

Министерство науки и высшего образования РФ
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»
Химический институт им. А.М. Бутлерова

**МЕЖРЕГИОНАЛЬНАЯ ПРЕДМЕТНАЯ ОЛИМПИАДА
КАЗАНСКОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА
ПО ПРЕДМЕТУ «ХИМИЯ»**

Очный тур

2024-2025 учебный год

Задания для 10 и 11 классов

Казань – 2025

11 класс

Задача 1. Непростые полимеры

Вещества X_1 , X_2 и X_3 – координационные полимеры, которые получают по реакции органического бескислородного вещества L с солями A (для получения X_1), B и B (для получения X_2), A и B (для получения X_3) в метаноле.

Вещество L при обычных условиях – твердое белое вещество. При сжигании 1,000 г L в кислороде образуется 1,722 л газов (при 25°C и 1 атм) и 461 мг воды. При пропускании газов в раствор КОН объём газа уменьшается в 11 раз. L состоит из плоских молекул, которые в структуре полимера способны быть линейным мостиком (в отличие от 5 других изомеров L , которые вместе с L принято объединять в группу лигандов с общим названием).

?1. Определите брутто-формулу L , приведите ваши расчеты.

?2. Изобразите структуру L и 5 его изомеров. Как называют эту группу лигандов?

?3. Какой тип межмолекулярных взаимодействий обуславливает твердое агрегатное состояние L ?

Для $X_1 - X_3$ известен массовый C, H, N, S состав:

	$w(C), \%$	$w(H), \%$	$w(N), \%$	$w(S), \%$
X_1	14,67	0,99	10,27	0
X_2	20,94	1,00	10,47	15,97
X_3	27,33	1,67	11,59	6,63

Помимо указанных элементов эти вещества содержат только металл и (некоторые) кислород. $X_1 - X_3$ не содержат молекул растворителя.

?4. Определите металл, содержащийся в этих соединениях, и формулы $X_1 - X_3$ (в виде, соответствующем их составу – с выделением содержащихся в них ионов и лигандов).

Согласно методике, в реакции получения X_1 для реакции с 100 мг L берут 424 мг A ; при получении X_2 с 100 мг L смешивают 417 мг B и 249 мг B .

?5. Определите формулы солей A , B и B .

В структуре X_3 каждый однозарядный анион – мостиковый, причем один тип анионов координируется к каждому металлу одним донорным атомом, а другой тип анионов – сразу двумя донорными атомами к каждому из двух атомов металлов, с которыми он связан. L в структуре X_3 также является мостиковым.

?6. Каково координационное число атома металла в структуре X_3 ?

Один из изомеров **L**, упомянутых выше, реагирует с метанольным раствором, содержащим две соли из трех, использовавшихся в качестве исходников при синтезе **X**₁ – **X**₃ с образованием нейтрального молекулярного комплекса **X**₄. КЧ металла в **X**₄ равно 5. Плотность **X**₄ равна 2,242 г/см³, параметры элементарной ячейки: $a = 6,543 \text{ \AA}$, $b = 13,575 \text{ \AA}$, $c = 16,172 \text{ \AA}$, $\beta = 97,56^\circ$.

7. Определите формулу **X**₄, изобразите его структурную формулу.

Задача 2. ИИ расправил плечи

У ней внутри думатель!

Химик Умар продолжал эксперименты. Кривизна собственных ручек не позволяла экспериментировать с настоящими веществами, однако стоящий в лаборатории компьютер с доступом к Отечественному Современному Сверхпроизводительному Искусственному Интеллекту (в лаборатории было принято сокращать его до ИИ) позволял Умару забавляться в теории.

Умар попросил ИИ рассказать ему о веществе **X**. ИИ выдал 7 реплик:

(1) Красное твердое бинарное вещество **X** с углем в токе хлора при нагревании даёт тяжелые пары, которые конденсируются в твердое бинарное вещество, растворимое в воде.

(2) Вещество **X** содержит 30,1% кислорода.

(3) Вещество **X** реагирует с твёрдым КОН при нагревании с образованием трёхэлементного вещества, которое в воде даёт осадок гидратированного оксида. Последний растворим в концентрированных щелочах.

(4) Раствор, полученный из бинарного вещества **X** и раствора КОН, при соответствующем pH содержит шестизарядные анионы, содержащие несколько атомов металла. Аналогичные анионы образует в растворе аналог металла, содержащегося в **X**, по группе.

(5) Вещество **X** содержит элемент 6 периода и хлор.

(6) Вещество **X** содержит 53,6% одного из элементов и имеет темную окраску.

(7) В составе **X** присутствует четвертичный аммониевый катион, содержащий две пары одинаковых алкильных радикалов. **X** получается при восстановлении метанолом трихлорида металла сложного олигомерного строения в присутствии четвертичной аммониевой соли.

Умар долго пытался оправиться от потока нахлынувших противоречий, после чего выяснил у научного руководителя, что ИИ помнит исходный запрос только три реплики подряд. То есть при составлении, например, реплики 4 ИИ ориентируется только на информацию реплик 2 и 3 и рассказывает о любом

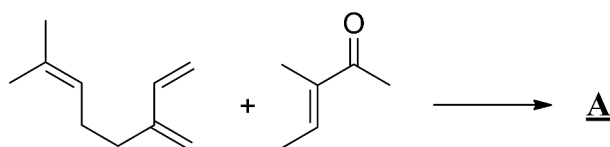
объекте, удовлетворяющем им. Так и получилось, что всего ИИ описал 5 разных веществ!

?1. Определите формулы всех неизвестных веществ, описанных в тройках подряд идущих реплик.

?2. Запишите уравнения всех описанных реакций для каждого из загаданных веществ.

Задача 3. В получении ароматов

В 1959 году Олофф в поиске соединений, идентичных компонентам природных эфирных масел, используя реакцию Дильса-Альдера, получил АмбRELЮКС (A):



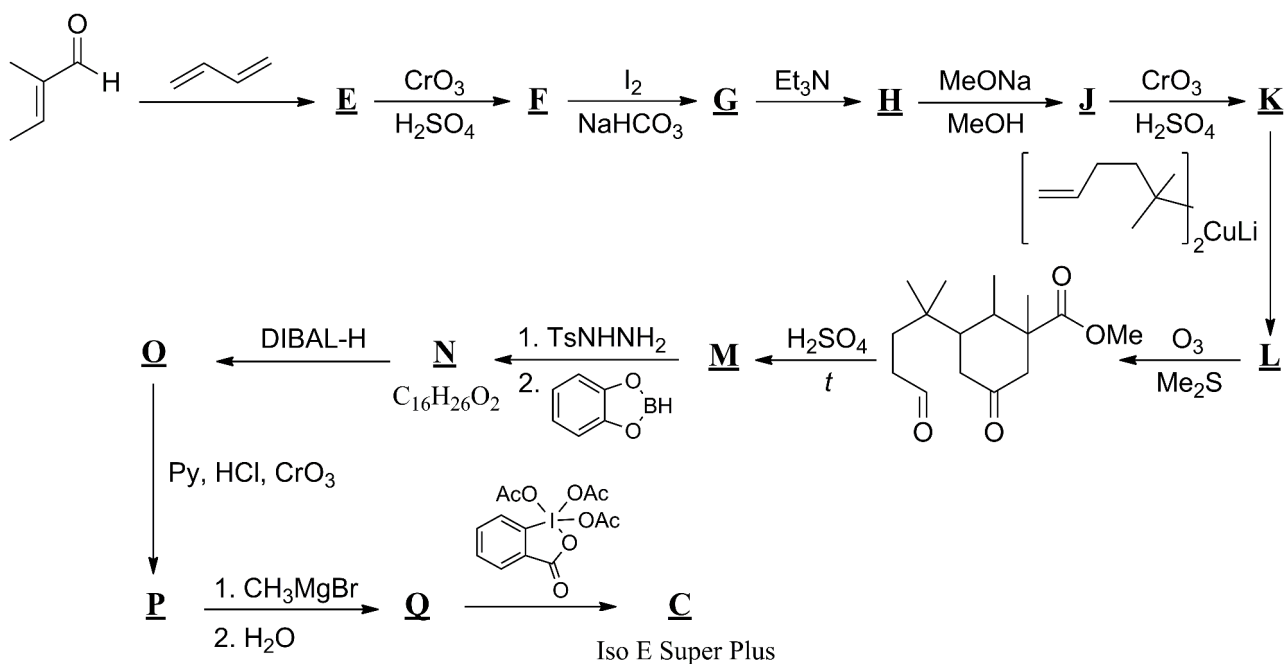
?1. Приведите структурную формулу соединения A.

16 лет спустя Холл и Сандерс установили, что при обработке A фосфорной кислотой происходит катионная циклизация, в результате которой в сопоставимых количествах образуются соединения B, C и D, известные в настоящее время как Iso E Super®, Iso E Super Plus® и Georgywood® и входящие в состав многих знаменитых ароматов. Известно, что циклизация с образованием C и D предваряется миграцией двойной связи в составе цикла, а из трёх этих соединений только C при озоноллизе даёт альдегид.

?2. Приведите структурные формулы соединений B, C и D.

?3. Соединения B, C и D содержат несколько хиральных центров. Какое число оптических изомеров имеет каждое из этих соединений?

В 2006 Хонг и Кори предложили способ стереоселективного синтеза наиболее подходящего для задач парфюмерии стереоизомера Iso E Super Plus® (C) на основе следующей последовательности превращений:



*DIBAL-H – диизобутилалюминийгидрид; Py – пиридин; Ts – *para*-CH₃C₆H₄SO₂

?4. Приведите структурные формулы соединений **E-Q**. Стереохимию указывать необязательно.

Задача 4. Плавься вещество большое и маленькое

Плавление и кристаллизация – процессы, которые нашли широчайшее применение в различных областях промышленности. Они используются в ходе очистки веществ, получения нужных форм лекарственных препаратов, формовке изделий из сплавов и полимеров, для охлаждения и обогрева. Неудивительно, что проблематике плавления и кристаллизации посвящено большое число исследований, а одна из первых характеристик, которую определяют для впервые синтезированных веществ, – температура плавления.

С точки зрения термодинамики плавление происходит, когда свободная энергия Гиббса процесса плавления становится отрицательной. Так как эта величина зависит от температуры, вещества, как правило, плавятся в единственной точке, где выполняется требуемое условие.

?1. Рассчитайте температуру плавления адамантана, если для этого вещества $\Delta_{\text{пл}}H^\circ = 10,9 \text{ кДж моль}^{-1}$ и $\Delta_{\text{пл}}S^\circ = 20,1 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Циклы плавления-кристаллизации можно использовать для аккумуляции тепла. Там, где в течение суток происходит большой перепад температур, используются ёмкости, заполненные легкоплавким веществом. В жаркий день за счёт энергии солнца оно плавится, а ночью, когда температура опускается ниже температуры плавления, кристаллизуются, выделяя тепло. Для создания подобных систем используют алканы, жирные эфиры и сахара.

Вещество	$T_{\text{пл}} / ^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{пл}}H^\circ / \text{кДж моль}^{-1}$	$\rho / \text{г см}^{-3}$
<i>n</i> -эйкозан	35,9	67,8	0,78
триглицерид миристиновой кислоты	57,0	152,2	0,86
ксилит	93,0	37,6	1,52

?2. Приведите брутто-формулы веществ, представленных в таблице, учитывая, что систематическое название миристиновой кислоты – тетрадекановая кислота, а ксилит – многоатомный спирт, получаемый восстановлением ксилозы, изомерной рибозе.

?3. Укажите, какое из представленных в таблице соединений обладает наибольшей эффективностью аккумуляции тепла в расчёте на а) единицу массы; б) единицу объёма. Приведите ваши расчёты.

?4. Температуры плавления триглицерида миристиновой кислоты и ксилита достаточно высоки. Каким образом можно снизить температуру плавления этих соединений, чтобы солнечного тепла было достаточно для перевода этих веществ в расплав?

Если охладить вещество ниже температуры плавления, оно закристаллизуется не мгновенно, так как этот процесс требует упорядочивания молекул. При этом дальнейшее понижение температуры делает процесс более выгодным с точки зрения термодинамики, но повышает вязкость системы, снижая подвижность молекул. Поэтому скорость кристаллизации имеет сложную температурную зависимость:

$$r = \text{const} \cdot e^{-\frac{E_D}{RT}} \cdot \left(1 - e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}}G^\circ}{RT}}\right),$$

где E_D – энергия активации диффузии, $\Delta_{\text{пл}}G^\circ$ – свободная энергия Гиббса плавления. По причине такой сложной зависимости для каждого вещества существует температура, при которой скорость его кристаллизации максимальна.

?5. Выразите температуру T_{max} , соответствующую максимуму скорости кристаллизации, через величины E_D , R , $\Delta_{\text{пл}}H^\circ$ и $\Delta_{\text{пл}}S^\circ$ и рассчитайте эту температуру для бензокаина ($E_D = 25,0 \text{ кДж моль}^{-1}$, R , $\Delta_{\text{пл}}H^\circ = 23,6 \text{ кДж моль}^{-1}$ и $\Delta_{\text{пл}}S^\circ = 55,0 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Если экспериментально определять скорость кристаллизации при разных температурах, а потом описывать полученные данные уравнением Аррениуса, то окажется, что определяемая таким образом энергия активации зависит от температуры.

?6. Выразите кажущуюся энергию активации через E_D , R и $\Delta_{пл}H^\circ$ и рассчитайте эту величину для бензокаина при $T = 0,6T_{пл}$ и $T = 0,95T_{пл}$.

Необходимые формулы:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

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

