

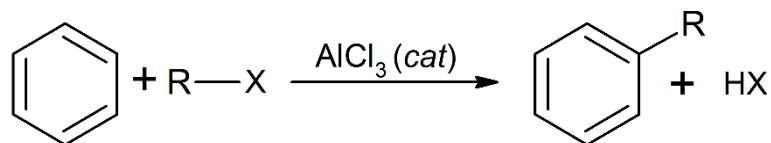
**Задачи регионального тура олимпиады по химии 2018/2019 уч.г.  
11 и 12 классы**

**Задача 1. Повседневная химия (8 б)**

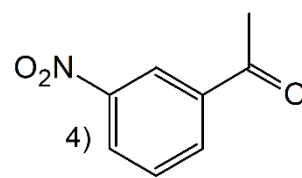
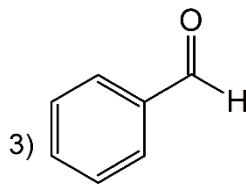
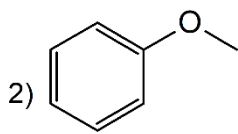
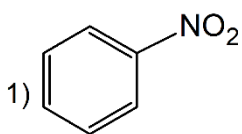
- a) Хлорид **A** – это соединение, применяющееся в домашнем хозяйстве и придающее пламени жёлтый цвет. В реакции между хлоридом **B** и стиральной содой образуется **A** и карбонат кальция. **C** – это малорастворимый в воде хлорид, с массовым процентом хлора  $\omega_{\text{Cl}} = 24,74\%$ . **D** – это самый лёгкий хлорид. Определи хлориды **A–D**. (2)
- b) Азид натрия – это бинарное соединение азота и натрия с молярной массой 65,0 г/моль. Азид натрия – это важнейший компонент автомобильной подушки безопасности. При его разложении на простые вещества подушка наполняется газом. Напиши уравнение разложения азидата натрия. (2)
- c) При разложении 64 г  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  образовался азот и водяной пар. Рассчитай объём выделившегося азота при нормальных условиях. (2)
- d) В штативе стоят три пробирки. В пробирке **X** находится водный раствор  $\text{HCl}$ , в пробирке **Y** – вода и на дне порошок  $\text{CaCO}_3$ , в пробирке **Z** – металлическая медь. Напиши обозначения пробирок (**X**, **Y** или **Z**), в которых при добавлении i) раствора  $\text{NaOH}$  или ii) раствора  $\text{AgNO}_3$  происходит реакция. (2)

**Задача 2. Реакции Фриделя–Крафтса (12 б)**

Реакции Фриделя–Крафтса были открыты Шарлем Фриделем и Джеймсом Крафтсом. С их помощью к ароматическому ядру присоединяют различные заместители. На схеме реакции **R** обозначает углеводородную цепь, **X** –  $\text{Cl}$  или  $\text{Br}$ , а *cat* – катализатор.

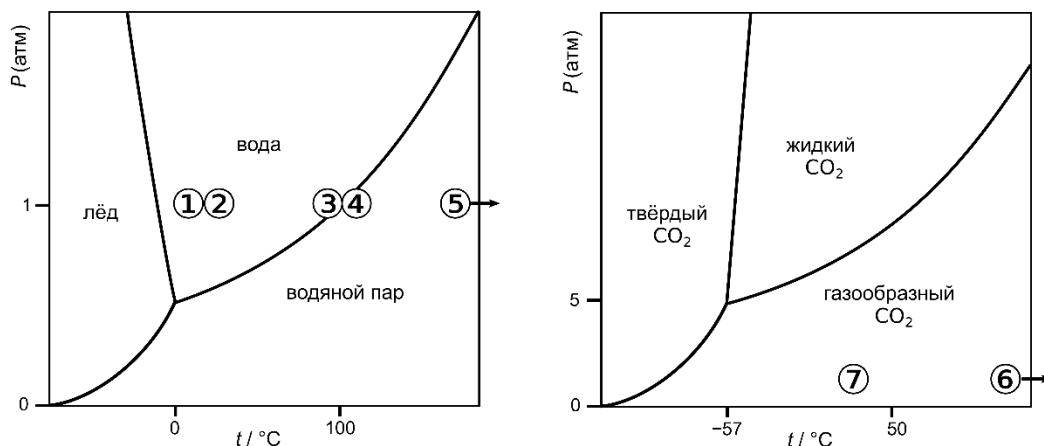


- a) Под действием катализатора при алкилировании по Фриделю–Крафтсу из алкилгалогенида в качестве промежуточного продукта образуется карбокатион. Нарисуй структурные формулы всех изомеров карбокатиона  $\text{C}_4\text{H}_9^+$ . (2)  
К 100 см<sup>3</sup> бензола ( $\rho = 0,88 \text{ г/см}^3$ ) добавили 30 см<sup>3</sup> 2-хлоро-2-метилпропана ( $\rho = 0,84 \text{ г/см}^3$ ). Реакция завершилась в течение пары часов после добавления  $\text{AlCl}_3$ . В результате получилось 25 г чистого и сухого продукта.
- b) Нарисуй структурную формулу продукта. (1)
- c) Рассчитай выход продукта. (4)
- d) Какое из исходных веществ использовали в избытке и почему? (1)
- e) Обозначь в следующих ароматических ядрах атомы С, прилегающие к которым атомы водорода с наибольшей вероятностью замещаются в реакции Фриделя–Крафтса. (4)



### Задача 3. Производство сахара (9 б)

В старые времена сахар получали при помощи карбоната стронция ( $\text{SrCO}_3$ ) из мелассы, полученной при переработке сахарной свёклы. В нижеприведённом описании производственного процесса буквами **A–G** обозначены различные агрегатные состояния  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . На приведённых фазовых диаграммах соответствующие состояния обозначены цифрами ①–⑦. При нагревании карбоната стронция в присутствии **A** образовался  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  и **B**. Полученный гидроксид прореагировал с сахаром ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) из раствора мелассы в горячей **C**. В результате образовался дисахарид стронция ( $\text{SrO} \cdot 2\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ), который отделили фильтрованием. В охлаждённой **D** из дисахаридов получился моносахарид стронция и простейший сахар. При комнатной температуре через раствор моносахарида стронция в **F** пропустили **E**. В результате образовался нерастворимый в воде  $\text{SrCO}_3$ . Чистый сахар и **G** получили при нагревании оставшегося раствора.

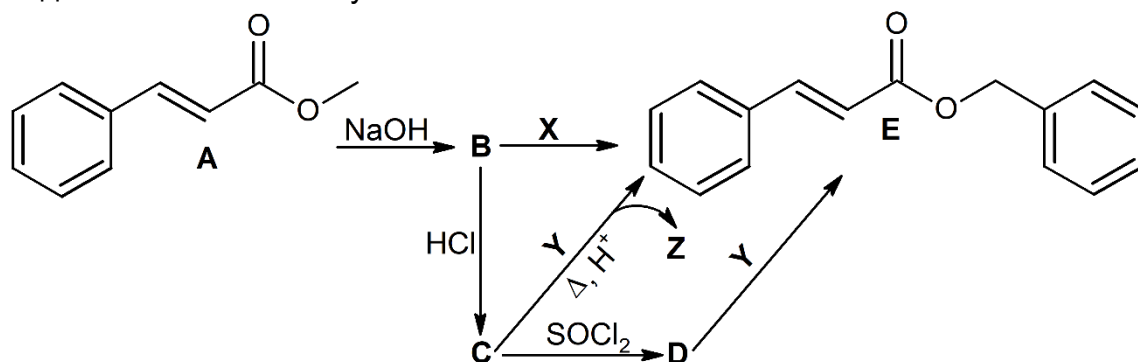


- a) Напиши уравнения всех описанных реакций. (2)
- b) Соедини цифры с соответствующими буквами, сопоставляя обозначенные числами и буквами состояния  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . (7)

### Задача 4. Производные коричной кислоты (10 б)

Сложные эфиры коричной кислоты обладают приятным запахом и поэтому используются в парфюмерии. Бензиловый эфир коричной кислоты **E** значительно менее распространён в природе, чем метиловый эфир **A**. Поэтому бензиловый эфир получают путём синтеза, а в качестве исходного вещества используют **A**. Сначала метиловый эфир гидролизуют, в результате чего образуется соль **B**. Из полученного вещества можно напрямую получить бензиловый эфир при помощи подходящего реагента **X**. Другой возможностью является преобразование соли в кислоту **C** и проведение в условиях кислотного катализа классической этерификации по Фишеру со спиртом **Y**. Такая реакция происходит при высокой температуре и обратима; при этом из спирта **Y** может образоваться в качестве побочного продукта простой эфир **Z**. Поэтому для активации карбоксильной группы используется тионилхлорид ( $\text{SOCl}_2$ ), в реакции с которым из кислоты **C** получается галогенангидрид **D**. По сравнению с кислотой **C** соединение **D** значительно более

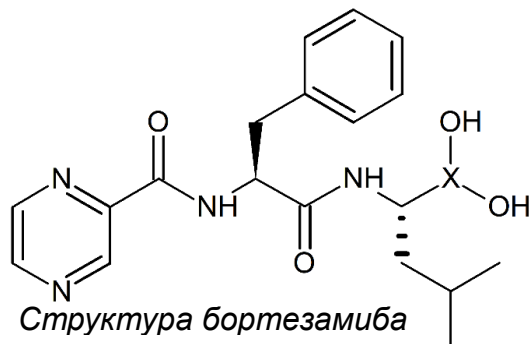
реакционноспособно. Благодаря этому этерификацию со спиртом **Y** можно проводить в более мягких условиях.



- Нарисуй структурные формулы соединений **B**, **C**, **D**, **Y** и **Z**. (5)
- Выбери из списка подходящий реагент **X** и нарисуй его структурную формулу: бензойная кислота, бензальдегид, бензилхлорид, бензилбромид, бензиловый спирт. (2)
- Расположи соединения **A–C**:
  - в порядке увеличения температуры кипения;
  - в порядке увеличения растворимости в воде. (2)
- У соединения **A** имеется один геометрический изомер. Нарисуй его структурную формулу. (1)

### Задача 5. Бортезамиб (11 б)

В приведённой структуре бортезамиба **X**-ом обозначен один элемент. Бортезамиб используется в качестве лекарства при лечении рака костного мозга и его синтезируют из трёх аминокислот (**A**, **B** и **C**). При этом аминокислота, содержащая элемент **X**, не является карбоновой кислотой. В стехиометрической реакции аминокислоты **A**, **B** и **C** реагируют в массовой пропорции 1,000:1,056:1,331.



- Напиши два уравнения последовательных реакций синтеза бортезамиба, используя структурные формулы аминокислот **A–C** и оставив элемент **X** неопределённым. (3,5)
- Определи при помощи расчётов элемент **X**. (2,5)

Для оценки того, как лекарство распределяется между различными органами, полезно знать коэффициент распределения лекарства между октанолом и водой:  $P = c_{\text{октанол}}/c_{\text{вода}}$ , где  $c$  – это равновесная концентрация лекарства в соответствующей фазе. Полученный во время синтеза бортезамиб трижды экстрагировали октан-1-олом по  $30,0 \text{ см}^3$  (в сумме использовав  $90,0 \text{ см}^3$ ) из  $90,0 \text{ см}^3$  водного раствора. Все фракции собрали в один сосуд и определили, что концентрация в водной фазе до экстракции была  $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ мг/см}^3$ , а после стала

$1,17 \cdot 10^{-9}$  мг/см<sup>3</sup>.

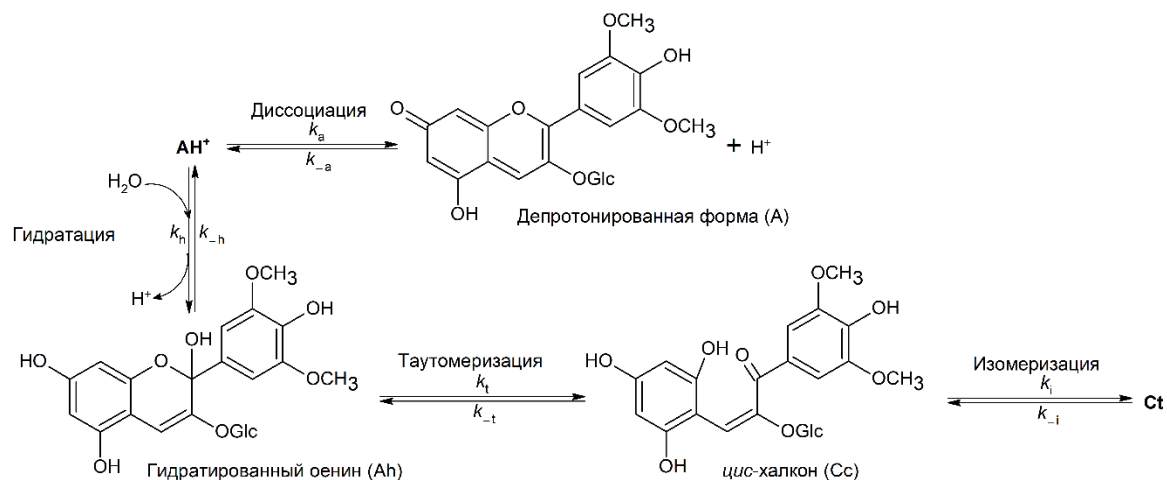
- с) Рассчитайте значение  $P$  для бортезамиба. (4)  
d) Накапливается ли, согласно рассчитанному значению  $P$ , бортезамиб в жировых тканях или в биологической жидкости организма? Ответ обоснуйте. (1)

### Задача 6. Антоцианы (20 б)

Для решения 6й задачи могут быть полезными следующие пояснения:

- I Квадратные скобки обозначают концентрацию частиц в растворе, в котором установлено химическое равновесие, т.е. концентрация частиц не изменяется со временем.
- II  $k_x$  и  $k_{-x}$  обозначают константы скорости прямой и обратной реакций.
- III Константа равновесия ( $K$ ) связывает константы скоростей реакций и равновесные концентрации участвующих в них частиц, а также обладает численным значением. Так как в данной задаче все стехиометрические коэффициенты равны единице, то можно упрощенно принять  $K$  равной отношению произведения равновесных концентраций продуктов к произведению равновесных концентраций исходных веществ. В общем, для реакции  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  константа равновесия выражается как 
$$K_x = \frac{k_x}{k_{-x}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$
, где  $a-d$  – это стехиометрические коэффициенты реакции.
- NB!**  $[H_2O]$  не учитывается в выражении для  $K$ , поскольку вода является растворителем. В контексте данной задачи все растворы разбавленные.
- IV Выражение для массового баланса – это сумма концентраций всех форм определённого вещества, равная его аналитической концентрации, т.е. начальной концентрации вещества. Например, если кислота  $HA$  с аналитической концентрацией  $c_0$  частично диссоциирует на  $A^-$  и  $H^+$ , выражение массового баланса для кислоты:  $c_0 = [HA] + [A^-]$ .
- V Согласно определениям  $pK_a = -\log(K_a)$  и  $pH = -\log([H^+])$ . Аналогично,  $K_a = 10^{-pK_a}$  и  $[H^+] = 10^{-pH}$ .

**1я часть.** Антоцианы являются природными красителями, которые, в зависимости от pH окружающей среды, могут вместе с другими природными соединениями давать красный, фиолетовый или синий цвет. К их числу принадлежит оенин, который содержится в винограде и красном вине. Химическое равновесие антоцианов в водных растворах сложнее, чем просто кислотно-основное, поскольку помимо диссоциации происходят и другие равновесные реакции. На приведенной ниже схеме показаны структуры различных форм оенина, присутствующих в водном растворе, а также обозначены константы скоростей прямых и обратных реакций со значениями приведенными, в таблице.



Диссоциация	Гидратация	Таутомеризация	Изомеризация
$pK_a = 3,8$	$k_h = 0,12 \text{ c}^{-1}$	$k_t = 0,06 \text{ c}^{-1}$	$k_i = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$
	$k_{-h} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$	$k_{-t} = 0,5 \text{ c}^{-1}$	$k_{-i} = 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$

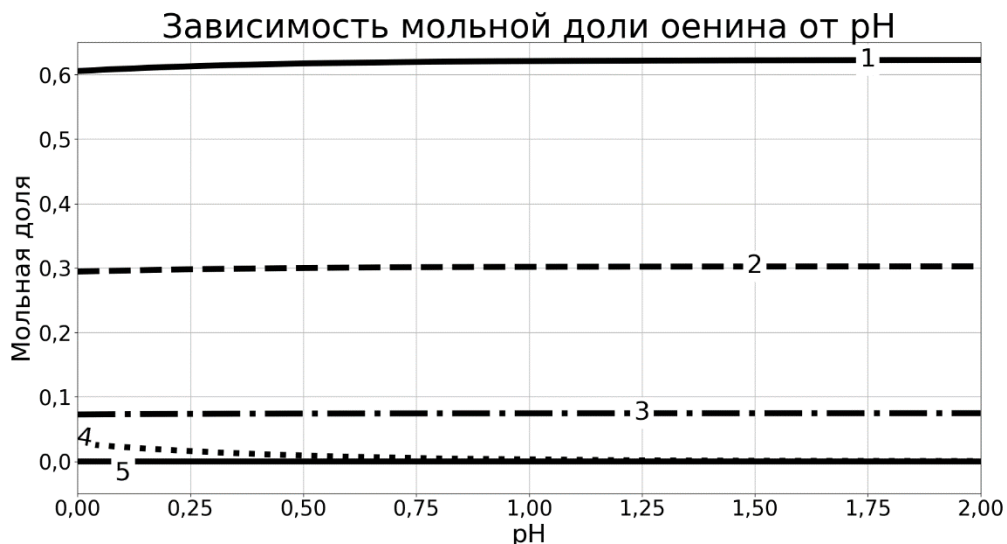
а) Нарисуй структурную формулу протонированной формы оенина ( $\text{AH}^+$ ) и *транс*-халкона ( $\text{Ct}$ ). (2)

Протонированную форму оенина ( $\text{AH}^+$ ) можно рассматривать как кислоту Брёнстеда–Лоури, которая при диссоциации дает ионы водорода.

б) Рассчитай  $[\text{AH}^+]$  при  $\text{pH} = 2,0$  и  $c_0(\text{оенин}) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ . Предположи, что в растворе происходит лишь реакция диссоциации. (2)

Найденное в предыдущем пункте значение  $[\text{AH}^+]$  неточно, поскольку помимо диссоциации нужно учитывать также и другие равновесные реакции.

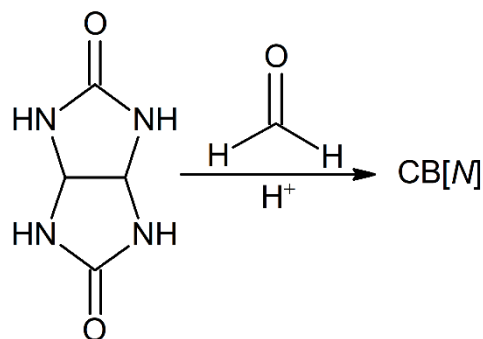
На рисунке приведены зависимости мольной доли различных форм оенина от значения  $\text{pH}$  раствора в интервале от 0 до 2. **ВВ!** Мольная доля одной из форм (линия 5) на несколько порядков меньше прочих, однако не равна нулю!



с) Каким формам оенина ( $\text{AH}^+$ ,  $\text{A}$ ,  $\text{Ah}$ ,  $\text{Cc}$ ,  $\text{Ct}$ ) соответствуют линии 1–5 на рисунке? (2)

- d) Используя выражение массового баланса для оенина и выражения для констант равновесий, выведи уравнение для расчёта  $[AH^+]$  и найди её значение для  $pH = 2,0$  и  $c_0 = 2 \cdot 10^{-5}$  М. **NB!** В таутамеризации гидратированной формы не участвует  $H^+$ . Ион водорода образуется при гидратации протонированной формы оенина. (4)

**2я часть.** Кукурбит[ $N$ ]урилы (сокращенно СВ[ $N$ ]) – это макроциклы, напоминающие большие полые кольца. Они состоят из повторяющихся структурных единиц, число которых в цикле СВ[ $N$ ] обозначается целым числом  $N$ . Кукурбит[ $N$ ]урил можно синтезировать в кислой среде в реакции между соответствующим мономером ( $M_1 = 142$  г/моль) и метаналем.

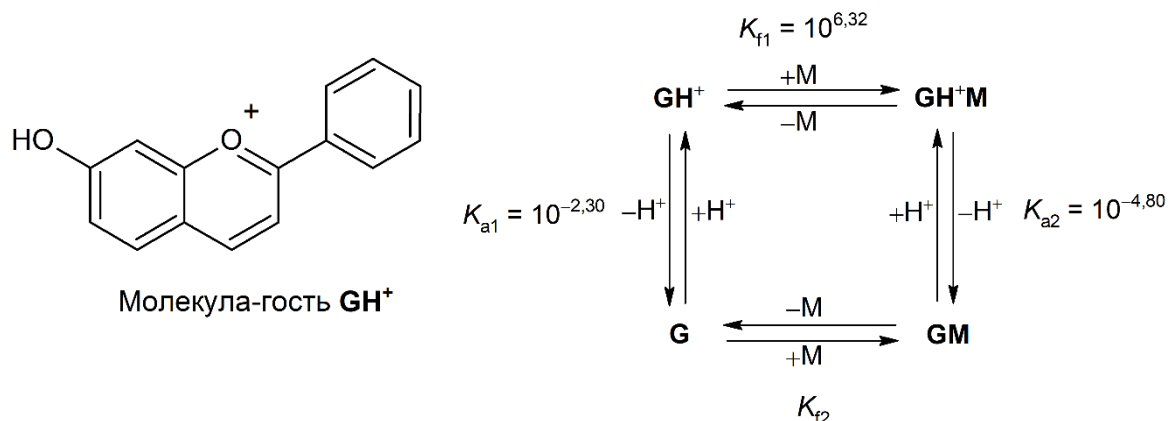


В ходе реакции мономеры соединяются углеродными мостиками ( $-CH_2-$ ) и побочным продуктом реакции является вода. В макроциклах молярная масса повторяющихся звеньев составляет  $M_2 = 166$  г/моль.

Для синтеза макроциклов взяли 2,000 г мономера, добавили *избыток* метаналья и подкислили раствор. Установили, что в соотношении 3:1 образовалось два типа макроциклов, соответственно СВ[ $N$ ] и СВ[ $N+1$ ]. Также известно, что прореагировало 90,0% мономера, а циклов СВ[ $N$ ] получили на 0,944 г больше, чем циклов СВ[ $N+1$ ].

- a) Определи при помощи расчётов значение  $N$ . (4)  
 b) Нарисуй структуру синтезированного СВ[ $N$ ], обозначив повторяющуюся структурную единицу при помощи квадратных скобок и  $N$ . (1)

Кукурбитурилы образуют комплексы типа гость-хозяин (*host-guest*) с другими молекулами в соотношении 1:1. Комплекс образуется, если молекула гость  $GH^+$  (см рисунок) заходит в макроцикл ( $M$ ) и благодаря взаимодействиям удерживается в его полости. Для простоты предположим, что гидратация молекулы гостя и последующие реакции (описанные в 1й части 6й задачи) не происходят, а равновесия в растворе можно описать следующей схемой:



**Обозначения:** молекула гость –  $\text{GH}^+$ , депротонированная молекула-гость –  $\text{G}$ , макроцикл –  $\text{M}$ , комплекс –  $\text{GH}^+\text{M}$ , депротонированный комплекс –  $\text{GM}$ ,  $K_a$  – константа диссоциации соответствующего соединения и  $K_f$  – константа образования соответствующего комплекса.

Хотя макроцикл образует комплексы как с протонированной, так и с депротонированной формами молекулы-гостя, их стабильность сильно отличается.

**с)** Зная, что стабильность комплекса описывается его константой образования  $K_f$ , определи, во сколько раз комплекс ( $\text{GH}^+\text{M}$ ) стабильнее депротонированного комплекса ( $\text{GM}$ ). Чем обусловлено различие? (3)

Кукурбитурилы связывают помимо органических молекул и неорганические частицы. При этом гостем могут выступать соединения как с простой, так и сложной структурой.

**d)** Нарисуй структурные формулы следующих частиц-гостей. Известно, что  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$  напоминает гамбургер и  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  – это ароматический цикл, вольфрамово–серный кластер содержит лишь  $\text{O-H}$ ,  $\text{H}_2\text{O-W}$  и  $\text{W-S}$  связи, при этом от каждый атом вольфрама образует 6 связей.

i)  $\text{SF}_6$

ii)  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$

iii)  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  (2)