержится 7 атомов. Элемент X , состав XF_n и C подтвердите расчетом.

?2. Приведите уравнения реакций 1 – 3.

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

По химическим свойствам XF_n – сильный окислитель и фторирующий агент, что можно проиллюстрировать его реакциями с CO_2 (*реакция 4*) и SiO_2 (*реакция 5*).

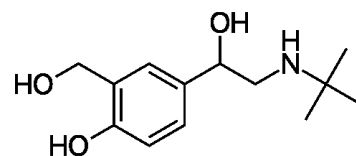
При сгорании 280 мл углекислого газа в 160 мл XF_n образуются простое вещество X_2 и газообразная смесь одинаковых количеств газов **D** и **E**, имеющая плотность по водороду 30. При охлаждении этой смеси до $-150\text{ }^\circ\text{C}$ плотность по водороду уменьшается до 16 из-за конденсации **E**.

С диоксидом кремния XF_n реагирует с образованием соединения **A** и газа **G**, который полностью поглощается раствором едкого натра (*реакция 6*), 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*.

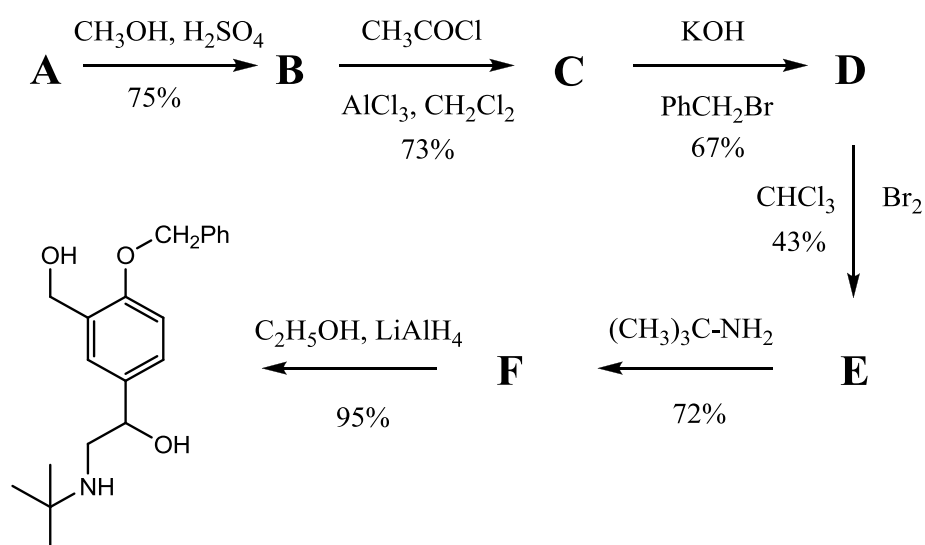
?5. Какую геометрическую форму имеют молекулы XF_n ? В ответе приведите название геометрической фигуры.



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 **A**? Напишите схему реакции получения и традиционное название лекарственного средства.



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

Соли **A** и **B**, имеющие одинаковый качественный состав, используются в качестве ракетного топлива. Соль **A** получается при реакции нитрата аммония с органическим основанием **B** (константа основности $K_b = 0,032$). **B** 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), %
A	9,84	45,90	39,34
B	6,56	38,25	52,46
В	20,34	71,19	0
Д	7,95	27,81	63,58

1. Определите формулы соединений **A** – **Д**. Напишите реакции получения **A** и **B**.

2. Нарисуйте структурные формулы плоского аниона соли **B** и плоского катиона соли **A**.

3. Имеется раствор **B** с концентрацией c_1 и раствор **Д** с концентрацией c_2 , причем степень диссоциации **B** 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 **A** и **B**, если известно, что в обоих случаях образуется по два простых вещества и одно или два сложных, причем в случае разложения **B** одно из веществ – твердое.

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

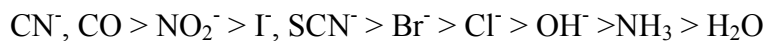
5. Напишите уравнение этой реакции с целыми коэффициентами и рассчитайте ее теплоту.

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 см³ стехиометрической смеси **A** и **B**. Плотности **A** и **B** равны 1,44 г/см³ и 1,86 г/см³.

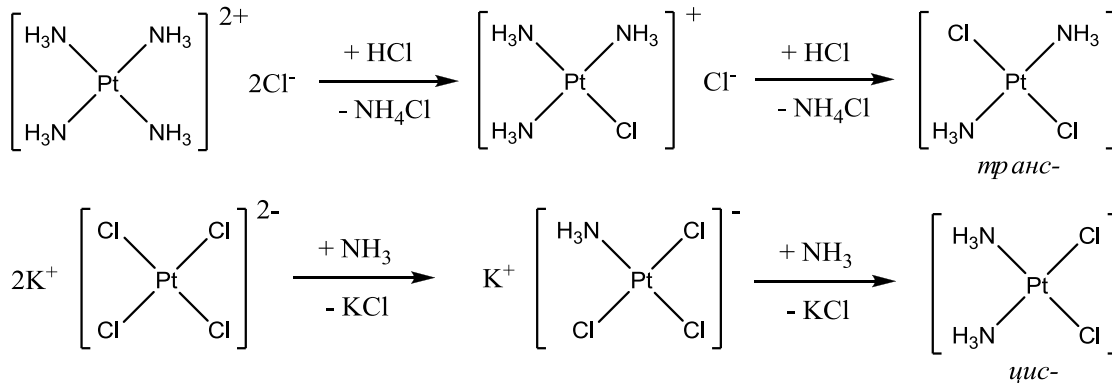


V. Задача про трансвлияние (20 баллов)

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):



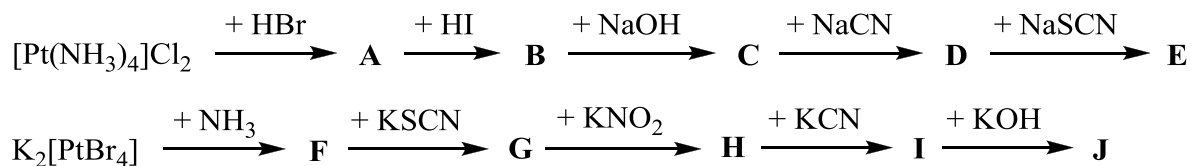
Эффект *трансвлияния* можно проиллюстрировать на примере синтеза *транс*- и *цис*-изомеров дихлордиамминплатины:



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.

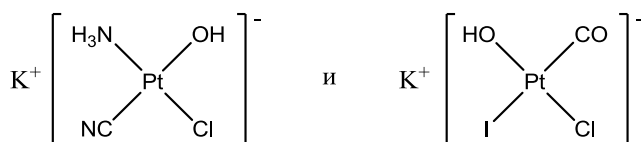
?1. Приведите структуры всех изомеров бромхлороакваамминплатины – $[\text{PtBrCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)]$.

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.