

**Межрегиональная предметная олимпиада Казанского федерального университета
по предмету «Химия»
Очный тур (решения и разбалловка)
2017-2018 учебный год**

11 класс

I. Задача про коэффициенты реакций (решение и разбалловка)

Уравнения реакций с продуктами и коэффициентами:

- $5\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HMnO}_4 + 12\text{H}_2\text{SO}_4$
- $\text{O}_3 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2\downarrow + \text{O}_2\uparrow + 2\text{HNO}_3$
- $\text{PH}_3 + 8\text{HNO}_3(\text{конц., гор.}) \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 8\text{NO}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{Ag} + 4\text{KCN}(\text{конц.}) + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + 2\text{KOH}$
- $\text{WC} + 10\text{HNO}_3(\text{конц.}) \rightarrow \text{WO}_3 + \text{CO}_2\uparrow + 10\text{NO}_2\uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$
- $5\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 + 16\text{KMnO}_4 + 24\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + 5\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3 + 5\text{CO}_2\uparrow + 16\text{MnSO}_4 + 8\text{K}_2\text{SO}_4 + 29\text{H}_2\text{O}$
- $3\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CHO} + 4\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 16\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{HOOCCH}_2\text{COCH}_3 + 3\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{COOH} + 4\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 16\text{H}_2\text{O}$
- $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO} + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOH} + 4\text{NO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OOCCH}_3 + 8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{абс.}) + 8\text{Na} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH} + \text{HOCH}_2\text{CH}_3 + 8\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$
- $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_2\text{CHO} + 7\text{Zn} + 14\text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + 7\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

Разбалловка:

За уравнения реакций – 20 баллов (2 балла за каждое уравнение с правильными коэффициентами; если указаны правильные продукты реакции, но коэффициенты расставлены неправильно, или если указаны неправильные продукты реакции (при условии, что это реально существующие вещества), но стехиометрические коэффициенты верны – по 1 баллу за уравнение).

ИТОГО: 20 баллов

II. Задача про непростой газ (решение и разбалловка)

1. Поскольку из 0,131 г X_2 получается 0,268 г XF_n , то можно определить массовую долю X в XF_n и выразить ее через n и $M(\text{X})$:

$$w(\text{X}) = \frac{0,131}{0,268} = 0,4888 = \frac{M(\text{X})}{19n + M(\text{X})}$$

Из этого уравнения получаем $M(\text{X}) = 18,17n$. Поскольку в задаче сказано, что XF_n – единственный фторид в подобной степени окисления, то стоит перебирать лишь высокие степени окисления: +6, +7 и, возможно, +8:

n	$M(\text{X})$, г/моль
6	109 (Ag^{+6} ?)
7	127 (I^{+7})
8	145 (Pm^{+8} ?)

Таким образом, только при $n = 7$ получаем разумный результат. Значит, **X – это I, XF_n – это IF_7** . При контакте с водой фторид йода может гидролизироваться либо до оксофторидов $\text{IO}_m\text{F}_{7-2m}$, либо до йодных кислот HIO_4 и H_5IO_6 . Наличие последних в газообразном продукте

маловероятно. Из всех оксофторидов, удовлетворяющих формуле $\text{IO}_n\text{F}_{7-2n}$, только IOF_5 содержит 7 атомов в молекуле. Значит, **A** - IOF_5 .

Рассмотрим далее реакцию йодида **B** с фтором, в ходе которой получается фторид **C** и IF_7 . Если формулу **B** записать как MI_a , а формулу **C** в виде MF_b , то реакцию можно представить в общем виде:

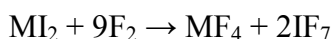
$$\text{MI}_a + \frac{7a+b}{2} \text{F}_2 \rightarrow \text{MF}_b + a \text{IF}_7$$

$$n(\text{MI}_a) = 0,025 \text{ моль}, \quad n(\text{F}_2) = \frac{pV}{RT} = 0,225 \text{ моль} = 0,025 \cdot \frac{7a+b}{2}$$

$$\frac{7a+b}{2} = 9$$

$$7a+b = 18$$

Полученное соотношение однозначно задает a и b : исходя из того, что они оба натуральные, существует лишь два варианта пар a, b : $a = 1, b = 11$ и $a = 2, b = 4$. Первый вариант не имеет химического смысла (хотя фторид йода +7 в этой задаче и загадан, фторидов в степени окисления +11 не существует). Тогда фторид **C** и йодид **B** имеют формулы MF_4 и MI_2 , соответственно. А реакция с коэффициентами имеет вид:

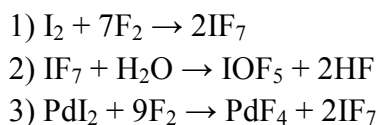


Тогда, с учетом коэффициентов и соотношения масс фторида **M** и фторида йода, можно записать следующее соотношение.

$$\frac{m(\text{C})}{m(\text{IF}_7)} = \frac{1}{2,85} = \frac{1 \cdot (M + 4 \cdot 19)}{2 \cdot (127 + 7 \cdot 19)}$$

Решением полученного уравнения является $M = 106,46$ г/моль, что очень близко к молярной массе палладия. Значит, **B** – это PdI_2 , **C** – PdF_4 .

2. Уравнения *реакций 1 – 3*.



3. Определим молярную массу газа **D**, оставшегося после конденсации **E**:

$$M = D_{\text{H}_2} \cdot 2 = 32 \text{ г/моль.}$$

Поскольку **D** является продуктом окисления CO_2 , то **D** – это кислород, O_2 .

Смесь кислорода с **E** в соотношении 1 : 1 имеет молярную массу $2 \cdot 30 = 60$ г/моль. Значит, среднее арифметическое их молярных масс составляет 60 г/моль.

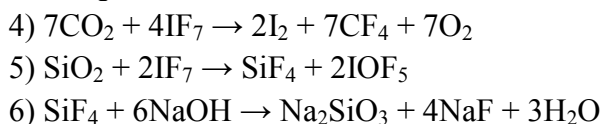
$$\frac{32 + M(\text{E})}{2} = 60$$

$$M(\text{E}) = 88 \text{ г/моль}$$

Такой молярной массой обладает фторид углерода CF_4 , который и должен получаться при фторировании соединений углерода. Итак, **E** – это CF_4 .

При фторировании диоксида кремния также должен получаться фторид кремния SiF_4 , на щелочной гидролиз 1 моль которого действительно требуется 6 моль NaOH (см. *реакцию 6*). Значит, **G** – это SiF_4 .

4. Уравнения *реакций 4 – 6*.



5. Молекула IF_7 имеет форму пентагональной бипирамиды, что вытекает из модели Гиллеспи взаимного отталкивания электронных пар.

Разбалловка:

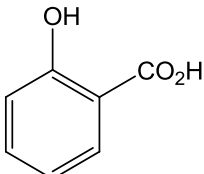
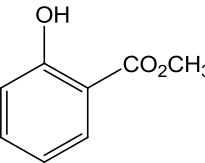
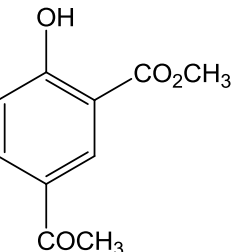
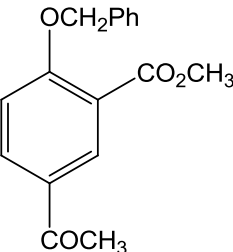
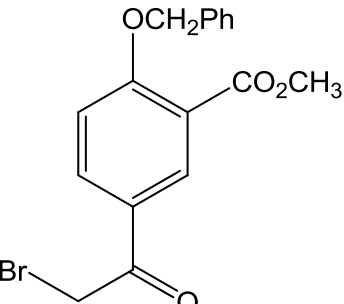
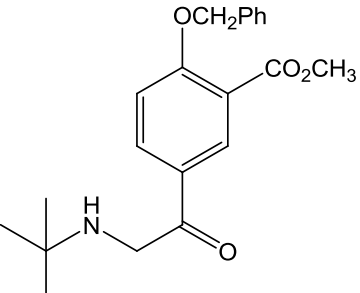
1. Ответ на первый вопрос – 8 баллов (формулы **X**, XF_n , **A**, **B**, **C** – по 1 баллу, расчет **X**, XF_n , **C** – по 1 баллу).
2. Уравнения **реакций 1 – 3** – 3 балла (по 1 баллу за уравнение).
3. Ответ на третий вопрос – 5 баллов (формулы **D**, **E**, **G** – по 1 баллу, расчет **D**, **E** – по 1 баллу).
4. Уравнения **реакций 4 – 6** – 3 балла (по 1 баллу за уравнение).
5. Геометрия молекулы IF_7 – 1 балл.

ИТОГО:

20 баллов

III. Задача про допинг (решение и разбалловка)

1. Структурные формулы веществ **A – F**:

<p>A</p> 	<p>B</p> 
<p>C</p> 	<p>D</p> 
<p>E</p> 	<p>F</p> 

2. Масса препарата для употребления в течение недели:

$$m(\text{сальбутамола}) = 1.6 \times 7 = 11.2 \text{ мг}$$

$n(\text{сальбутамола}) = m(\text{сальбутамола}) / M(\text{сальбутамола}) = 11,2 \text{ мг} / 239,1 \text{ г/моль} = 0.046 \text{ ммоль}$ – количество препарата, разрешенное для приема в течение недели.

Суммарный выход цепочки превращений составляет:

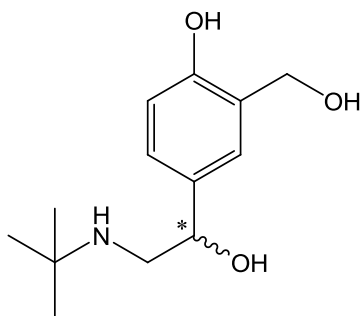
$$\eta(\text{цепочки}) = \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \eta_3 \cdot \eta_4 \cdot \eta_5 \cdot \eta_6 \cdot \eta_7 = 0.75 \cdot 0.73 \cdot 0.67 \cdot 0.43 \cdot 0.72 \cdot 0.95 \cdot 1 = 0.108$$

Тогда количество салициловой кислоты равно: $n = \frac{n(\text{сальбутамола})}{\eta(\text{цепочки})} = \frac{0.046}{0.108} = 0.426 \text{ ммоль}$.

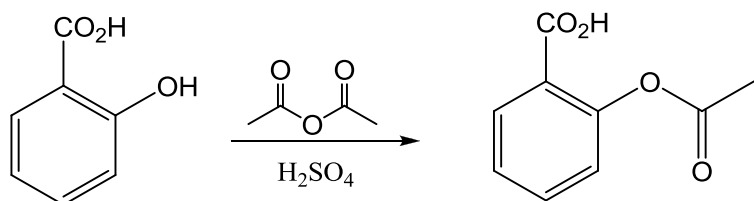
Масса салициловой кислоты, необходимая для синтеза:

$$m = M \times n = 0.426 \text{ ммоль} \times 138.1 \text{ г/моль} = 58.82 \text{ мг}$$

3. Ассиметрический атом углерода (отмечен звездочкой) имеет четыре разных заместителя:



4. Лекарственное средство называется аспирин. Можно получить ацилированием салициловой кислоты:



Разбалловка:

1. Структуры веществ *A–F* – 12 баллов (по 2 балла за структуру).
2. Ответ на второй вопрос – 3 балла (1 балл за расчет суммарного выхода, 2 балла за расчет массы салициловой кислоты).
3. Указание асимметрического атома углерода – 2 балла.
4. Ответ на четвертый вопрос – 3 балла (1 балл за название, 1 балл за структуру, 1 балл за реакцию получения (в качестве реагента возможно использование уксусной кислоты)).

ИТОГО:

20 баллов

IV. Задача про ракетное топливо на солях (решение и разбалловка)

1. Суммы массовых долей элементов в соединении несколько меньше 100%. Значит, в соединениях содержится еще один легкий элемент – скорее всего, водород. Его массовые доли в **A**, **Б**, **В**, **Д** равны:

$$\text{A: } w(\text{H}) = 100 - 9,84 - 45,90 - 39,34 = 4,92\%$$

$$\text{Б: } w(\text{H}) = 100 - 6,56 - 38,25 - 52,46 = 2,73\%$$

$$\text{В: } w(\text{H}) = 100 - 20,34 - 71,19 - 0 = 8,47\%$$

$$\text{Д: } w(\text{H}) = 100 - 7,95 - 27,81 - 63,58 = 0,66\%$$

Определим эмпирические формулы **A**, **Б**, **В**, **Д**.

$$\text{A: } \text{C: H: N: O} = \frac{w(\text{C})}{12} : \frac{w(\text{H})}{1} : \frac{w(\text{N})}{14} : \frac{w(\text{O})}{16} = 1: 6: 4: 3$$

$$\text{Б: } \text{C: H: N: O} = \frac{w(\text{C})}{12} : \frac{w(\text{H})}{1} : \frac{w(\text{N})}{14} : \frac{w(\text{O})}{16} = 1: 5: 5: 6$$

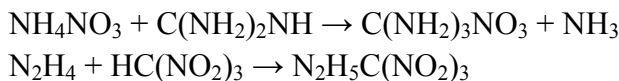
$$\text{В: } \text{C: H: N: O} = \frac{w(\text{C})}{12} : \frac{w(\text{H})}{1} : \frac{w(\text{N})}{14} : \frac{w(\text{O})}{16} = 1: 5: 3: 0$$

$$\text{Д: } \text{C: H: N: O} = \frac{w(\text{C})}{12} : \frac{w(\text{H})}{1} : \frac{w(\text{N})}{14} : \frac{w(\text{O})}{16} = 1: 1: 3: 6$$

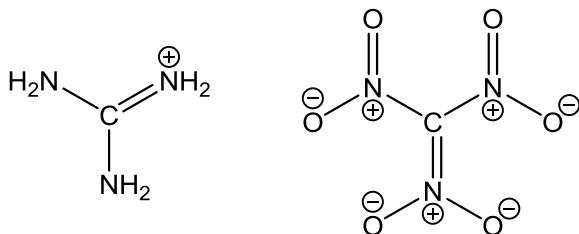
Имеем эмпирические формулы **A** ($\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}_3$), **Б** ($\text{CH}_5\text{N}_5\text{O}_6$), **В** (CH_5N_3), **Д** (CHN_3O_6). Формулы **A** и **В** отличаются на формулу азотной кислоты (HNO_3), значит, **A** – нитрат органического основания **В**. Тогда **В** – гуанидин $\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{NH}$, **A** – нитрат гуанидиния $\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{NO}_3$.

Формулы **Б** и **Д** отличаются на фрагмент N_2H_4 , что соответствует тому, что **Г** – гидразин, N_2H_4 , **Б** – тринитроформат гидразония $N_2H_5C(NO_2)_3$, **Д** – тринитрометан $HC(NO_2)_3$. Названия от участников не требуются.

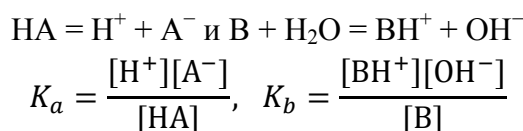
Уравнения реакций получения **А** и **Б**:



2. Структурные формулы катиона соли **А** и аниона соли **Б**:



3. Запишем выражения для K_b и K_a . В данном случае безразлична природа основания и кислоты, поэтому будем рассматривать равновесия в общем виде:



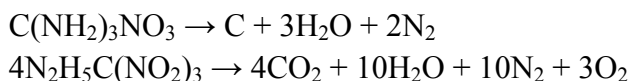
Степень диссоциации α одинакова для обоих растворов.

$$K_a = \frac{\alpha c_2 \alpha c_2}{(1 - \alpha)c_2} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c_2, \quad K_b = \frac{\alpha c_1 \alpha c_1}{(1 - \alpha)c_1} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c_1$$

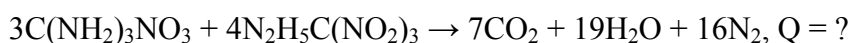
Поделим полученные выражения друг на друга и получим искомое соотношение:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{K_b}{K_a} = \frac{0,032}{0,676} = 0,047$$

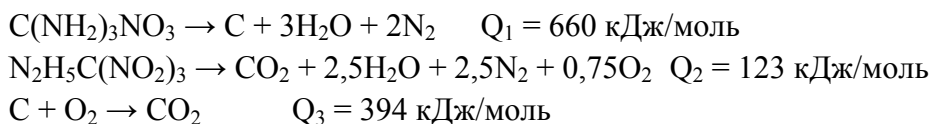
4. Уравнения реакций разложения **А** и **Б**:



5. Уравнение реакции совместного разложения **А** и **Б**:



Известны теплоты следующих реакций:



Реакция разложения смеси **А** и **Б** получается сложением трёх первых реакций, четырёх вторых реакций и четырёх третьих реакций. То есть, по закону Гесса:

$$Q = 3Q_1 + 4Q_2 + 4Q_3 = 4048 \text{ кДж/моль}$$

6. Рассчитанная теплота Q выделяется из смеси 3 моль **А** и 4 моль **Б**. Найдём массу и объём такой смеси.

$$m = 3M(A) + 4M(B) = 1098 \text{ г}$$

$$V = \frac{3M(A)}{\rho(A)} + \frac{4M(B)}{\rho(B)} = 647,7 \text{ см}^3$$

Теплота пропорциональная как массе, так и объему смеси. Значит, теплоты на единицу массы (1 г) и объема (1 см³) составят:

$$Q_m = \frac{Q}{m} = \frac{4048}{1098} = 3,69 \text{ кДж}$$

$$Q_v = \frac{Q}{V} = \frac{4048}{647,7} = 6,25 \text{ кДж}$$

Разбалловка:

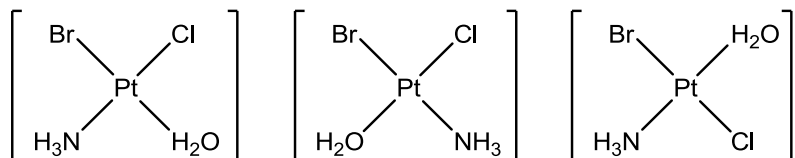
1. Ответ на первый вопрос – 6 баллов (по 1 баллу за формулы **А**, **Б**, **В**, **Г**, **Д**, если формулы не подтверждены расчетами – по 0,5 балла за формулу; по 0,5 балла за реакции получения **А** и **Б**).
2. Структурные формулы аниона соли **Б** и катиона соли **А** – 3 балла (по 1,5 балла за структуру).
3. Соотношение концентраций – 2 балла.
4. Реакции разложения **А** и **Б** – 3 балла (по 1,5 балла за уравнение).
5. Ответ на пятый вопрос – 3 балла (1,5 балла за реакцию разложения смеси **А** и **Б**; 1,5 балла за расчет теплоты реакции, если ход расчета правильный, но содержит арифметическую ошибку – 1 балл).
6. Ответ на последний вопрос – 3 балла (по 1,5 балла за расчет теплоты на единицу объема и единицу массы смеси, если расчет проведен верно для неверного значения Q , найденного в п. 5, все равно по 1,5 балла).

ИТОГО:

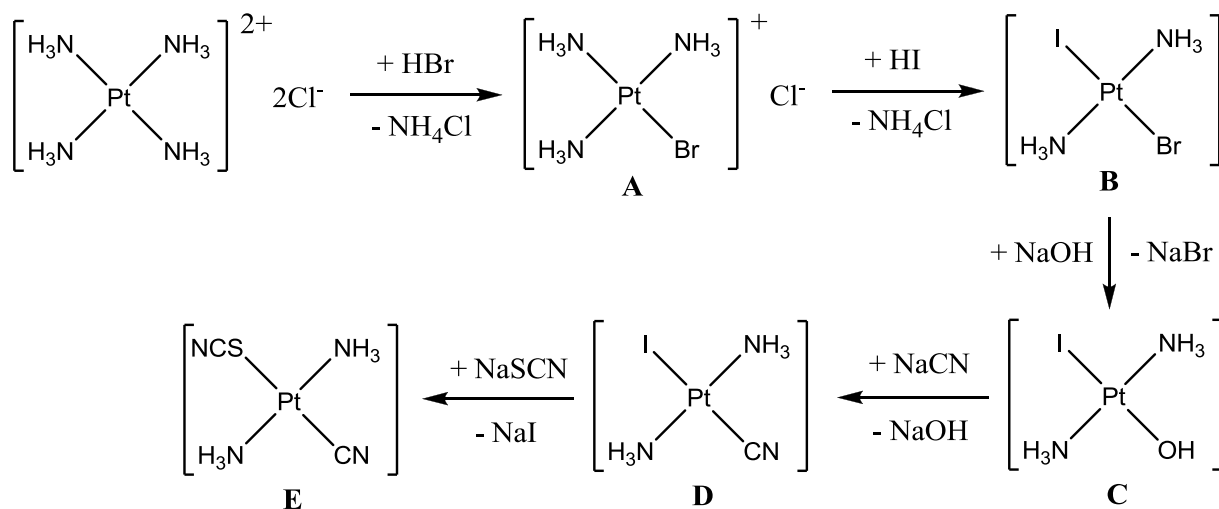
20 баллов

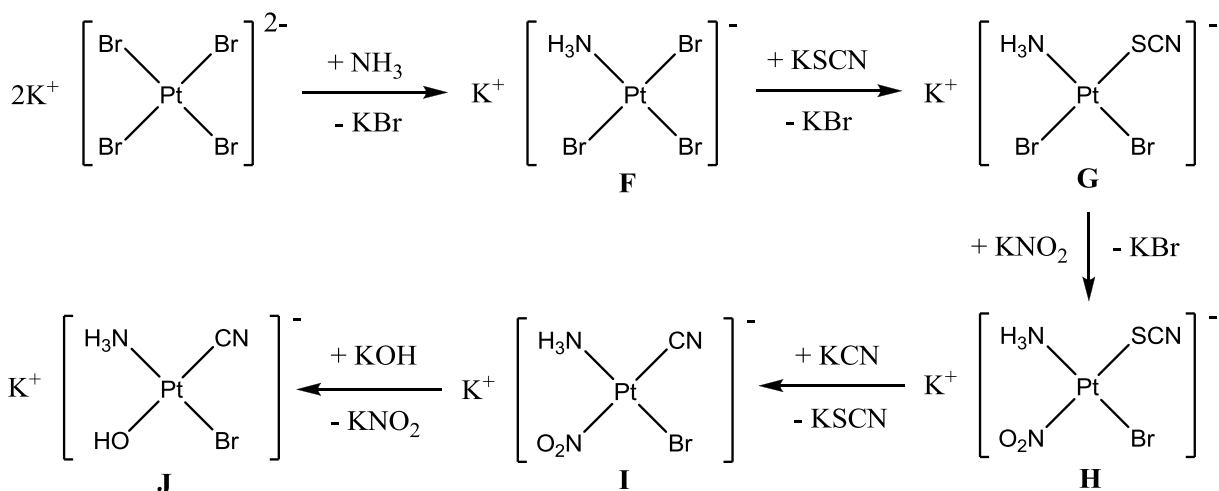
V. Задача про трансвлияние (решение и разбалловка)

1. Бромохлороакваамминплатина, $[\text{PtBrCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)]$, имеет три плоскоквадратных изомера:

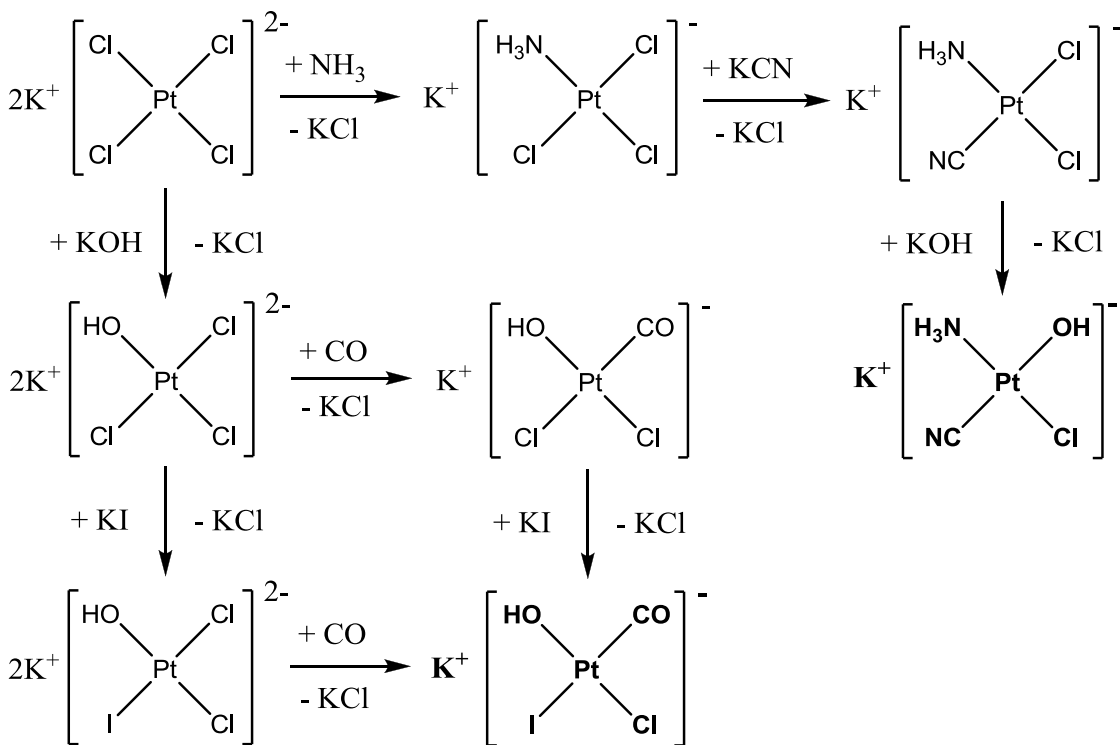


2. Цепочки превращений со структурами комплексов:





3. Для синтеза обоих комплексов следует взять в качестве исходного соединения тетрахлоороплатинат(II) калия (исходя из хлорида тетраамминплатины(II) получить требуемые соединения невозможно). Замещения лигандов следует проводить в следующем порядке:



На первой стадии синтеза производится замещение на лиганд, который является более слабым *транс*-агентом, чем хлорид-ион. На следующей стадии произойдет замещение одного из *транс*-расположенных ионов хлора и здесь следует использовать лиганд с большим *транс*-эффектом, чем хлорид, чтобы последний лиганд (третья стадия замещения) вошел в *транс*-положение относительно введенного на второй стадии синтеза.

Разбалловка:

1. Структуры изомеров – 3 балла (по 1 баллу за изомер).
2. Структуры соединений A-J – 10 баллов (по 1 баллу за соединение).
3. Схемы синтеза комплексов – 7 баллов (по 1 баллу за стадию, кроме стадии получения карбонила, за нее – 2 балла; для синтеза второго соединения возможны 2 схемы, засчитывается любая правильная).

ИТОГО:

20 баллов