

Межрегиональная предметная олимпиада Казанского федерального университета
по предмету «Химия»

2014-2015 учебный год, очный тур

9 класс



I. Задача про водородное топливо и гидриды (20 баллов).

Одним из перспективных направлений развития энергетики и двигателей является водородная энергетика. Действительно, молекулярный водород обладает достаточно высокой теплотой сгорания, не образует при горении токсичных и/или опасных для окружающей среды веществ. Вместе с тем, развитию водородной энергетики мешает ряд факторов.

?1. Назовите самый главный фактор, «тормозящий» появление автомобилей, потребляющих водородное топливо.

Для решения проблем, связанных с этим фактором, исследователи делают попытки разработать двигатели, топливом которых был бы не сам водород, а его производные – гидриды металлов. Металл М реагирует с водородом, образуя гидрид MH_n (n – натуральное число). Гидрид в количестве 1,000 грамм реагирует с водой при $25\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 99,50 кПа, в этих условиях выделяется 3,134 литра водорода.

?2. Определите металл М и запишите формулу его гидрида.

?3. Запишите уравнения получения гидрида MH_n , (если Вы не определили металл, запишите требуемое уравнение для гидрида алюминия, AlH_3).

?4. Приведите примеры еще двух возможных способов (кроме водородной энергетики) применения гидридов металлов.



II. Задача про уравнения химических реакций (20 баллов).

Запишите уравнения реакций, описывающих следующие процессы:

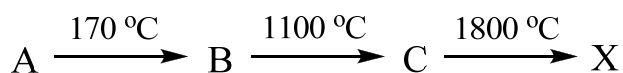
- Пероксид бария добавляют к воде.
- Смешивают подкисленные серной кислотой растворы йодида калия и йодата калия.
- Раствор фосфорной кислоты добавляют к раствору гидрокарбоната кальция.
- Смешивают растворы нитрата свинца(II) и хромата калия.
- Концентрированный раствор соляной кислоты добавляют к раствору нитрата кобальта(II).
- Твердый кальций нагревают в атмосфере азота.

- g. К жидкому хлориду фосфора(III) добавляют воду.
- h. Смешивают растворы сульфата магния и гидроксида бария.
- i. Подкисленный серной кислотой раствор перманганата калия добавляют к раствору сульфита натрия.
- j. Радий-222 (^{222}Ra) подвергается альфа-распаду.



III. Задача про «кипрский» металл (20 баллов).

Металл **X** может быть растворен в концентрированной азотной кислоте. При этом образуется соль **A**, которая содержит 33,88% металла **X**. Соль **A** при нагревании претерпевает следующие превращения:



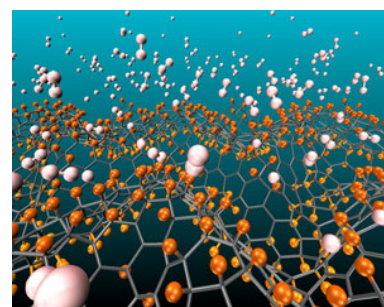
При взаимодействии раствора соли **A** с раствором гидроксида натрия выпадает осадок **D** ярко-синего цвета. Прокаливание этого осадка дает вещество **B** черного цвета. Вещество **B** может взаимодействовать с соляной кислотой. При этом образуется вещество **E**, после нагревания которого до 993 °C остается вещество **F**. Это вещество может быть вновь переведено в вещество **E** действием соляной кислоты в присутствии кислорода.

?1. Определите металл **X** и вещества **A-F**.

?2. Напишите уравнения всех упомянутых в условии задачи реакций.

Вещество **B** может быть растворено в концентрированном растворе аммиака, а также в 40%-ном растворе щелочи при нагревании.

?3. Напишите уравнения этих реакций.



IV. Задача про водородные соединения (20 баллов).

Практически все элементы ранних периодов образуют бинарные соединения с водородом, однако эти соединения существенно различаются типом связи, агрегатным состоянием и химическими свойствами.

?1. Заполните нижеприведенную таблицу, характеризующую бинарные водородные соединения элементов III периода:

Элемент	Na	Ca	Al	Si	P	S	Cl
Формула водородного соединения							
Тип связи*							
Агрегатное состояние при комнатной температуре и нормальном давлении**							
Реакция, которую приобретает водный раствор после внесения в воду водородного соединения***							

* – в ячейках помечаем соответственно «К» (ковалентная), «И» (ионная), «М» (металлическая), «В» (водородная);

** – в ячейках помечаем соответственно «Г» (газообразное), «Ж» (жидкое), «Т» (твердое);

*** – в ячейках помечаем соответственно «Н» (нейтральная), «К» (кислая), «Щ» (щелочная).

?2. Запишите уравнения реакций водородных соединений элементов III периода с кислородом.



V. Задача международной олимпиады (20 баллов).

В 1968 году в Праге состоялась Первая международная химическая олимпиада школьников, в которой тогда приняли участие школьники трех стран – Чехословакии, Венгрии и Польши. Вашему вниманию (и для вашего решения) представляется первая задача первой международной химической олимпиады (правда, слегка переработанная).

Смесь водорода и хлора, помещенная в наглухо закрытую колбу, освещали ультрафиолетом в течение длительного времени. В определенный момент смесь газов, содержащаяся в колбе, имела следующий состав (по объему) – 60% хлора, 10% водорода и 30% хлороводорода. В этот же момент содержание хлора понизилось на 20% по сравнению с содержанием хлора в исходной смеси.

?1. Определите состав исходной смеси (в процентах по объему).

?2. Какие данные из условия задачи излишни для решения?

Межрегиональная предметная олимпиада Казанского федерального университета
по предмету «Химия»

2014-2015 учебный год, очный тур

10 класс



I. Задача про водородное топливо (20 баллов).

Одним из перспективных направлений развития энергетики и двигателей является водородная энергетика. В самом деле, молекулярный водород обладает достаточно высокой тепловой сгорания, не образует при горении токсичных и/или опасных для окружающей среды веществ. Вместе с тем, развитию водородной энергетики мешает ряд факторов.

?1. Назовите самый главный фактор, «тормозящий» появление автомобилей, потребляющих водородное топливо.

Для решения проблем, связанных с этим фактором, исследователи делают попытки разработать двигатели, топливом которых был бы не сам водород, а его производные, которые называют «резервуарами водорода».

Одним из перспективных молекулярных резервуаров для водорода является полученное недавно химиками из Бостона вещество **X**, представляющее собой циклическое соединение, цепь которого образована атомами углерода, азота и еще одного элемента **Э**, расположенного в том же периоде Периодической системы, что и углерод с азотом. Вещество **X** не разлагается при нагревании до 150 °С, его молекулярная масса лежит в пределах 75-90 а.е.м., оно содержит 27,99% углерода, 32,65% азота и 25,19% элемента **Э**, причем каждый из элементов, образующих главную цепь вещества **X**, связан с двумя атомами водорода.

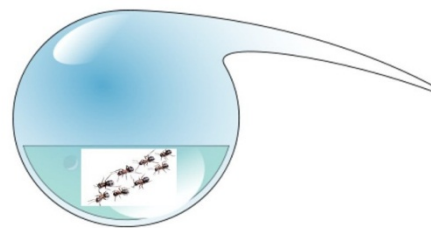
?2. Каким из элементов 2 периода элемент **Э** не может быть.

?3. Определите молекулярную формулу вещества **X**.

?4. Предложите структурную формулу вещества **X**.

Одним из показателей эффективности «аккумулятора водорода» является так называемая емкость по водороду, которая определяется как выраженное в процентах отношение массы водорода, выделяющегося при реакции 1 моля вещества-аккумулятора, к его молекулярной массе (например, если в качестве аккумулятора водорода рассматривать воду, а в качестве способа его извлечения из воды – процесс электролиза, то емкость воды по водороду составляет 11,11%).

?5. Рассчитайте емкость вещества **X** по водороду (в процентах по массе), если дополнительно известно, что на 1 моль вещества **X** выделяется 2 моль H_2 . (Если Вам не удалось определить молекулярную формулу вещества **X**, необходимую для решения этого задания, определите емкость по водороду циклогексана в реакции его дегидрирования до бензола).



II. Задача про муравьев и муравьиную кислоту (20 баллов).

Простейшая органическая кислота (муравьиная, HC(O)OH) впервые была получена в 1671 году англичанином Джоном Реем перегонкой красных муравьев, откуда и получила свое название (впрочем, если бы Рей решил перегонять не муравьев, а крапиву, сейчас, возможно, эта кислота называлась бы «крапивная кислота»).

?1. Почему, если бы Рей занялся перегонкой крапивы, муравьиная кислота могла бы иметь другое название?

?2. В двух-трех предложениях опишите, как происходит процесс перегонки.

?3. С какой целью у реторты (см. картинку в начале задачи) такой длинный «нос»?

При укусе муравей впрыскивает под кожу водный раствор, содержащий 50% (по объему) муравьиной кислоты. Обычный рыжий муравей *Formica rufa* может впрыснуть около $6,0 \times 10^{-3} \text{ см}^3$ такого раствора; как правило, муравей не использует всю муравьиную кислоту за один укус в ходе такой «инъекции», расходуя 80% всех своих запасов HC(O)OH .

?4. Какой объем муравьиной кислоты (в расчете на чистую кислоту) содержится в одном среднестатистическом муравье?

?5. Сколько муравьев нужно было подвергнуть перегонке, чтобы получить 1 литр чистой муравьиной кислоты?

Для лечения укусов муравьев применяют раствор пищевой соды (гидрокарбоната натрия).

?6. Запишите уравнение реакции муравьиной кислоты с гидрокарбонатом натрия.

?7. Плотность муравьиной кислоты равна $1,20 \text{ г/см}^3$; определите количество молей и молекул, которое попадает в место укуса одного муравья.

?8. Чему равна масса гидрокарбоната натрия, необходимая для нейтрализации муравьиного укуса?



III. Задача о веществах, которые «упрощают и усложняют жизнь людей» (20 баллов).

В тонком органическом синтезе и в промышленности применяют различные галогенуглеводороды (соединения с общей формулой R-X , где R – углеводородный радикал, а X – атом галогена): тетрахлорид углерода как растворитель, тефлон (политетрафторэтилен) как инертный материал, фреоны в качестве хладагентов, иодистый метил – алкилирующий агент, винилхлорид – для получения полимерных материалов и синтетического волокна.

Хорошо известно, что токсичность галогеналканов возрастает в ряду фторалканы < хлоралканы < бромалканы < иодалканы. С увеличением молекулярной массы галогеналканов токсичность их повышается. Исключение составляют производные метана, которые по токсичности превосходят все другие соединения этого класса.

В то же время температуры кипения фтор- и хлоралканов близки к температурам кипения углеводородов с такой же молекулярной массой. Молекулы бром- и иодалканов малополярны. Атом брома имеет такую же массу как шесть групп CH_2 , но размеры молекулы бромалкана гораздо меньше, чем молекулы алкана равной массы. Меньший размер молекул приводит к уменьшению взаимодействия между ними и к более низкой температуре кипения. Температуры кипения бром- и иодалканов значительно ниже температур кипения алканов с той же молекулярной массой.

- ?1. 3-Бромпропен-1 и 1-бромпропан имеют очень близкие температуры кипения (70 и 71 °С). В то же время температура кипения бромэтена (15.8 °С) значительно ниже, чем температура кипения бромэтана (38.4 °С). Объясните этот факт, используя современные представления о строении органических соединений.
- ?2. Предположите на основе строения соединения, какая должна быть температура кипения у бромэтина. Дайте объяснение.
- ?3. Какое соединение имеет более высокую температуру кипения: 1-бромбутен-1 или 1-бромбутен-2? Какой геометрический изомер 1-бромбутена-1 кипит при более высокой температуре? Дайте объяснение, используя современные представления о строении органических соединений.



IV. Задача про «царский» металл (20 баллов).

Золото известно человеку с глубокой древности. Благодаря своему красивому цвету и химической стойкости (по отношению к воде, воздуху, щелочам и кислотам) золото широко используется в искусстве и ювелирном деле.

- ?1. Что означают латинское и славянское названия данного элемента?
- ?2. В древности некоторые элементы сопоставлялись небесным телам. Какому небесному объекту соответствовало золото?
- ?3. Еще алхимикам было известно, что золото растворяется в «царской водке». Что такое «царская водка»? Напишите уравнение растворения золота в ней.

Золото можно растворить не только в «царской водке», но и в горячей безводной селеновой кислоте, в растворе цианида натрия в присутствии кислорода, а также в «хлорной воде».

- ?4. Напишите уравнения упомянутых реакций.

В настоящее время золото, как правило, применяется не в чистом виде, а как сплав с медью и, в некоторых случаях, с серебром.

- ?5. Назовите три причины добавления меди и серебра к золоту.

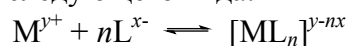
В старину амальгама золота применялась для покрытия металлических поверхностей золотом «через огонь», однако в настоящее время данный способ для получения золотых покрытий не используется.

- ?6. Что такое амальгама? Кратко опишите получение золотого покрытия на металле с помощью амальгамы. Почему такой способ больше не используется?
- ?7. Для чего используется золото в микроэлектронике?
- ?8. Кратко опишите современный способ получения золотого покрытия на металле.



V. Задача про устойчивость (20 баллов).

Одной из важных характеристик комплексных соединений (ионов) в растворах является их устойчивость. Для количественной оценки данной величины служит константа устойчивости β_n , которая описывает равновесия следующего вида:



где M – металл, L – лиганд. Выражение для константы устойчивости имеет вид:

$$\beta_n = \frac{[ML_n^{y-nx}]}{[M^{y+}][L^{x-}]^n}$$

В квадратных скобках даны равновесные концентрации частиц.

- ?1. Приведите уравнения реакций образования и выражения для констант устойчивости следующих комплексных ионов: $[Ag(CN)_2]^-$, $[HgCl_4]^{2-}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ и $[Co(NH_3)_6]^{2+}$. Каково строение этих комплексов?
- ?2. Определите равновесную концентрацию ионов серебра в растворе, полученном при сливании 100 мл 0,015 М раствора нитрата серебра и 10 мл 5 М раствора аммиака. Ответ подтвердите расчетами. $\beta_2([Ag(NH_3)_2]^+) = 1,08 \cdot 10^7 M^{-2}$.
- ?3. Что произойдет, если к раствору нитрата серебра прилить не концентрированный, а разбавленный раствор аммиака?

**Межрегиональная предметная олимпиада Казанского федерального университета
по предмету «Химия»**

2014-2015 учебный год, очный тур

11 класс



I. Задача про закисление водоема (20 баллов).

На завод по производству серной кислоты привезли руду массой 150000 кг, содержащую 80,630% целевого сырья. На первой стадии выход продукта составил 80%, на второй – 80%. На стадии получения 96%-ной кислоты выход составил 95%.

Готовую серную кислоту отправили на машине к заказчику, однако произошла авария, и цистерна с кислотой оказалась в искусственном водоеме (вода стоячая). На место происшествия выехал отряд химиков-аналитиков для забора пробы воды на анализ. Для оценки кислотности воды был применен метод титрования. Предварительная оценка универсальным индикатором показала значение рН около 2. Оказалось, что при титровании раствором гидроксида натрия (молярная концентрация равна 0,0200 М) до появления окраски фенолфталеина на 15,00 мл пробы ушло 14,706 мл щелочи.

?1. Найдите равновесные концентрации всех ионов, образующихся при диссоциации кислоты, а также титр серной кислоты.

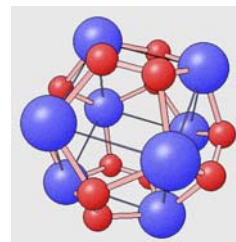
?2. Оцените объем водоема (представьте в виде длины ребра куба, в который заключен данный объем воды).

Предположим, что у водоема имеется отток, через который ежедневно уходит 1000 м^3 воды. Также на другом конце водоема имеется источник, содержащий 100 мг/л гидрокарбоната натрия, мощность которого также составляет $1000 \text{ м}^3/\text{день}$.

?3. Найдите количество дней (**целых**), которое необходимо для нормализации кислотности среды, и чему она будет равняться (считать, что другие соли в водоеме отсутствуют, а вся приходящая вода реагирует с раствором кислоты).

?4. Выведите формулу, с помощью которой можно определить рН водоема.

[справочная информация – $pK_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,94$, $pK_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6,35$; $pK_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 10,32$].



II. Задача про ниобий-сульфидные кластеры (20 баллов).

В последнее время в связи с развитием нанотехнологий все часто говорят о нанокластерах или просто кластерах, которые находят применение в катализе, электронике, конверсии энергии и других областях.

?1. Назовите три объекта (любых, не обязательно кластерных), которые можно отнести к наносистемам.

?2. Какие химические объекты можно было бы назвать «кластерами»?

При реакции этилата ниобия(V) $(\text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5)$ или $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ с гексаметилдисилантианом $[(\text{CH}_3)_3\text{Si-S-Si}(\text{CH}_3)_3]$ или $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ и хлоридом тетраэтиламмония $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}]$ или Et_4NCl в растворителе – ацетонитриле (CH_3CN) образуется интересное соединение, представляющее собой черные кристаллы. Реакция идет в соответствии со схемой:



?3. Уравняйте вышеприведенную реакцию. Расставить коэффициенты можно любым удобным для вас способом.

?4. Чему равны степени окисления ниобия и серы до реакции и после реакции?

?5. Рассчитайте по составленному уравнению, какие массы (для твердых) и объемы (для жидких) реагентов необходимо взять, чтобы получить 5,000 грамм $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Nb}_6\text{S}_{17}] \times 3\text{CH}_3\text{CN}$, если выход его будет составлять 75% (плотность $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ равна 1,268 г/мл; плотность $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ равна 0,846 г/мл).

В реальных синтетических протоколах получения $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Nb}_6\text{S}_{17}] \times 3\text{CH}_3\text{CN}$ приводятся большие количества хлорида тетраметиламмония и гексаметилдисилантиана, чем рассчитали Вы (если, конечно, Вы все правильно рассчитали).

?6. Что такое синтетический протокол (объясните в 2-3 фразах).

?7. Объясните в 2-3 фразах, почему в процессе синтеза (органического или неорганического) некоторые реагенты берут в избытке.

?8. Что, по Вашему мнению, является движущей силой этой реакции (объясните в 2-3 фразах)?



III. Задача о карболке (20 баллов).

Фенол (гидроксibenзол, устаревшее название – карболовая кислота) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ – простейший представитель класса фенолов – представляет собой бесцветные игольчатые кристаллы, розовеющие на воздухе из-за окисления, которое приводит к образованию окрашенных веществ. Фенол обладает специфическим запахом (таким, как запах гуаши, поскольку в состав гуаши входит фенол).

Фенол – важный продукт промышленного органического синтеза. Он применяется для производства взрывчатых веществ, лекарственных препаратов, красителей и пластмасс. Водный раствор фенола употребляется для дезинфекции (в обыденной жизни он известен под названием карболки). Широкое применение находит фенол для получения полимеров и пластмасс на их основе.

?1. Предложите способ, основанный на качественной реакции фенола, для обнаружения последнего в водных растворах.

?2. Запишите уравнения реакции избытка брома с фенолом в воде.

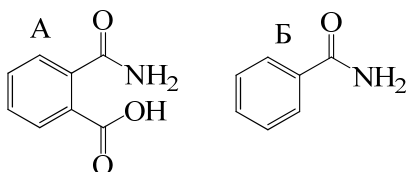
?3. Фенол образует водородную связь с 1,4-диоксаном – $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdots \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$. Как изменится прочность этой связи при введении в молекулу фенола следующих заместителей: *p*- CH_3 , *m*- Cl , *p*- Cl , *p*- NO_2 , *m*- CH_3O , *p*- CH_3O . Где в этом ряду будет располагаться незамещенный фенол?



IV. Задача о «комарах» (20 баллов).

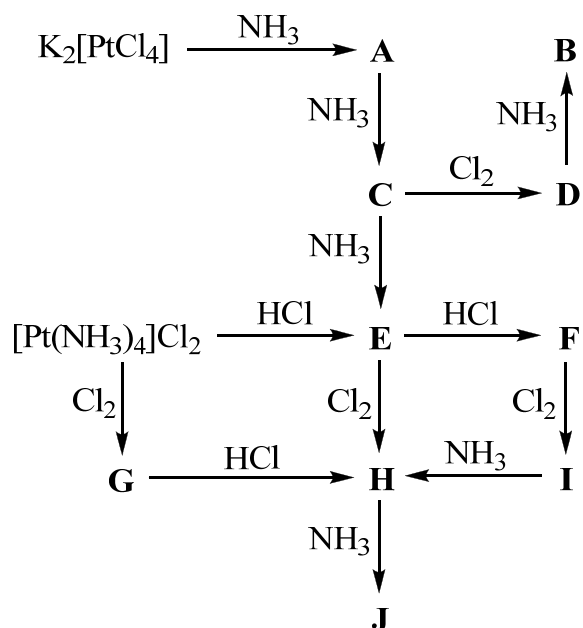
Фталевая кислота – простейший представитель двухосновных ароматических карбоновых кислот. Её соли и эфиры называют фталатами. Она является изомером терефталевой и изофталевой кислот. При нагревании фталевая кислота выделяет воду и превращается во фталевый ангидрид. Также она образует ангидрид при действии водоотнимающих реагентов. Действием аммиака на фталевый ангидрид получают фталимид – имид фталевой кислоты (изоиндолин-1,3-дион).

- ?1. Дибутилфталат $C_6H_4(COOC_4H_9)_2$ – дибутиловый эфир фталевой кислоты – является малотоксичным и применяется в качестве репеллента. Предложите способ получения дибутилфталата из фталевой кислоты. Запишите уравнения реакции.
- ?2. На фталимид последовательно действовали спиртовым раствором гидроксида калия, 1-бромгексаном, гидразингидратом. Запишите уравнения реакций. Какое название получила описанная последовательность реакций в органическом синтезе?
- ?3. Моноамид фталевой кислоты (А) гидролизуется при pH 3 примерно в 10^5 раз быстрее, чем бензамид (Б). Кроме того, если в соединении А отличить атом углерода амидной группы, пометив его изотопом ^{13}C , и проводить гидролиз меченой водой $H_2^{18}O$, то обе карбоксильные группы фталевой кислоты будут в равной степени обогащаться изотопом ^{18}O (обмен ^{18}O для группы CO_2H за время реакции несущественен). Предложите схему гидролиза А. Опишите, как должно сказываться уменьшение pH на отношении скоростей гидролиза соединений А и Б.



V. Задача про непростые превращения (20 баллов).

Имеется следующая схема превращений координационных соединений платины:



Дополнительно известно, что следующие пары веществ являются геометрическими изомерами: **С** и **F**, **В** и **Н**, **D** и **I**, **G** и **J**.

?1. Определите вещества **A-J**. В ответе не забудьте привести названия веществ, а также строение их внутренней координационной сферы. При решении задачи учтите, что в комплексах платины трансвлияние аниона хлора сильнее, чем молекулы аммиака (это значит, что лиганд, находящийся в транс-положении к аниону хлора замещается легче, чем лиганд, находящийся в транс-положении к молекуле аммиака).

**Межрегиональная предметная олимпиада Казанского федерального университета
по предмету «Химия» (Решения)**

2014-2015 учебный год, очный тур

9 класс

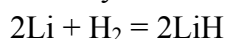
I. Задача про водородное топливо и гидриды (20 баллов) – решение.

1. Главной проблемой водородной энергетики в настоящее время является высокая взрывоопасность молекулярного водорода. То, что это не стоимость (себестоимость) H_2 , можно проследить при прочтении дальнейшего условия задачи, в котором сказано, что альтернативой водороду являются гидриды, которые получают взаимодействием водорода и металла. Очевидно, что гидриды не дешевле водорода.

2. Гидриды металлов реагируют с водой по схеме: $MH_n + nH_2O = M(OH)_n + nH_2$. Так как в условии сказано, что гидрид получают взаимодействием металла и водорода, можно сделать вывод о большой активности металла (относящегося к металлам главных подгрупп I, II и III групп Периодической системы), поэтому максимальное значение n , которое следует анализировать, равно 3.

Найдем количество выделившегося водорода по уравнению Менделеева-Клапейрона: $PV = \nu RT$, отсюда $\nu(H_2) = (PV)/(RT) = 0,1258$ моль. Перебором $n = 1, 2, 3$ получаем, что при $n = 1$ молекулярная масса гидрида равна 7,95 г/моль, атомная масса металла равна 6,94 г/моль, таким образом, металл – литий, гидрид – гидрид лития LiH (для остальных значений n расчет не приводит к каким-либо осмысленным значениям молекулярных масс гидрида и атомных масс металла).

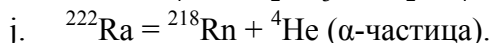
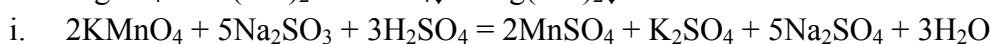
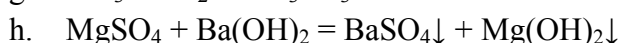
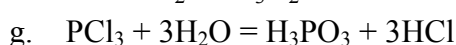
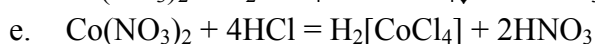
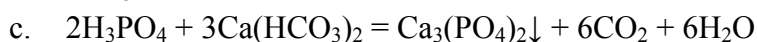
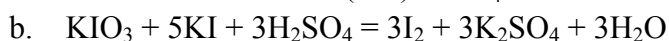
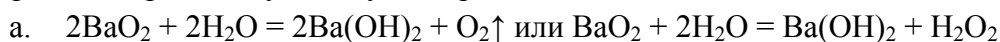
3. Реакция получения гидрида:



4. Благодаря активной реакции с водой гидриды применяют для осушки органических растворителей (удаления из них воды); гидриды являются сильными восстановителями, что обуславливает их применение в синтезе (неорганическом, органическом, элементоорганическом). Такой гидрид, как «дейтерид лития» ${}^6Li^2H$ (6LiD), – горючее для термоядерного оружия.

II. Задача про уравнения химических реакций (20 баллов) – решение.

Уравнения реакций упомянутых процессов:



III. Задача про «кипрский» металл (20 баллов) – решение.

1. Формулы и названия веществ:

X – Cu, медь

A – Cu(NO₃)₂, нитрат меди(II)

B – CuO, оксид меди(II)

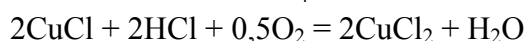
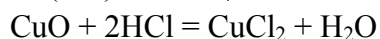
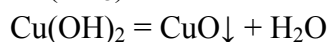
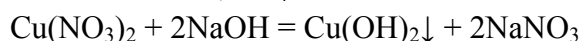
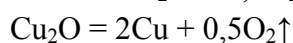
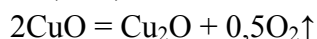
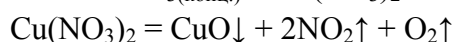
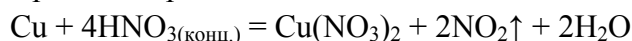
C – Cu₂O, оксид меди(I)

D – Cu(OH)₂, гидроксид меди(II)

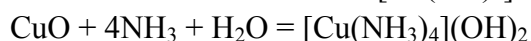
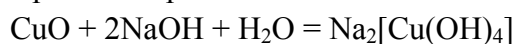
E – CuCl₂, хлорид меди(II)

F – CuCl, хлорид меди(I)

2. Уравнения реакций:



3. Уравнения реакций:

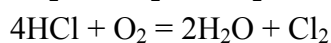
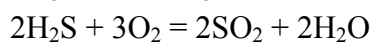
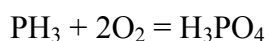
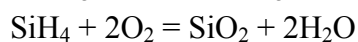
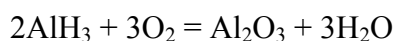
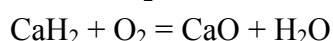
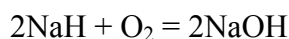


IV. Задача про водородные соединения (20 баллов) – решение.

1. Заполнение таблицы:

Элемент	Na	Ca	Al	Si	P	S	Cl
Формула водородного соединения	NaH	CaH ₂	AlH ₃	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl
Тип связи	И	И	И	К	К	К	К
Агрегатное состояние при комнатной температуре и нормальном давлении	Т	Т	Т	Г	Г	Г	Г
Реакция, которую приобретает водный раствор после внесения в воду водородного соединения	Щ	Щ	Н	Н	Щ	К	К

2. Уравнения реакций водородных соединений элементов III периода с кислородом:



V. Задача международной олимпиады (20 баллов) – решение.



Для газов объемные доли и молярные равны между собой. Если образовалось 30 объемных долей HCl, на это было затрачено по 15 объемных долей водорода и хлора.

Таким образом, исходное объемное содержание водорода – $10\% + 15\% = 25\%$, а содержание хлора – $60\% + 15\% = 75\%$.

2. Задача решается без двух численных данных в условии – информации о степени понижения объемной доли хлора по сравнению с исходной смесью и без информации об объемной доле любого из трех компонентов результирующей смеси – имея информацию о двух газах в смеси, найти объемную долю третьего не составляет проблем.

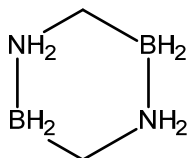
**Межрегиональная предметная олимпиада Казанского федерального университета
по предмету «Химия» (Решения)**

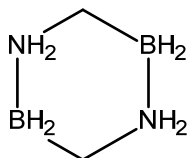
2014-2015 учебный год, очный тур

10 класс

I. Задача про водородное топливо (20 баллов) – решение.

1. Главной проблемой водородной энергетики в настоящее время является высокая взрывоопасность молекулярного водорода. То, что это не стоимость (себестоимость) H_2 , можно проследить при прочтении дальнейшего условия задачи.
2. Из элементов второго периода в качестве кандидатов на элемент Э можно не рассматривать углерод и азот (о том, что они есть в составе вещества, уже есть информация), неон (для него вообще нет информации о возможности образовывать химические соединения), литий и фтор (тоже не замечены в описанном в условии валентном состоянии 4), поэтому имеет смысл вести проверку только для бериллия, бора и кислорода.
3. Запишем в общем виде формулу соединения X как $C_xH_yN_n\text{Э}_z$, тогда простое соотношение элементов в нем равно $x:y:n:z = 27,99/12 : 32,65/14 : 13,99/1 : 25,19/A(\text{Э})$. Получающееся при этом соотношение 2,33:2,33:13,99 для известных элементов приводит к простейшему соотношению 1:1:6. Если предположить, что на 1 атом азота и 1 атом углерода приходится 1 атом Э, то $25,19/A(\text{Э}) = 2,33$ и $A(\text{Э}) = 10,8$, тогда элемент Э – бор, и простейшая формула X есть $CNBH_6$. С молекулярной эта формула не совпадает – на единицу $CNBH_6$ приходится 42,8 а.е.м., в условии же сказано, что молекулярная масса X находится в пределах 75-90 а.е.м., этому условию соответствует формула $C_2N_2B_2H_{12}$ (молекулярная масса 85,6 а.е.м.).



4. Правильная структурная формула – . В условии задачи достаточно информации для того, чтобы ее вывести – наличие сведений о замкнутой цепи и валентности образующих цепь элементов. Наличие связей N-N и B-B можно исключить по информации о высокой термической устойчивости X – вещества с одинарными связями азот-азот и бор-бор едва ли выдержат нагрев до 150 °С.
5. На 1 моль вещества X (его название бис-BN-циклогексан) выделяется 2 моль (4 грамма) водорода. Емкость по водороду составляет $4/85,6 = 0,0467$ или 4,67%. При дегидроароматизации циклогексана (молярная масса 84 г/моль) до бензола выделяется 3 моль (6 грамм) водорода, и емкость циклогексана по водороду в реакции образования бензола равна 7,14%.

II. Задача про муравьев и муравьиную кислоту (20 баллов) – решение.

1. Крапива «жжется» также благодаря муравьиной кислоте, а поскольку в те времена названия веществ давались по источнику, откуда они были выделены впервые (сейчас это называется «тривиальные названия»), то муравьиная кислота могла бы называться «крапивной».

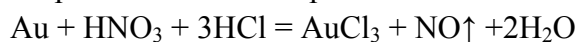
2. Перегонка (дистилляция) – принудительное испарение жидкости за счет ее нагрева или/и понижения давления (последний случай называется «вакуумной перегонкой») с последующим охлаждением и конденсацией паров.
3. Длинный «нос» реторты играл роль холодильника, в котором под действием температуры окружающей среды пары жидкости охлаждались и конденсировались. Позднее, для более эффективного охлаждения Либих разработал привычный современным химикам холодильник, в котором охлаждение осуществляется за счет потока теплоносителя (воды).
4. В одной «инъекции» муравья содержится $3,0 \times 10^{-3} \text{ см}^3$ муравьиной кислоты (50% по объему раствора, впрыскиваемого муравьем). Так как это составляет 80% всех запасов кислоты муравья, то всего в организме *Formica rufa* содержится $3,75 \times 10^{-3} \text{ см}^3$ муравьиной кислоты.
5. Если предположить, что при перегонке собиралось 100% всей муравьиной кислоты, содержащейся в муравьях, то для получения 1 литра муравьиной кислоты (1000 см^3) требуется $1000 \text{ см}^3 / (3,75 \times 10^{-3} \text{ см}^3) = 265252$ муравья (при весе рыжего лесного муравья *Formica rufa* 7 мг это соответствует примерно 1850 г муравьев).
6. $\text{HC(O)OH} + \text{NaHCO}_3 = \text{HC(O)ONa} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
7. В место укуса попадает $3,0 \times 10^{-3} \text{ см}^3$ муравьиной кислоты, вес которой составляет 0,0036 грамма, что соответствует $7,82 \times 10^{-5}$ моль кислоты или $4,7 \times 10^{19}$ молекул.
8. По уравнению реакции нейтрализации муравьиной кислоты гидрокарбонатом натрия кислота и гидрокарбонат реагируют в соотношении 1:1, то есть на нейтрализацию уйдет $7,82 \times 10^{-5}$ моль NaHCO_3 или 0,00656 грамма (6,56 мг).

III. Задача о веществах, которые упрощают и усложняют жизнь людей (20 баллов) – решение.

1. Рассматриваемые соединения (3-бромпропен-1 и 1-бромпропан) имеют значительный дипольный момент, обусловленный полярностью связи C-Br. За счет большей электроотрицательности sp^2 -гибридизированного атома углерода фрагмент $\text{CH}_2=\text{CH}$ - проявляет -I-эффект (отрицательный индуктивный эффект) и противодействует индуктивному влиянию брома. При переходе от 1-бромпропана к 3-бромпропену-1 наблюдается незначительное уменьшение дипольного момента (от 1,95 до 1,79 D). В бромэтене в результате эффекта сопряжения атома брома с двойной связью происходит перенос неподелённой пары электронов на связь, что приводит к уменьшению полярности связи C-Br и дипольного момента молекулы (1,88 D для бромэтана; 1,40 D для бромэтена). Это и вызывает уменьшение температуры кипения бромэтена.
2. В бромэтине $\text{HC}\equiv\text{CBr}$ электроотрицательность атома углерода резко возрастает вследствие его перехода в sp -гибридизированное состояние. Кроме того, наличие двух π -связей обуславливает возможность сопряжения двух неподеленных электронных пар атома брома с кратной связью. Все это приводит к резкому уменьшению дипольного момента (до 0 D) и температуры кипения (до -2°C) соединения.
3. 1-бромбутен-1 вследствие сопряжения атома брома с двойной связью будет менее полярным, чем 1-бромбутен-2. Следовательно, 1-бромбутен-2 будет иметь более высокую температуру кипения. Из-за пространственного расположения заместителей при двойной связи *цис*-изомер 1-бромбутена-1 будет менее полярным, чем соответствующий *транс*-изомер. Как следствие, температуры кипения соединений возрастают в порядке 1-бромбутен-1 (*цис*-, $86,2^\circ\text{C}$), 1-бромбутен-1 (*транс*-, $94,7^\circ\text{C}$), 1-бромбутен-2 ($103,6^\circ\text{C}$).

IV. Задача про «царский» металл (20 баллов) – решение.

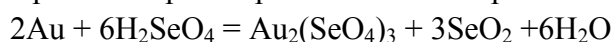
1. Латинское название «аурум» означает «желтое» и родственно с «Авророй» (Aurora) – утренней зарей. Славянское слово «золото», или «злато», употребляемое с древнейших времен, связано с индоевропейским «Sol» («солнце» или тоже желтый).
2. Золото сопоставлялось с солнцем.
3. «Царская водка» – смесь азотной и соляной кислот в соотношении 1:3. Уравнение растворения золота в «царской водке»:



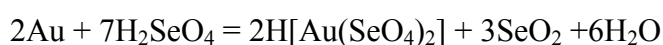
или



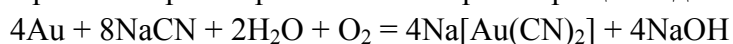
4. Уравнение растворения золота в горячей безводной селеновой кислоте:



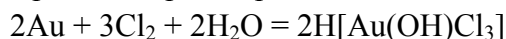
или



Уравнение растворения золота в растворе цианида натрия в присутствии кислорода:



Уравнение растворения золота в «хлорной воде»:

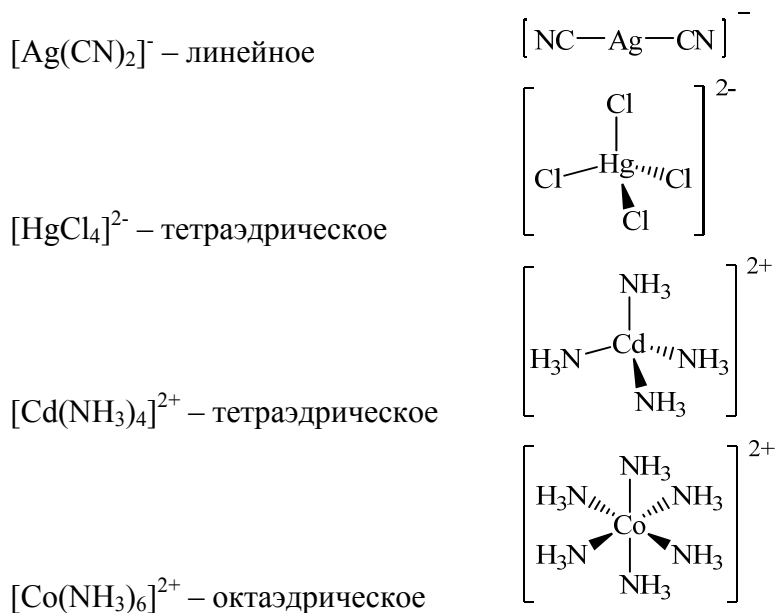


5. Медь и серебро добавляют к золоту для уменьшения стоимости изделий из золота. Медь (реже серебро) добавляют к золоту также для увеличения твердости и устойчивости к истиранию. Серебро (реже медь) добавляют к золоту также для придания изделию нужного оттенка.
6. Амальгама – раствор золота в ртути. В старину для получения золотого покрытия металла на изделие наносилась амальгама золота (она жидкая, поэтому изделие просто покрывалось амальгамой путем крашения), затем изделие нагревалось. Из-за нагрева ртуть испарялась, и на поверхности металла оставался слой золота. В настоящее время такой способ получения золотого покрытия не используется из-за токсичности паров ртути.
7. Золото используется для покрытия металлических поверхностей и контактов в микроэлектронике в целях предотвращения коррозии, которая ухудшает проводящие свойства металлов.
8. В настоящее время золото на металл наносится электрохимически. Для этого металлическое изделие используют как катод при электролизе раствора, в состав которого входит комплексная цианидная соль золота $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$. В результате восстановления на катоде образуется слой золота, что можно упрощенно выразить следующим уравнением:
 Au^+ (в растворе) + $e^- = \text{Au}^0$ (на поверхности изделия).

V. Задача про устойчивость (20 баллов) – решение.

1. $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ $\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}$
 $\text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{HgCl}_4]^{2-}$ $\beta_4 = \frac{[\text{HgCl}_4^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-]^4}$
 $\text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $\beta_4 = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$
 $\text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ $\beta_6 = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}][\text{NH}_3]^6}$

Комплексы имеют следующее строение:

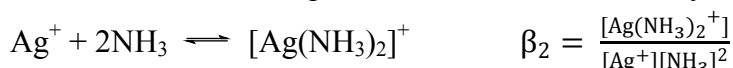


2. После сливания растворов общие концентрации ионов серебра и аммиака будут следующими:

$$c_0(\text{Ag}^+) = (100 \text{ мл} \times 0,015 \text{ М}) / 110 \text{ мл} = 0,0136 \text{ М}$$

$$c_0(\text{NH}_3) = (10 \text{ мл} \times 5 \text{ М}) / 110 \text{ мл} = 0,455 \text{ М}$$

Для нахождения равновесной концентрации ионов серебра запишем уравнение образования комплекса и выражение для его константы устойчивости:



Так как константа устойчивости и концентрация лиганда достаточно велики, можно сделать следующие приближения:

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \approx c_0(\text{Ag}^+) = 0,0136 \text{ М}$$

$$[\text{NH}_3] \approx c_0(\text{NH}_3) - 2 \cdot c_0(\text{Ag}^+) = 0,455 \text{ М} - 2 \cdot 0,0136 \text{ М} = 0,428 \text{ М}$$

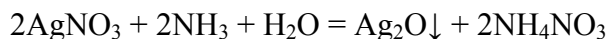
Выразим равновесную концентрацию ионов серебра в растворе:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] / (\beta_2 \times [\text{NH}_3]^2)$$

Подставив численные значения, найдем равновесную концентрацию ионов серебра:

$$[\text{Ag}^+] = 0,0136 \text{ М} / (1,08 \cdot 10^7 \text{ М}^{-2} \times (0,428 \text{ М})^2) = 6,87 \cdot 10^{-9} \text{ М}.$$

3. Если к раствору нитрата серебра прилить не концентрированный, а разбавленный раствор аммиака, то выпадет осадок оксида серебра:



**Межрегиональная предметная олимпиада Казанского федерального университета
по предмету «Химия» (Решения)**

2014-2015 учебный год, очный тур

11 класс

I. Задача про закисление водоема (20 баллов) – решение.

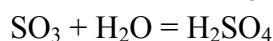
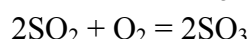
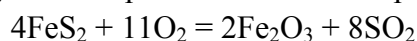
1. Для начала рассчитаем количество вещества серной кислоты, полученной на заводе. Целевое сырье для получения серной кислоты – это минерал пирит (FeS_2). Масса чистого пирита, исходя из условий, равна:

$$150000 \text{ кг} \cdot 0,80630 = 120945 \text{ кг}$$

Количество вещества FeS_2 равно:

$$\frac{120945 \text{ кг}}{120} = 1007,875 \text{ кмоль}$$

Далее запишем стадии получения серной кислоты из пирита:



Из уравнений видно, что 1 моль FeS_2 дает 2 моль H_2SO_4 . Поэтому, с учетом выходов всех стадий, количество вещества серной кислоты составляет:

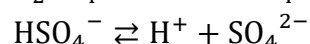
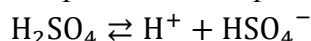
$$1007,875 \cdot 2 \cdot 0,8 \cdot 0,8 \cdot 0,95 = 1225,576 \text{ кмоль}$$

(можно рассматривать решение по ступеням).

Перейдем к титриметрическому анализу. Серная кислота – сильная двухосновная кислота, с сильными основаниями титруется по двум ступеням сразу. Фактор эквивалентности $f_{\text{экв.}} = 0,5$. Следовательно, можно записать формулу для расчета молярной концентрации кислоты:

$$C_{\text{M}}^{\text{K}} = \frac{C^{\text{T}} \cdot V^{\text{T}}}{V^{\text{K}}} \cdot \frac{1}{2} = \frac{0,0200 \cdot 14,706}{15 \cdot 2} = 0,00981 \text{ M}$$

Найдем концентрации ионов в растворе – запишем равновесия:



Обозначим равновесную концентрацию $[\text{SO}_4^{2-}]$ за x , концентрация протонов, образующихся во второй реакции, также будет равна x . Серная кислота по первой ступени диссоциирует полностью, поэтому концентрация протонов, образующихся в первой реакции, будет равна $[\text{HSO}_4^-]$ и отвечает исходной концентрации кислоты 0,00981 M. Итого:

$$[\text{H}^+] = 0,00981 + x$$

$$[\text{HSO}_4^-] = 0,00981 - x \text{ (так как } x \text{ моль ионов } \text{HSO}_4^- \text{ диссоциирует по второй ступени).}$$

Записываем выражение для константы равновесия диссоциации по второй ступени:

$$K_{\text{a2}} = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{x(0,00981 + x)}{0,00981 - x} = 0,0115$$

$$pK_{\text{a2}} = -\log K_{\text{a2}}, K_{\text{a2}} = 10^{-1,94} = 0,0115$$

Решая квадратное уравнение, получаем результаты:

$$[\text{H}^+] = 0,0142 \text{ M}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,00440 \text{ M}$$

$$[\text{HSO}_4^-] = 0,00541\text{M}$$

Титр вещества – это масса вещества в объеме раствора, выраженная в г/мл. Формула перехода от молярной концентрации к титру:

$$T = \frac{C_M \cdot M_r}{1000} = \frac{0,00981 \cdot 98}{1000} = 0,000961 \text{ г/мл.}$$

2. Мы нашли молярную концентрацию раствора кислоты и количество вещества серной кислоты. Отсюда можно найти объем водоема V :

$$C_M = \frac{\nu}{V}, \quad V = \frac{\nu}{C_M} = \frac{1225576}{0,00981} = 124931294,6 \text{ л} = 124931,3 \text{ м}^3$$

Это соответствует кубу с ребром примерно 50 м:

$$\sqrt[3]{124931,3 \text{ м}^3} = 49,991 \text{ м.}$$

3. Рассмотрим задачу восстановления среды. Вместе с 1000 м^3 из озера уходит 9810 моль кислоты. Кроме того, кислота нейтрализуется приходящим раствором гидрокарбоната натрия, содержание которого в 1000 м^3 составляет 100 кг, или 1190,476 моль. Это количество вещества нейтрализует 595,238 моль кислоты. Соответственно, ежедневный уход кислоты составляет:

$$595,238 + 9810 = 10405,238 \text{ моль}$$

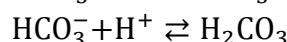
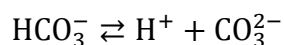
Отсюда можно записать условие полной нейтрализации:

$$1225576 - n \cdot 10405,238 = 0$$

$$n = \frac{1225576}{10405,238} = 117,784$$

где n – количество дней. Следовательно, для полной очистки необходимо минимум 118 полных дней (ответ 117 дней считается ошибочным).

4. После полного устранения кислоты в воде будет присутствовать только NH_4HCO_3 (NH_2SO_4 не влияет на кислотность среды и со временем вымывается из озера). Выведем формулу нахождения pH для раствора гидрокарбонат-иона. Гидрокарбонат выступает и донором, и акцептором протонов:



Отсюда концентрация протонов равна:

$$[\text{H}^+] = [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

Выразим равновесные концентрации $[\text{CO}_3^{2-}]$ и $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ из констант равновесия (концентрацию $[\text{HCO}_3^-]$ приближенно можем считать равной концентрации исходного гидрокарбоната C):

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}, \quad K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{H}^+] \cdot C}{K_{a1}}, \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2} \cdot C}{[\text{H}^+]}$$

Подставляя последние два выражения в уравнение для $[\text{H}^+]$, получаем:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{a2} \cdot C}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{H}^+] \cdot C}{K_{a1}}, \quad [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot C}{K_{a1} + C}}$$

Значение K_{a1} пренебрежимо мало по сравнению с C , поэтому формула для $[\text{H}^+]$ упрощается:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$$

Отсюда получаем окончательно:

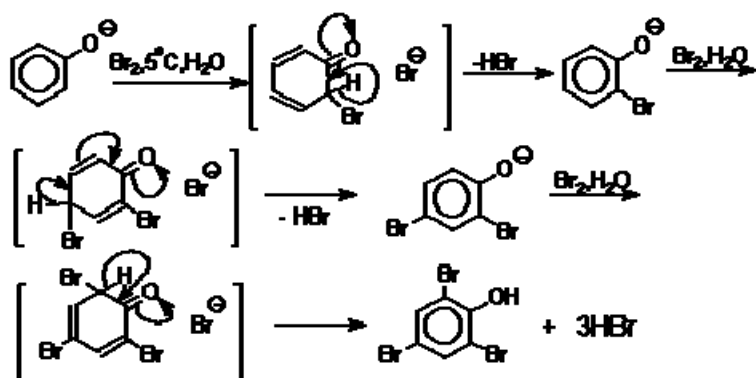
$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = \frac{\text{p}K_{\text{a1}} + \text{p}K_{\text{a2}}}{2}$$
$$\text{pH} = \frac{6,35 + 10,32}{2} = 8,335.$$

II. Задача про ниобий-сульфидные кластеры (20 баллов) – решение.

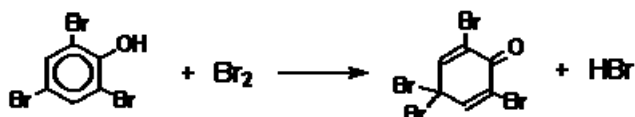
1. К нанобъектам можно отнести графен, углеродные (и другие) нанотрубки, фуллерены и т.д.
2. Кластерами в химии чаще всего называют вещества, содержащие несколько атомов металла, связанных между собой ковалентными связями (в последнее время это понятие стало расширяться и на объекты, содержащие несколько атомов неметаллов, также связанных ковалентными связями).
3. $6\text{Nb}(\text{OEt})_5 + 17(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S} + 4\text{Et}_4\text{NCl} + 3\text{CH}_3\text{CN} = (\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Nb}_6\text{S}_{17}] \times 3\text{CH}_3\text{CN} + 30\text{Me}_3\text{SiOEt} + 4\text{Me}_3\text{CSiCl}$
4. И до, и после реакции степень окисления ниобия равна (+5), а серы – (-2), реакция не является окислительно-восстановительной.
5. Молярные массы исходных веществ и продукта: $M(\text{Nb}(\text{OEt})_5) = 318,21$ г/моль; $M((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}) = 178,45$ г/моль; $M(\text{Et}_4\text{NCl}) = 165,45$ г/моль; $M((\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Nb}_6\text{S}_{17}] \times 3\text{CH}_3\text{CN}) = 1745,7$ г/моль. Так как необходимо получить 5 грамм целевого продукта, выход которого составляет 75%, расчет ведем на $5,00/0,75 = 6,67$ г: $\nu((\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Nb}_6\text{S}_{17}] \times 3\text{CH}_3\text{CN}) = 0,0038$ моль; $\nu(\text{Nb}(\text{OEt})_5) = 0,0228$ моль; $\nu((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}) = 0,0646$ моль; $\nu(\text{Et}_4\text{NCl}) = 0,0152$ моль. $m(\text{Nb}(\text{OEt})_5) = 7,255$ г; $m((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}) = 11,53$ г; $m(\text{Et}_4\text{NCl}) = 2,51$ г.
6. Протокол реакции – запись всех условий (количества исходных веществ, способ их смешения, методики проведения реакции, выделения целевых продуктов и их очистки), позволяющая воспроизвести получение целевых продуктов.
7. Избыток реагентов (чаще всего в избытке берут более доступный и более дешевый реагент) требуется для увеличения выхода реакции, например за счет смещения равновесия, если эта реакция равновесная, за счет сокращения времени протекания реакций (скорость зависит от концентрации реагентов, и, если взять стехиометрическое соотношение реагентов, для необратимой реакции при больших глубинах превращения скорость будет существенно снижаться) и т.д.
8. Могут сказаться многие факторы. Во-первых, в реакции имеется 30 моль исходных веществ (суммарно всех; этилат ниобия в ацетонитриле не диссоциирует, а если принять во внимание возможную диссоциацию солей этиламмония, то ионов этиламмония добавится по 4 и справа и слева, что не влияет на суммарный процесс), продуктов же реакции 35 моль, так что можно говорить об увеличении энтропии, хотя и незначительном. Во-вторых, в ходе реакции образуются связи ниобий-сера, более прочные, чем связи ниобий-кислород, кроме того, образующиеся связи кремний-кислород и кремний-хлор также более прочные, чем связи кремний-сера, то есть движущей силой реакции может быть энтальпийный фактор.

III. Задача о карболке (20 баллов) – решение.

1. Обесцвечивание бромной воды. Эта реакция настолько чувствительна, что позволяет обнаружить фенол в концентрации 10^{-5} М в водном растворе.



2.

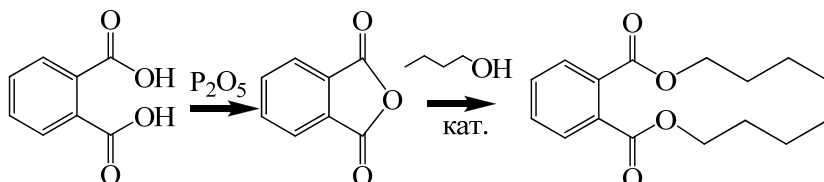


3. Прочность межмолекулярной водородной связи между 1,4-диоксаном и различными замещенными фенолами зависит от легкости отщепления водорода фенольной гидроксильной группы. При увеличении кислотности фенола взаимодействие с кислородным атомом 1,4-диоксана будет усиливаться. Если рассмотреть электроноакцепторные свойства заместителей в соответствии с их индуктивным и мезомерным эффектами, то водородная связь между 1,4-диоксаном и перечисленными соединениями должна ослабляться в следующем ряду:

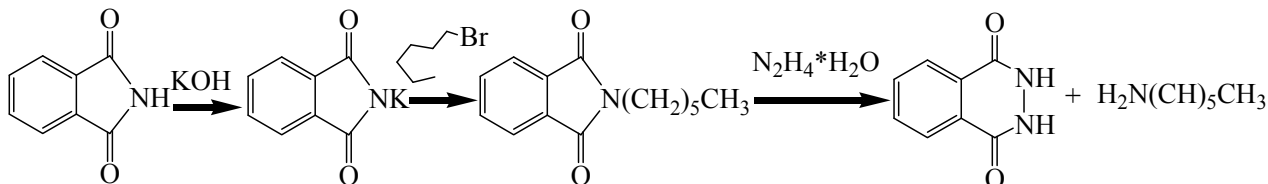


IV. Задача о «комарах» (20 баллов) – решение.

1. Способ получения дибутилфталата: превращение фталевой кислоты в ангидрид и этерификация бутанолом-1 в присутствии кислотного катализатора при 120-140°C:

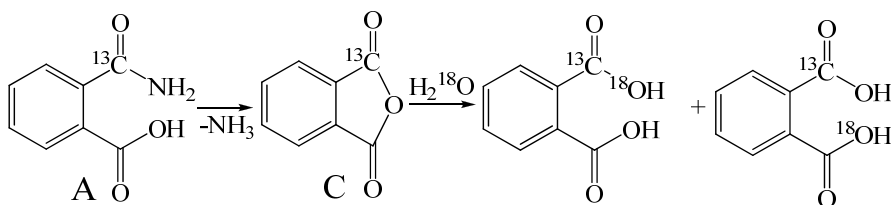


2. Уравнения реакций:



Название последовательности реакций – синтез Габриеля, основанный на использовании фталимида калия, и метод защитных групп.

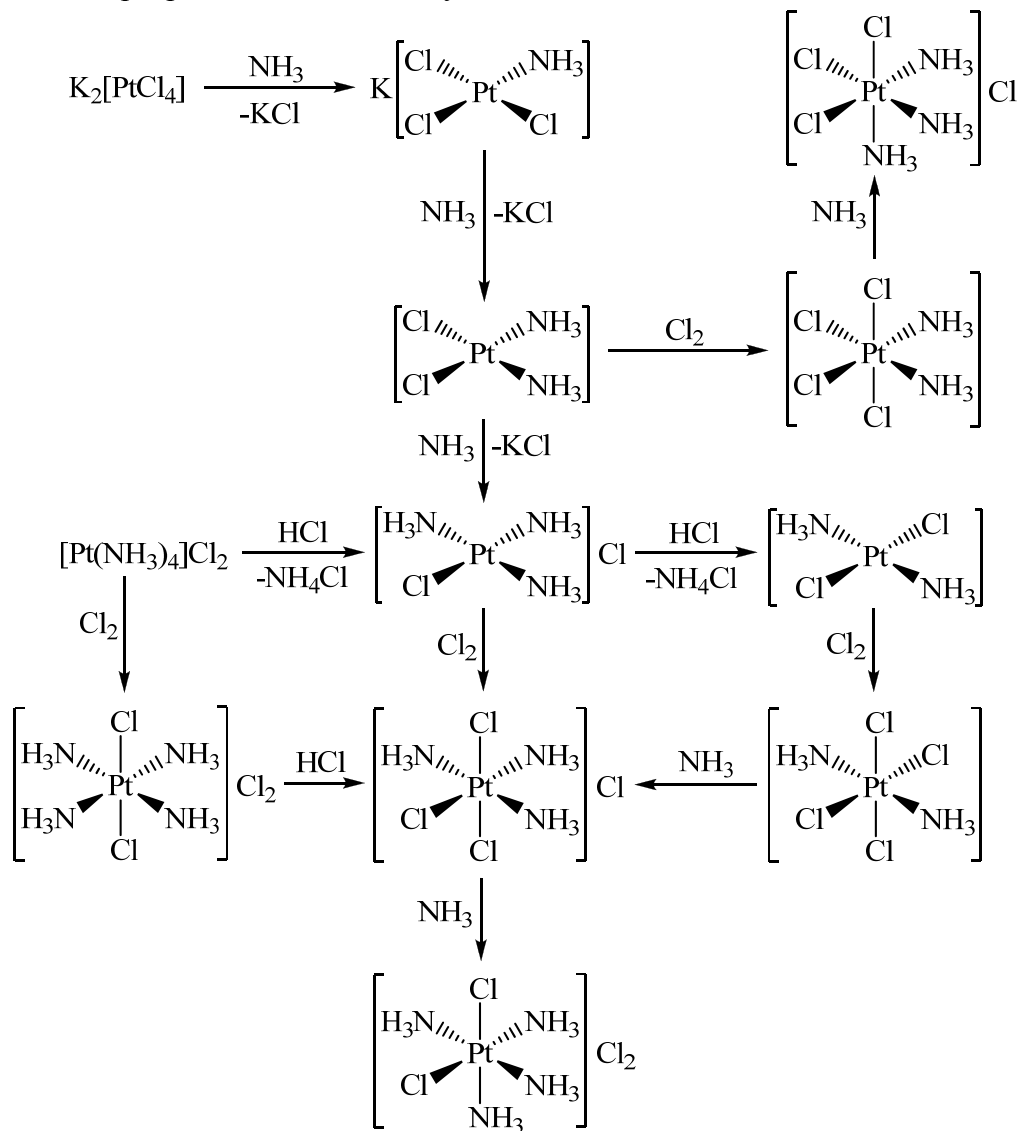
3. Гидролиз амида **A** протекает иначе, чем амида **B**, так как в противном случае только одна из карбоксильных групп содержала бы ^{18}O . Фталевая кислота получается из промежуточного продукта, не содержащего групп COOH , но при взаимодействии его в H_2^{18}O образуются с одинаковой вероятностью сразу две карбоксильные группы. Таким промежуточным продуктом может быть ангидрид **C** – результат внутримолекулярного пушпального замещения аминогруппы моноамида **A** его карбоксильной группой:



Карбоксильная группа моноамида **A** ведет себя как бифункциональный катализатор, проявляющий в процессе замещения и нуклеофильные, и электрофильные свойства. Вследствие внутреннего электрофильного катализа соединение **A** менее чувствительно к изменению каталитических свойств среды, чем вещество **B**. Уменьшение pH приведет к более значительному росту скорости гидролиза бензамида **B** по сравнению с моноамидом **A**.

V. Задача про непростые превращения (20 баллов) – решение.

1. Схема превращений имеет следующий вид:



Внутренняя координационная сфера комплексов **A**, **C**, **E** и **F** имеет плоскочетырёхугольное строение, а комплексов **B**, **D**, **J-I** – октаэдрическое.

Названия веществ:

A – трихлороамминплатинат(II) калия

- B** – хлорид *гран*-трихлоротриамминплатины(IV)
- C** – *цис*-дихлородиамминплатина
- D** – *цис*-тетрахлородиамминплатина(IV)
- E** – хлорид хлоротриамминплатины(II)
- F** – *транс*-дихлородиамминплатина
- G** – хлорид *транс*-дихлоротетраамминплатины(IV)
- H** – хлорид *ос*-трихлоротриамминплатины(IV)
- I** – *транс*-тетрахлородиамминплатина
- J** – хлорид *цис*-дихлоротетраамминплатины(IV)