

**Задачи регионального тура олимпиады по химии 2019/2020 уч.г.
11–12 классы**

Задача 1. Химия масляной кислоты (8 б)

Бутановая или масляная кислота является карбоновой кислотой с неприятным запахом. Ее можно получить, например, из бутанола-1 в реакции с перманганатом калия в кислой среде.

а) Расставь недостающие коэффициенты в уравнение реакции:



В реакции бутановой кислоты с аммиаком образуется соединение **А**. В реакции бутановой кислоты и поташа (K_2CO_3) образуются соединение **В**, вода и бесцветный газ.

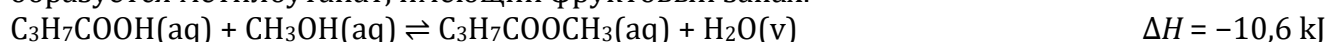
б) Напиши уравнения реакций обеих реакций и расставь коэффициенты. (2)

с) Расположи бутановую кислоту, бутан, бутанон и бутанол-1 в порядке возрастания температуры кипения. (1,5)

д) Поставь значок «✓» в соответствующие графы таблицы, если вещество при комнатной температуре растворимо в воде ($> 1 \text{ г}/100 \text{ см}^3$ воды). (1,5)

	Бутановая кислота	Бутан	Бутанон	Бутанол -1
Растворимо				

В равновесной кислотно-каталитической реакции бутановой кислоты с метанолом образуется метилбутанат, имеющий фруктовый запах:



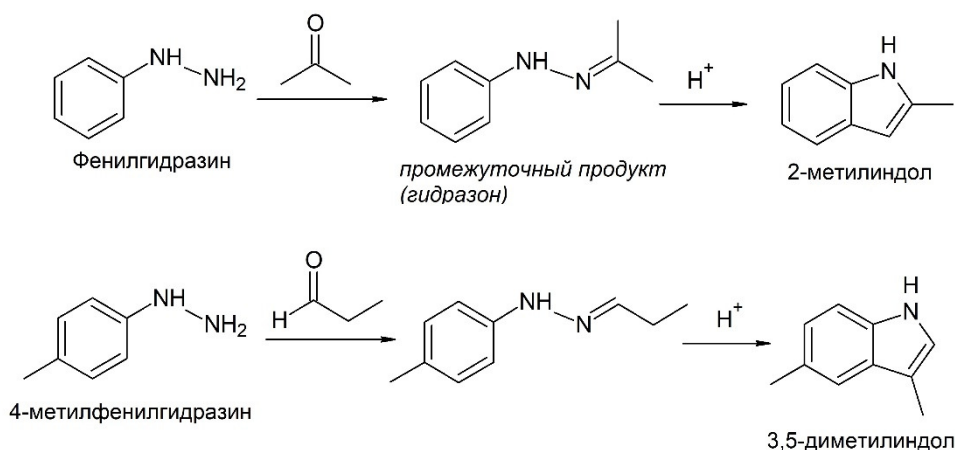
е) Поставь значок «✓» в соответствующие графы таблицы, чтобы показать, как влияет на смещение равновесия и на скорость прямой реакции **i)** повышение температуры, **ii)** перемешивание сливаемых растворов, **iii)** прибавление воды и **iv)** прибавление метанола. (2)

	Равновесие			Скорость прямой реакции		
	Сдвигается в сторону образования продуктов	Сдвигается в сторону образования исходных веществ	Не сдвигается	Возрастает	Уменьшается	Не меняется
i)						
ii)						
iii)						
iv)						

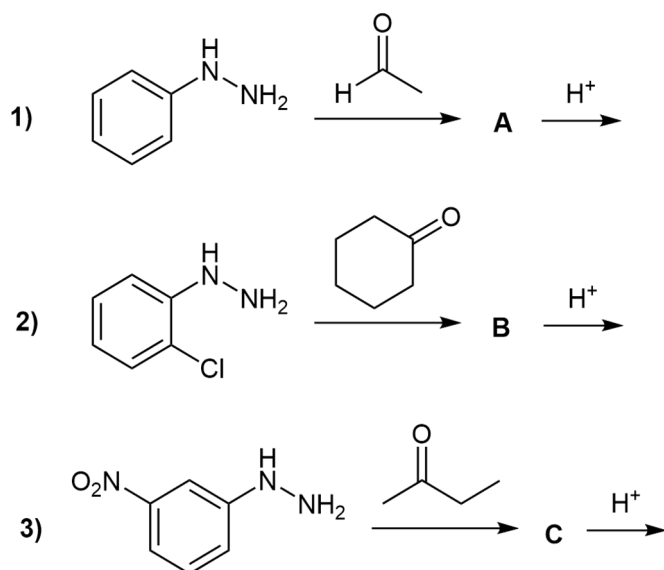
Задача 2. Синтез индола по Фишеру (12 б)

Индольная конденсация по Фишеру является одной из старейших методов получения циклических соединений. Данный метод был открыт Эмилем Фишером еще в 1883 году и до сих пор широко применяется для синтеза индолов.

Синтез исходит из фенилгидразина (в ароматическом ядре которого могут быть дополнительные заместители) и альдегида или кетона. В качестве промежуточного продукта образуется гидразон, который в ходе кислотно-каталитического превращения дает индольный продукт. Ход данной реакции поясняют следующие примеры:



Ниже приводятся структурные формулы исходных веществ для трех синтезов индолов по Фишеру.



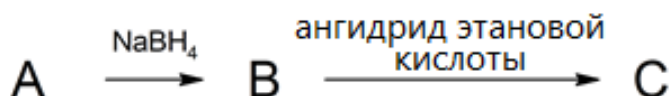
Напиши для каждой реакции (1–3):

- Номенклатурные названия исходных веществ (замещенного гидразина и карбонильного соединения). (3)
- Структурные формулы гидразонного промежуточного продукта (А, В, С). (3)
- Структурные формулы всех возможных индольных продуктов. (6)

Задача 3. Ароматические соединения (10 б)

Ароматическое соединение **X** содержит по массе 17% кислорода. При нитровании **X** степень нитрования продуктов реакции напрямую зависит от концентрации азотной кислоты. При реакции с разбавленным раствором азотной кислоты одним из продуктов реакции получают монозамещенное в *para*-положении соединение **A**, которое используется для синтеза одного известного лекарства. При лабораторном синтезе данного лекарства вещество **A** восстанавливают и получают соединение **B**, которое затем реагирует с ангидридом этановой кислоты ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$), в результате чего образуется лекарственный препарат **C** (151 г/моль).

- Напиши структурные формулы и систематические названия соединений **X**, **A–C**. (6)



В кислотно-каталитической реакции вещества **X** с концентрированной азотной кислотой получают пикриновую кислоту (229 г/моль), которую первоначально применяли как желтый краситель для шерсти и шелка. После Первой мировой войны на о. Муху

пикриновой кислотой окрашивали пряжу для юбок, получая красящее вещество из оставшихся после войны морских мин. Отсюда данное соединение получило название минная желтая. Пикриновая кислота используется в основном как взрывчатое вещество.

б) Напиши структурную формулу пикриновой кислоты. (1)

В реакции соединения **X** с веществом **Y** (в отношении 2:1) получают кислотно-основной индикатор **Z**. Структура его формы H_2In приводится на рисунке. Зависимость цвета этанольного раствора **Z** от pH приводится в таблице 1.

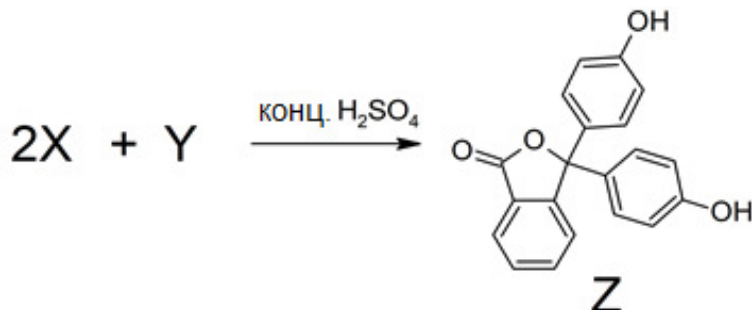


Таблица 1. Зависимость цвета этанольного раствора индикатора **Z** от pH

pH	< 0	0–8,2	8,2–10,0	> 10,0
цвет	оранжевый	бесцветный	ярко-розовый	бесцветный
форма индикатора	H_3In^+	H_2In (Z)	In^{2-}	$In(OH)^{3-}$

с) Напиши структурную формулу соединения **Y**. (1)

д) Напиши структурные формулы H_3In^+ и In^{2-} . (2)

Задача 4. Мочевина и pH (10 б)

Для описания содержания азота используется понятие нитратный азот (обозначают NO_3-N), которое показывает концентрацию в воде атомов азота, содержащихся в нитрат-ионах.

а) Если содержание нитратного азота в колодезной воде равно $10 \text{ мг/дм}^3 NO_3-N$, то превышена ли при этом рекомендуемая предельная норма нитрат-ионов, равная 50 мг/дм^3 ? Обоснуй ответ расчетами. (1)

В качестве удобрения используют три соединения: мочевина ($CO(NH_2)_2$, $1,32 \text{ г/см}^3$), нитрат аммония (NH_4NO_3 , $1,73 \text{ г/см}^3$) и аммиак (NH_3 , 682 кг/м^3). Транспортировка мочевины и нитрата аммония осуществляется в виде гранул, аммиак - в жидком виде. Плотности веществ соответствуют их состоянию при перевозке.

б) Рассчитай, в каком удобрении содержится больше всего азота на один кубический сантиметр. (3)

Под действием бактерий почвы в присутствии воды и кислорода воздуха с мочевиной происходят следующие реакции:

- $(NH_2)_2CO + 2 H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3$
- $(NH_4)_2CO_3 + H_2O \rightarrow NH_4HCO_3 + NH_3 \cdot H_2O$ (pH растет)
- $2 NH_3 + 4 O_2 \rightarrow 2 HNO_3 + 2 H_2O$ (pH уменьшается)
- $HNO_3 + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow NH_4NO_3 + NH_4HCO_3$ (pH уменьшается)
- $HNO_3 + NH_4HCO_3 \rightarrow NH_4NO_3 + H_2O + CO_2 \uparrow$ (pH уменьшается)

Если продукты не реагируют с другими содержащимися в почве соединениями, то можно предположить, что pH ($-\log[H^+]$) почвы определяется равновесием реакций $H_2O + NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H^+$ ($K_1 = 5,6 \cdot 10^{-10}$) и $HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$ ($K_2 = 4,5 \cdot 10^{-7}$), которые описываются уравнением Хендерсона–Хассельбаха:

$$K = \frac{[A^{z-1}][H^+]}{[HA^z]}$$

с) Предположив, что продукты остаются в почве в растворенном виде, рассчитай pH

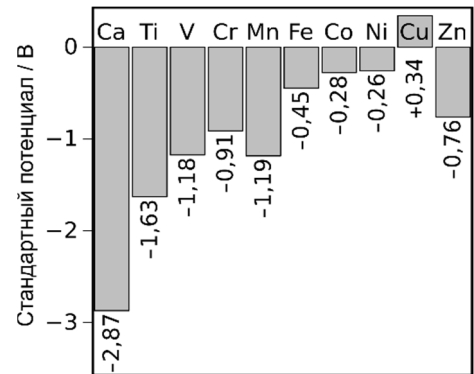
раствора после:

(5)

- i) протекания 1. и 2. реакций, если гидролизуеться 4,8% NH_4^+ -ионов.
 - ii) протекания 1.–4. реакций, если окислилось ровно 12,5% соединений азота.
 - iii) протекания 1.–5. реакций, если окислилось ровно 24% соединений азота.
- d) Рассчитай, сколько м^3 воды потребуется для разбавления азотной кислоты, которая теоретически может образоваться ровно из 1 м^3 мочевины, до рекомендуемой предельной нормы. (1)

Задача 5. Закономерности в ряду активности металлов (10 б)

Окислительно-восстановительные свойства соединения характеризуются его стандартным потенциалом (E°), который показывает способность соединения окислять. Значение E° приводят для полуреакции восстановления в стандартных условиях в водном растворе. На графике приводится зависимость E° от элемента на примере 2-электронного восстановления катионов четвертого периода: $\text{M}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{M}$. Чем выше значение E° , тем более сильным окислителем является соответствующий M^{2+} ион. Это означает, что M^{2+} ион элемента с более высоким стандартным потенциалом может окислить простое вещество элемента М с более низким значением стандартного потенциала.



- a) Как изменяются окислительные способности M^{2+} иона в четвертом периоде периодической таблицы слева направо?
- усиливаются
 - ослабляются (0,5)
- b) Выпиши символы элементов, отклоняющиеся от этой общей закономерности. (1)
- c) Напиши самый сильный и самый слабый окислитель из приведенного ряда M^{2+} ионов. (1)
- d) Укажи стрелкой направление протекания реакции: $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}$. (0,5)
- Более низкое значение стандартного потенциала показывает более высокую стабильность M^{2+} иона, которая зависит в основном от электронной конфигурации иона и от его взаимодействия с окружающей средой. Чем выше заряд иона и меньше размер иона (т.е. выше плотность заряда), тем сильнее водный раствор стабилизирует данный ион. Очень стабильны ионы с конфигурацией инертного газа, а также ионы, у которых d -подуровень заполнен наполовину или полностью.
- e) Выбери фактор(ы), которые(-ый) обуславливают(-ет) наиболее низкое значение $E^\circ(\text{Ca}/\text{Ca}^{2+})$ по сравнению со значениями $E^\circ(\text{M}/\text{M}^{2+})$ в данном ряду элементов. (1)
- бóльшее значение заряда иона
 - меньший радиус иона
 - электронная конфигурация
 - наполовину или полностью заполненный d -подуровень
- f) Выбери фактор(ы), которые(-ый) обуславливают(-ет) отклонение выбранных в пункте b) элементов от общей закономерности. (2)
- бóльшее значение заряда иона
 - меньший радиус иона
 - электронная конфигурация
 - наполовину или полностью заполненный d -подуровень
- g) Напиши электронную конфигурацию атома меди. (1)
- h) Стандартные потенциалы Cu^{2+} и Cu^+ равны соответственно +0,34 В и +0,52 В, что

указывает на более высокую стабильность Cu^{2+} иона. Подчеркни то прилагательное, которое **правильно** описывает свойства ионов:

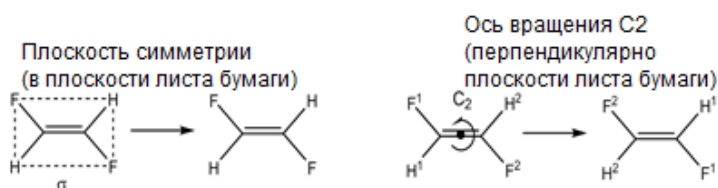
- Cu^{2+} имеет больший/меньший радиус, чем у Cu^+
 - Cu^{2+} имеет больший/меньший заряд, чем у Cu^+
 - для относительной стабильности Cu^{2+} и Cu^+ электронная конфигурация является более важным/менее важным фактором, чем взаимодействие с водным раствором.
- (3)

Задача 6. (20 б)

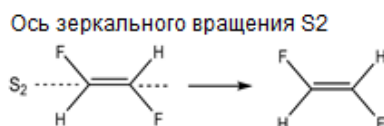
I часть – Симметрия молекул

В числе прочего молекулы можно различать по симметрии. Каждой молекуле характерны определённые элементы симметрии, операции над которыми приводят к виду молекулы, неотличимому от исходного. Далее приведены некоторые операции симметрии и примеры для *транс*-дифторэтена.

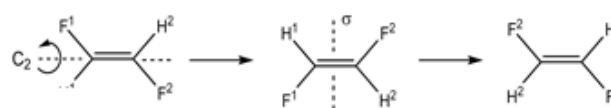
- Плоскость симметрии (σ) – плоскость, которая делит молекулу на две идентичные части и относительно которой эти части являются зеркальными отражениями друг друга.



- Ось вращения (C_n) – ось, вращение относительно которой на $\frac{360}{n}$ градуса приводит к виду молекулы, неотличимому от исходного.

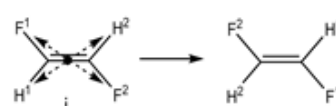


то есть



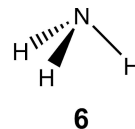
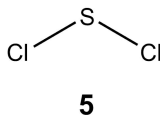
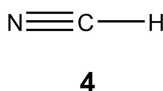
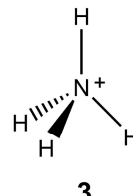
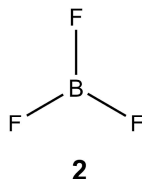
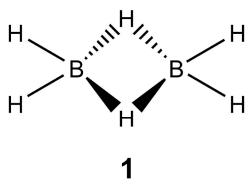
- Тожественность (E) – элемент, в результате операции над которым положения атомов не изменяются, как и в случае с вращением вокруг оси C_1 . Тожественностью обладают все молекулы.

Центр инверсии



- Ось зеркального поворота (S_n) – ось, вращение относительно которой на $\frac{360}{n}$ градуса с последующим отражением относительно перпендикулярно расположенной плоскости приводит к виду молекулы, неотличимому от исходного.
- Центр инверсии (i) – точка в центре молекулы, отражение атомов через которую приводит к виду молекулы, неотличимому от исходного. Инверсия атомных координат $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$ соответствуют операции над осью S_2 .

а) Выбери из соединений **1-6** те, которым характерны следующие группы элементов симметрии:



i) E, одна C_2 , две σ

ii) E, три C_2 , одна C_3 , четыре σ , одна S_3

iii) E, одна C_∞ , бесконечное число σ

(3)

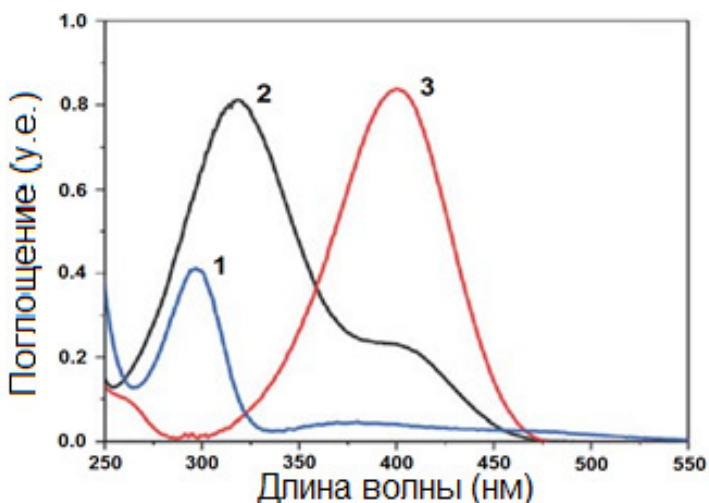
б) Докажи с помощью рисунков, что у метана (CH_4) имеется четыре оси S_4 .

(3)

II часть – Химия нитрофенола

Борогидрид натрия ($NaBH_4$) является широко используемым реагентом в органическом синтезе. $NaBH_4$ хорошо подходит, например, для восстановления кетонов и альдегидов. В присутствии катализатора можно восстанавливать также и содержащие нитрогруппы соединения, например, *p*-нитрофенол (*p*-NF). При прибавлении $NaBH_4$ к бледно-желтому раствору *p*-нитрофенола окраска раствора становится ярко-желтой из-за образования нитрофенолят-иона (*p*-NFL). При прибавлении катализатора желтая окраска раствора слабеет из-за того, что *p*-NFL восстанавливается до *p*-аминофенола (*p*-AF) и в конце реакции раствор полностью обесцвечивается.

Протекание реакции можно отслеживать с помощью UV-vis спектроскопии, так как данные частицы поглощают излучение по-разному в области UV и видимой части спектра. Для этого измеряют поглощение излучения в растворе в определенном интервале длин волн и затем строят график зависимости поглощения от длины волны поглощенного света. Уравнение Ламберта–Бера описывает зависимость поглощения (A) от концентрации частиц в растворе: $A = \epsilon cl$, где ϵ ($M^{-1} \text{ см}^{-1}$) - константа (молярный коэффициент поглощения), которая характеризует, сколько света поглощает раствор при определенной длине волны. Концентрация частицы в растворе обозначена c (M или моль/дм³), l – толщина слоя раствора в кювете в сантиметрах. Величина ϵ может быть разной для каждой длины волны, кроме того ϵ может отличаться для разных частиц при одной и той же длине волны. Максимумом поглощения излучения (A_{max}) называют максимальное поглощение в спектре частицы (см рисунок). Так как максимумы поглощения *p*-NF, *p*-NFL и *p*-AF соответствуют разным длинам волн, то и окраска их растворов разная. На рисунке приводятся спектры поглощения данных частиц (обозначены в произвольном порядке номерами **1-3**). **NB!** Концентрации растворов одного порядка, но не равны.



- a) Определи для каждой частицы, какой спектр поглощения ей соответствует из приведенных линий 1–3. (2)

Для изучения восстановления нитрофенола приготовили раствор *p*-NF, к которому прибавили в избытке NaBH_4 , чтобы весь *p*-NF превратился в *p*-NFL. В полученном растворе максимум поглощения равен $A_{\text{max}} = 1,87$. Затем к раствору прибавили катализатор и регулярно измеряли показания. Изменениями объема раствора при добавлении катализатора можно пренебречь.

- b) Известно, что $\epsilon_{\text{max}}(p\text{-NFL}) = 18700 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и $\epsilon_{\text{max}}(p\text{-AF}) = 1798 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Нанеси на оси графика нужные интервалы значений и нарисуй спектр поглощения раствора для момента, когда восстановилось 80% *p*-NFL. Приведи ход расчетов. (4)



Одним из подходящих катализаторов являются наночастицы золота. Кинетика восстановления на наночастицах описывается механизмом Ленгмюра–Хиншельвуда. Сначала *p*-NF и BH_4^- обратимо адсорбируются (прикрепляются) на катализаторе. Молекулы могут адсорбироваться только на свободных адсорбционных центрах наночастиц, равновесная концентрация которых равна $[S]$. Сначала все центры свободны и их концентрация равна $[S]_0$. После адсорбции частиц происходит восстановление и последним этапом продукт отделяется с поверхности наночастицы.

Степень заполнения поверхности наночастицы θ выражается для произвольной частицы X как $\theta_X = [SX]/[S]_0$, где SX Ленгмюра–Хиншельвуда прикрепившаяся на центр частицы. Константа равновесия (K_X) для X описывает соотношение связанных X, свободных центров и несвязанных X и имеет численное значение. K_X равна равновесной концентрации адсорбированной частицы X, поделенной на произведение концентраций несвязанных частиц X на равновесную концентрацию свободных центров. Это выражается математически: $K_X = [SX]/([S] \cdot [X])$, где квадратные скобки означают концентрацию соответствующей частицы в моль/дм³. Обозначим через θ_{NF} и θ_{B} степени заполнения соответственно *p*-NF и BH_4^- ; K_{NF} и K_{B} означают соответственно константы равновесия адсорбции для *p*-NF и BH_4^- .

- c) Вырази θ_{NF} и θ_{B} через K_{NF} , K_{B} , $[\text{NF}]$ и $[\text{BH}_4^-]$. Предположи, что система находится в равновесии, то есть концентрации частиц во времени не изменяются. (2)

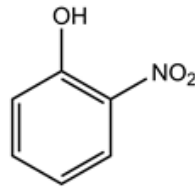
Общая скорость реакции восстановления выражается уравнением $d[\text{NF}]/dt = -kS\theta_{\text{NF}}\theta_{\text{B}}$, где S – общая площадь наночастиц и k – константа скорости реакции восстановления. Скорость восстановления зависит от нескольких параметров, однако экспериментально обнаружена кинетика т.н. псевдопервого порядка, то есть скорость реакции можно выразить через $d[\text{NF}]/dt = -k_{\text{app}}[\text{NF}]$, где k_{app} – мнимая константа скорости (с^{-1}).

- d) Вырази k_{app} через k , S , K_{NF} , K_{B} , $[\text{NF}]$ и $[\text{BH}_4^-]$. (1)

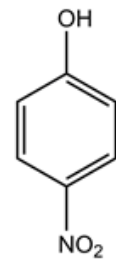
- e) Каким образом следует модифицировать наночастицы золота, чтобы повысить их

каталитическую активность, при условии, что условия реакции, концентрации и количество катализатора останутся такими же? Обоснуй ответ. (2)

Для характеристики свойств наночастиц экспериментально определили значения k_{app} для двух изомеров нитрофенола (*o*-NF и *p*-NF, см рисунок) при различных температурах. На основе полученных данных определили значения энергии активации реакций, которые равнялись $E_a(p\text{-NF}) = 99,40$ кДж/моль и $E_a(o\text{-NF}) = 100,59$ кДж/моль. Зависимость константы скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса, где E_a – энергия активации реакции, $const$ – константа и $R = 8,314$ Дж/моль·К:



o-нитрофенол



p-нитрофенол

$$\text{Уравнением Аррениуса: } k_{app} = const \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

- f) Какие взаимодействия являются причиной различных значений $E_a(p\text{-NF})$ и $E_a(o\text{-NF})$? (1)
- g) Рассчитай температуру (К), при которой восстановление *p*-NF проходит в 1,5 раза быстрее, чем восстановление *o*-NF (при условии, что начальные концентрации веществ равны) (2)