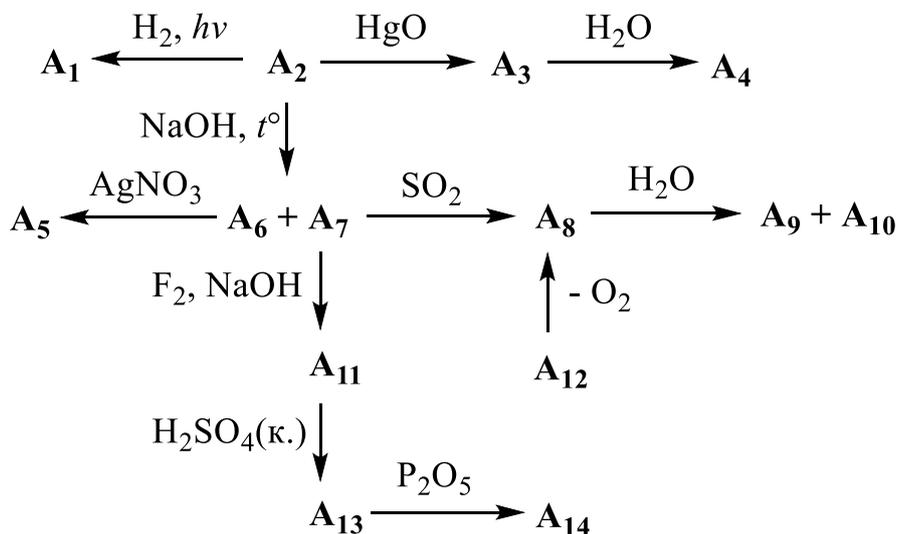


**Межрегиональная предметная олимпиада
Казанского федерального университета
по предмету «Химия»
2022-2023 учебный год**

11 класс

Задача 1. Цепочка превращений

Ниже приведена схема превращений элемента X:



?1. Определите формулы веществ A_1 - A_{14} , если дополнительно известно, что A_2 – простое вещество желто-зеленого цвета, а вещество A_{10} содержит больше кислорода, чем A_9 .

?2. Изобразите структурные формулы молекул A_{10} , A_{13} и A_{14} .

Элемент, соответствующий A_2 , образует оксиды не во всех характерных для него степенях окисления. Так, например, при термическом разложении соли A_{15} образуется твердый остаток и газовая смесь с плотностью при 1,04 атм и 400°C 0,812 г/л, а при термическом разложении соли A_{16} – другой твердый остаток и газовая смесь такого же качественного состава с плотностью 0,896 г/л при тех же условиях.

3. Определите мольный состав (в %) обеих газовых смесей и формулы солей A_{15} и A_{16} , если потери массы твердой фазы при их прокаливании составляют 78,92% и 43,68%, соответственно.

4. Какие оксиды элемента, соответствующего A_2 , не существуют, исходя из результатов двух данных экспериментов?

Задача 2. Фиксация азота

Азот является достаточно малореакционной молекулой, что позволяет использовать его для создания инертной атмосферы. Инертные условия применяются как в некоторых промышленных процессах, так и в лабораторной практике. Широкое использование находят различные азотсодержащие вещества, поэтому важное значение приобретает и фиксация азота. При комнатной температуре азот реагирует только с литием, а при нагревании его реакционная способность возрастает. При повышенной температуре этот газ способен вступать в реакции с твердыми веществами, например, с карбидом кальция. В условиях электрического разряда азот может взаимодействовать с кислородом и фтором. В современной промышленности наибольшее значение в фиксации азота имеет процесс Боша-Габера.

1. Приведите уравнения упомянутых реакций азота с литием, карбидом кальция, кислородом и фтором, а также процесса Боша-Габера. Учтите, что в зависимости от условий, азот может реагировать с карбидом кальция, давая два разных продукта, имеющих одинаковый качественный, но разный количественный состав.

В природе фиксация азота может осуществляться некоторыми организмами при обычном давлении и температуре, например, организмами рода *Rhizobium* (так называемыми «клубеньковыми» бактериями, которые содержатся в корневых наростах бобовых растений, а также в некоторых бактериях и сине-зеленых водорослях). Установлено, что в состав активного центра фермента, осуществляющего эту реакцию, входит кубический кластер, состоящий из атомов двух элементов.

2. Приведите структуру этого кластера, учитывая, что атомы одного элемента (X) связаны с атомами другого элемента (Y), а связи между атомами одного типа отсутствуют.

3. Определите состав этого кластера, если содержание одного из элементов составляет 36,47% по массе, а качественный состав соответствует минералу, имеющему очень большое промышленное значение.

После открытия фиксации азота микроорганизмами и выявления важной роли координационного центра было получено много комплексов с азотом в качестве лиганда. В некоторых азотофиксация протекает достаточно легко, например, водный раствор комплексного катиона K_1 , содержащего 34,29% азота по массе, при пропускании через него азота при комнатной температуре образует комплексный катион K_2 , где лигандом выступает молекула азота, а содержание азота составляет 45,77%.

4. Найдите состав комплексных катионов K_1 и K_2 , ответ подтвердите расчетом, если дополнительно известно, что название металла-комплексобразователя связано с Россией.

5. Приведите структуры комплексных катионов K_1 и K_2 . Учтите, что молекула азота изоэлектронна молекуле угарного газа и координируется схожим образом.

Существует ряд комплексов с азотом и триалкилфосфином (аналогом фосфина, в котором атомы водорода замещены на алкильные радикалы) в качестве лигандов, которые интересны тем, что в кислых средах координированная молекула азота способна восстанавливаться до катиона аммония (или до катиона гидразония). Например, в комплексе K_3 содержание азота, фосфора и углерода составляет 8,97%, 19,84% и 46,15% по массе соответственно.

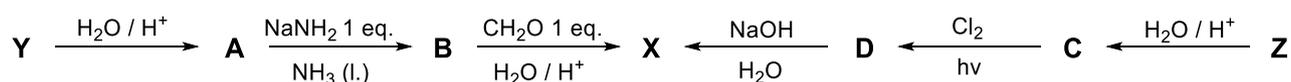
6. Определите состав комплекса K_3 , если дополнительно известно, что комплекс является октаэдрическим, а все углеводородные радикалы являются одинаковыми и не содержат циклов и кратных связей.

7. Приведите уравнения реакций образования солей аммония и гидразония в среде соляной кислоты из комплекса K_3 , учитывая, что в продукте реакции комплексобразователь находится в высшей степени окисления, а триалкилфосфиновый лиганд не претерпевает редокс-превращений.

Задача 3. Тень прошлого

Разработка и синтез нового лекарственного препарата относится к области тонкого органического синтеза и считается серьезным достижением. Одной из наиболее древних и эффективных стратегий по поиску новых лекарственных препаратов было получение синтетических аналогов природных соединений, обладающих антибактериальной активностью. Однако сейчас, когда поиск фармакологически активных соединений осуществляется при помощи компьютеров, а методы выделения биологически активных соединений из природных объектов на пике своего развития, некоторые препараты канули в прошлое. В этой задаче Вам предлагается синтезировать лекарственный препарат малеимицин, у которого похожая история.

Производные исходного соединения **X** широко применяются в органическом синтезе. Ниже представлена схема синтеза этого вещества из карбидов металлов.

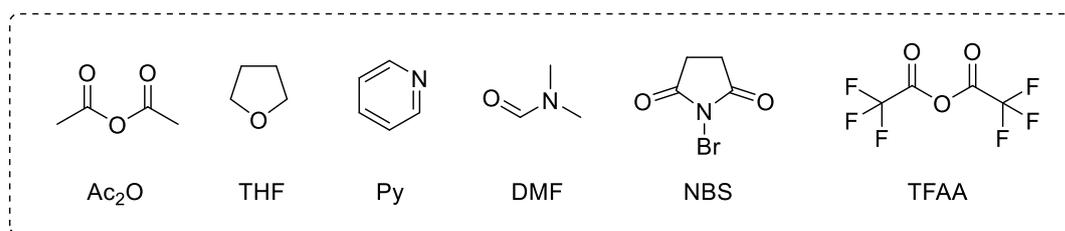
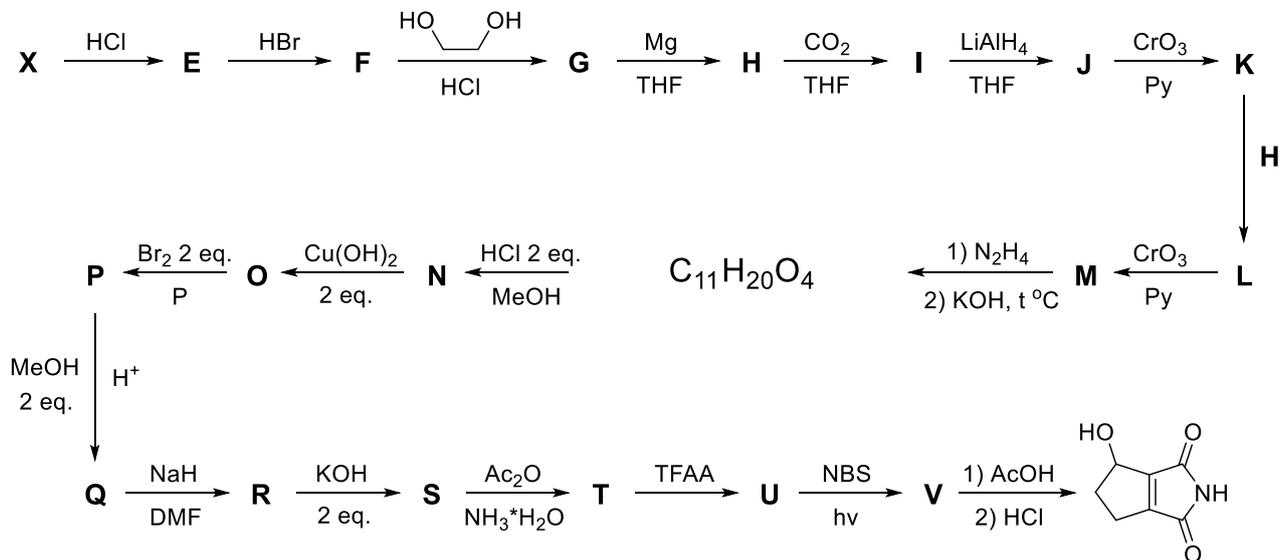


$$Y: \omega(C) = 37,50\%$$

$$X: C_3H_4O$$

$$Z: \omega(C) = 42,86\%$$

Ниже представлена схема синтеза малеимицина из вещества **X**:



1. Определите вещества **X**, **Y**, **Z**, ответы подтвердите расчетами;

2. Расшифруйте цепочку превращений: определите вещества А–V, напишите уравнения реакций.

Задача 4. Быстрее, выше, сильнее!

Скорость реакции зависит от температуры согласно уравнению Аррениуса:

$$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}},$$

где k – константа скорости реакции, A – предэкспоненциальный множитель, E_A – энергия активации реакции, $R = 8,314$ Дж/(моль·К), T – абсолютная температура.

Рассмотрим реакцию $A \rightarrow 2B$ первого порядка, для которой известна константа скорости реакции при 298 К ($k = 2,12 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) и энергия активации $E_A = 68,5$ кДж/моль.

1. Рассчитайте предэкспоненциальный множитель реакции, укажите единицы измерения.

2. На сколько градусов надо увеличить температуру, чтобы константа скорости увеличилась в 2 раза по сравнению со значением k при 298 К?

Начиная с некоторой температуры, рост k с температурой замедляется и постепенно (асимптотически) стремится к одному значению. Достичь температур, при которых это заметно, однако, обычно затруднительно.

3. К какой величине стремится k при высоких температурах для данной реакции? При какой температуре теоретически k составит 95% от этой величины?

Ниже определенной температуры k растет с температурой ускоренно, что обычно и наблюдается на практике.

4. Рассчитайте температуру, вплоть до которой для данной реакции константа скорости растет с температурой ускоренно (а выше этой температуры – замедленно).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Li, Rb, K, Cs, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Be, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Pb, (H), Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au

РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ, КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

анион катион	OH ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻	CH ₃ COO ⁻
H ⁺		P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	P
NH ₄ ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P
K ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Na ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Ag ⁺	-	P	P	H	H	H	H	H	M	H	-	H	P
Ba ²⁺	P	P	M	P	P	P	P	H	H	H	H	H	P
Ca ²⁺	M	P	H	P	P	P	M	H	M	H	H	H	P
Mg ²⁺	H	P	M	P	P	P	M	H	P	H	H	H	P
Zn ²⁺	H	P	M	P	P	P	H	H	P	H	-	H	P
Cu ²⁺	H	P	P	P	P	-	H	H	P	-	-	H	P
Co ²⁺	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	-	H	P
Hg ²⁺	-	P	-	P	M	H	H	-	P	-	-	H	P
Pb ²⁺	H	P	H	M	M	H	H	H	H	H	H	H	P
Fe ²⁺	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	H	H	P
Fe ³⁺	H	P	P	P	P	-	-	-	P	-	-	H	P
Al ³⁺	H	P	P	P	P	P	-	-	P	-	-	H	P
Cr ³⁺	H	P	P	P	P	P	-	-	P	-	-	H	P
Sn ²⁺	H	P	H	P	P	M	H	-	P	-	-	H	P
Mn ²⁺	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	H	H	P

P – растворимо **M** – малорастворимо (< 0,1 M) **H** – нерастворимо (< 10⁻⁴ M) **-** – не существует или разлагается водой

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	1 H 1.008																	2 He 4.0026	
2	3 Li 6.941	4 Be 9.0122											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180	
3	11 Na 22.990	12 Mg 24.305											13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.066	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948	
4	19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80	
5	37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc 98.906	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.91	54 Xe 131.29	
6	55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.9	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.20	83 Bi 208.98	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]	
7	87 Fr [223]	88 Ra [226]	89 Ac [227]	104 Rf [265]	105 Db [268]	106 Sg [271]	107 Bh [270]	108 Hs [277]	109 Mt [276]	110 Ds [281]	111 Rg [280]	112 Cn [285]	113 Nh [284]	114 Fl [289]	115 Mc [288]	116 Lv [293]	117 Ts [294]	118 Og [294]	
*	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm [145]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97					
**	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.029	93 Np [237]	94 Pu [242]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [262]					