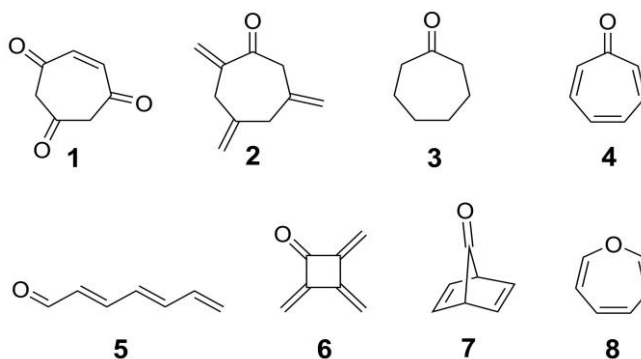


**Задачи регионального тура олимпиады по химии 2020/2021 уч. г.
11–12 классы**

Задача 1. Тест (8 б)

Коричный альдегид ($C_6H_5CH_2CHO$) придает корице её вкус и запах. Его синтезируют реакцией конденсации между бензальдегидом (C_6H_5CHO) и этаналем (CH_3CHO) в присутствии $NaOH$. При окислении коричневого альдегида образуется коричная кислота ($C_9H_8O_2$).

- a) i) Нарисуй структурные формулы бензальдегида, этанала и коричной кислоты. (2)
 ii) Напиши номенклатурное название коричневого альдегида. (1)
- b) Какое утверждение *ложное*? Коричный альдегид содержит: i) ароматическое кольцо; ii) электрофильную функциональную группу; iii) четвертичный атом углерода; iv) гидрофобную функциональную группу; v) только sp^2 атомы углерода; vi) карбонильную группу. (0,5)
- c) Расставь соединения в порядке уменьшения их температуры кипения: i) $NaOH$, ii) бензальдегид, iii) этаналь, iv) коричный альдегид, v) коричная кислота. (1)
- У тропона, т.е. циклогепта-2,4,6-триен-1-она, и бензальдегида одна и та же брутто-формула.
- d) Найди и обведи структуру тропона среди соединений 1–8. (0,5)



При полном разложении 58,42 мг α -аминокислоты **A** под действием энзима PAL образовалось 52,40 мг коричной кислоты, а также выделилось 9,16 см³ газа **X** (300 К, 0,95 атм). Уравнение состояния идеального газа: $pV = nRT$, где $R = 8,314 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$, 1 атм = 101325 Па.

- e) i) Определи при помощи расчетов брутто-формулы газа **X** и соединения **A**. (2)
 ii) Нарисуй скелетную структурную формулу соединения **A**, не учитывая стереохимию. (0,5)
- f) Для синтеза каких жизненно важных биополимеров **A** является исходным веществом? (0,5)

Задача 2. “Утренняя звезда” (9 б)

В древности Венера была известна как “утренняя звезда”. В алхимическом представлении мира из химических элементов Венере соответствовала медь. В настоящее время известно, что Венера, конечно же, не состоит только из меди. Основным компонентом атмосферы Венеры является CO_2 , однако в ее нижних слоях были также найдены SO_3 и водяной пар.

- a) Напиши уравнение реакции между концентрированной серной кислотой и медью, если известно, что отношение молярных масс продуктов равно 1,00 : 8,86 : 3,56. (1)
- b) Рассчитай, сколько км³ воды надо выпарить из 32,4%-го раствора серной кислоты, чтобы получить количество концентрированной серной кислоты (98,0%) необходимое для окисления куска меди массой с Венеру ($m_{\text{Венера}} = 4,9 \cdot 10^{24} \text{ кг}$). Проценты обозначают массовое содержание. (2,5)

Марс, из химических элементов которому соответствовало железо, считался

противоположностью Венеры.

с) Напиши уравнение реакции между железом и водным раствором соли из пункта а). (0,5)

д) Покажи при помощи расчетов, хватит ли соли, образованной из куска меди массой с Венеру, чтобы полностью прореагировать с куском железа, имеющим массу Марса ($m_{\text{Марс}} = 6,4 \cdot 10^{23}$ кг). (1,5)

Из других известных в то время небесных тел Солнцу соответствовало золото, Луне серебро, Меркурию ртуть, Юпитеру олово, а Сатурну свинец.

е) Выбери из перечисленных солей те, из которых выпадет металлический осадок после добавления Cu к их водным растворам. AuCl_3 , AgNO_3 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, FeBr_2 , SnSO_4 , $\text{Pb}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ (1,5)

Некоторые металлы высокой чистоты целесообразно производить электролизом водных растворов их солей, т.е. пропусканием электрического тока через раствор.

ф) Выбери из перечисленных солей те, электролизом водного раствора которых можно получить чистый металл. CrCl_2 , NaCl , CaCl_2 , KCl , NiCl_2 , LiCl , MgCl_2 (1)

Электролизом водных растворов остальных перечисленных солей нельзя получить чистый металл, т.к. вместо катиона металла восстанавливается вода.

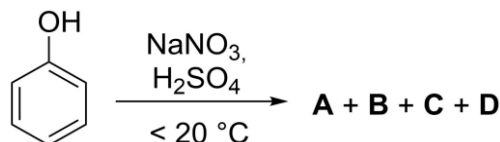
г) Напиши суммарное уравнение реакции электролиза водного р-ра соли MCl_2 в ионном виде, если на аноде образуется Cl_2 , а на катоде H_2 . (0,5)

Эти металлы можно получить электролизом соответствующих им расплавов солей.

h) Напиши суммарное уравнение реакции электролиза расплава MCl_2 в ионном виде, если на аноде образуется Cl_2 , а на катоде чистый металл. (0,5)

Задача 3. Реакции фенолов (11 б)

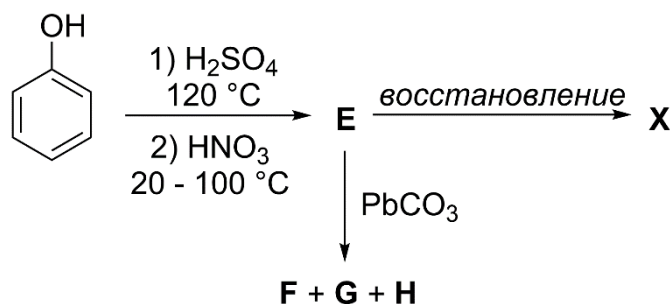
Нитрование ароматических соединений – известная и важная реакция в органической химии. Из-за высокого содержания азота и кислорода, соединения, в составе которых множество нитро-групп, используют в качестве взрывчатых веществ. После обработки фенола смесью нитрата натрия и серной кислоты основными продуктами являются изомеры А и В ($M_A = M_B = 139$ г·моль⁻¹), также в маленьких количествах образуются изомеры С и D ($M_C = M_D = 184$ г·моль⁻¹).



а) i) Нарисуй структурные формулы соединений А и В. (2)

ii) Напиши систематические названия соединений С и D. (2)

Для получения соединения Е ($M_E = 229$ г·моль⁻¹), фенол сначала обрабатывают концентрированной серной кислотой, затем концентрированной азотной кислотой. Соединение Е взрывоопасно, однако оно более стойко к детонации, чем, например, соль F ($M_F = 663$ г·моль⁻¹), которая взрывается уже при малейшем ударе. Соединение F можно синтезировать реакцией Е с карбонатом свинца(II). Побочными продуктами этой реакции являются низкомолекулярные соединения G и H. При нормальных условиях G – газ, а H – жидкость. При восстановлении соединения Е образуется ароматическое соединение X ($M_X = 139$ г·моль⁻¹).



- b) Нарисуй структурные формулы соединений **E–H** и **X**. (4)
- c) Напиши уравнение реакции разложения соединения **F** в среде кислорода, используя *целочисленные* коэффициенты, если известно, что вдобавок к водяному пару и оксиду свинца(II) образуются два растворимых в воде газообразных кислотных оксида. Молярные массы данных оксидов отличаются на 2 а.е.м. (2)
- Кислотность соединений **E** и **X** отличается примерно в 10^9 раз.
- d) Какое из этих соединений является более сильной кислотой? Обоснуй свой ответ. (1)

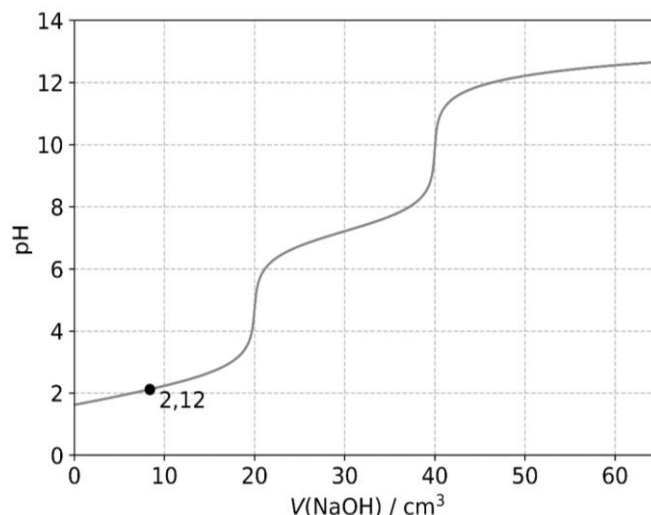
Ülesanne 4. Прохладительный буфер (10 б)

Количество кислоты в растворе можно определить титрованием подходящим основанием. График, описывающий зависимость изменения pH раствора от количества добавленного в ходе титрования основания, называют кривой титрования. Если известны значения констант диссоциации кислоты (K_a), то, используя уравнение Гендерсона–Гассельбаха, можно рассчитать величины pH, отвечающие кривой титрования. Далее приведено уравнение Гендерсона–Гассельбаха и некоторые определения:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right) \quad \text{pH} = -\log([\text{H}^+]) \quad \text{p}K_a = -\log(K_a) \quad K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$[\text{H}^+]$ означает равновесную концентрацию ионов водорода, $[\text{A}^-]$ – депротонированной формы кислоты, а $[\text{HA}]$ – кислоты. Значение $\text{p}K_a$ для первой ступени диссоциации фосфорной кислоты равно $\text{p}K_{a1} = 2,12$.

- a) Напиши уравнение реакции диссоциации H_3PO_4 по первой ступени. (1)
- b) i) Отметь на кривой титрования первую и вторую точку эквивалентности, т.е. точку стехиометричности. (0,5)



На рисунке приведена кривая титрования 100 см^3 $0,100 \text{ M}$ раствора H_3PO_4 , которую получили титрованием $0,500 \text{ M}$ раствором NaOH .

ii) Преимущественно в виде каких ионов фосфорная кислота присутствует в первой и второй точках эквивалентности? (1)

iii) Рассчитай количество вещества (моль) двух основных форм фосфорной кислоты при $\text{pH} = 2,12$. (1)

Буферные системы, основывающиеся на диссоциации фосфорной кислоты по первой ступени, используют в прохладительных напитках для поддержания значения pH. Количество фосфорной кислоты в прохладительных напитках так же можно определить титрованием, однако предварительно надо избавиться от растворенного CO_2 , который там присутствует в виде угольной кислоты

- c) Выбери подходящий способ для удаления растворенного CO_2 из раствора:
- i) добавление слабого основания; ii) добавление сильного основания; iii) фильтрование; iv) нагревание; v) охлаждение. (0,5)

Для достижения первой точки эквивалентности при титровании $10,0 \text{ см}^3$ напитка потребовалось $7,00 \text{ см}^3$ $0,0100 \text{ M}$ раствора NaOH .

d) Рассчитай массу свободного H_3PO_4 в 500 см^3 -ом напитке. $M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98,0 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ (1,5)
Лаборант захотел приготовить фосфатный буфер, значение pH которого было бы 2,55, что соответствует значению pH обычного прохладительного напитка. После растворения необходимого количества фосфорной кислоты и дигидрофосфата натрия (NaH_2PO_4) в воде он получил 500 см^3 буферного раствора, масса H_3PO_4 в котором была равна массе свободного H_3PO_4 в 500 см^3 -ом напитке. Во время проверки pH раствора оказалось, что из-за ошибки в расчетах значение pH оказалось больше, чем ожидалось.

e) Используя уравнение Гендерсона–Гассельбаха, рассчитай значение pH буферного раствора, если H_3PO_4 и NaH_2PO_4 были взяты в мольном соотношении 1:10. (1)

Вместо приготовления нового раствора, лаборант решил скорректировать pH буферного раствора добавлением концентрированной соляной кислоты. *Если у тебя не получилось рассчитать массу фосфорной кислоты в пункте d), то можешь использовать значение массы – 0,400 г.*

f) Используя уравнение Гендерсона–Гассельбаха, рассчитай, сколько см^3 3,00 М раствора HCl придется добавить к буферному раствору, чтобы его pH стал равен 2,55. (3,5)

Задача 5. „Stranger Things“ / “Очень странные дела” - 4 сезон, 8 эпизод (12 б)

Действие происходит 6-го ноября 1991-го года в США, в штате Индиана, в городе Хоукинс.

Героиня с психокинетическими способностями Одиннадцать (Eleven) и начальник полиции Хоппер убегают по коридору школы Хоукинса от демонического чудовища по имени Демогоргон. Хоппер схватил со стены металлическую пластину и так сильно ударил чудовище, что пластина согнулась. Пластина состояла из красноватого металла (элемент X) с хорошей электропроводностью. Разъяренное чудовище выплюнуло концентрированную кислоту A, смесь которой с хлороводородной кислотой способна растворить даже золото. При контакте с кислотой A от пластины остались только темно-синий раствор соединения B, массовое содержание элемента X в котором равно $w_X = 33,88\%$, и коричневатое облако ядовитого трехатомного газа C. Чудище испугалось, но, к несчастью для наших героев, оно побежало в сторону химической лаборатории, где спряталась Одиннадцать.

a) i) Определи элемент X и соединения A–C. (2)

ii) Напиши уравнение реакции между металлической пластиной и концентрированной кислотой A. (1)

Тем временем Одиннадцать искала способ для победы над чудовищем. Она нашла в шкафу порошок вещества D, на банке которого был приведенный справа знак опасности. Соединение D, которое содержит элемент Y IA группы ($w_Y = 38,67\%$), используют, например, в качестве удобрения. Она решила приготовить импровизированную взрывчатку, используя D и пиролизованную биомассу E, состав которой можно приблизительно описать формулой $\text{C}_k\text{H}_l\text{O}_m$. Известно, что после полного сгорания $10,000 \text{ г}$ E в сосуде на $1,0000 \text{ дм}^3$ и при температуре $773,00 \text{ К}$ одним из продуктов образовалось $29,593 \text{ г}$ CO_2 , и давление в сосуде поднялось до $54,810$ атмосфер.



Предположи, что уравнение состояния идеального газа применимо ($pV = nRT$, где $R = 8,314 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$, $1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$). Также в сосуде было точное количество кислорода, необходимое для полного сгорания E и после сгорания в сосуде остаются только газообразные продукты.

К сожалению, в лаборатории не было E. Для замены этого вещества Одиннадцать нашла баллон с соединением F, которое использовали в Первую мировую войну как боевое отравляющее вещество. Соединение F ($M_F = 98,9 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$) получают преимущественно реакцией между двумя ядовитыми двухатомными газами в мольном соотношении 1:1. Молекула одного из этих газов полярна и его также называют “тихим убийцей”, а второй газ – это желтовато-зеленый галоген. Одиннадцать засомневалась, но ради своего же

здоровья решила оставить баллон в покое и продолжить рыться в шкафу дальше.

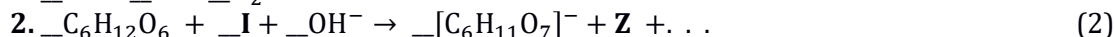
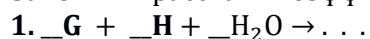
b) i) Закончи уравнение реакции полного сгорания **E**, используя k , l и m при расставлении коэффициентов: $_C_k H_l O_m + _O_2 \rightarrow$ (1)

ii) Определи элемент **Y** и соединения **D-F**. Приведи расчеты для соединения **E**. (4)

Вдруг она вспомнила еще одну реакцию. Девочка схватила с полки банку с порошком черного цвета (соединение **G**) и добавила его в колбу с концентрированным водным раствором неорганического основания **H**, которое обладает резким характерным запахом. **G** – это оксид **Z(I)**, содержание металлического элемента **Z** в котором $w_z = 93,10\%$. При добавлении **G** к водному раствору **H** произошла реакция, в ходе которой образовалось комплексное соединение **I** с линейной геометрией, содержащее катион $[Z(H)_2]^+$. Затем Одиннадцать приготовила водный раствор глюкозы и обрызгала им и раствором **I** окно вытяжного шкафа. Через мгновение из-за образовавшегося в ходе реакции металла (элемент **Z**) на окне образовалась зеркальная поверхность. Нельзя было больше терять времени – девочка залезла в вытяжной шкаф. Чуть позже Демогоргон вырвал дверь в лабораторию, но сразу же попал в замешательство, увидев свое отражение в зеркале, и бросился наутёк. Одиннадцать затаила дыхание, боясь раскрыть свое убежище. Избавились ли они от чудовища? *Продолжение следует...*

c) i) Определи элемент **Z** и соединения **G-I**. (2)

ii) Закончи и расставь коэффициенты в уравнениях реакций:

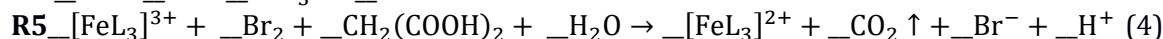
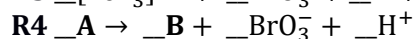
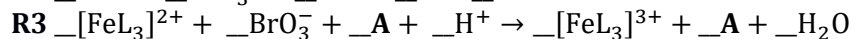
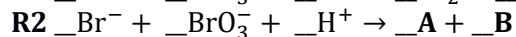
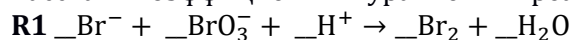


Задача 6. Химические волны (20 б)

Крайне интересный класс реакций составляют т.н. колебательные реакции, в которых концентрации частиц изменяются периодически. Механизмы таких реакций очень сложны и состоят из множества элементарных реакций. Одной известной колебательной реакцией является реакция Белоусова-Жаботинского (БЖ), где окислитель – бромат-ионы (BrO_3^-). Механизм реакции БЖ, реакционная смесь которой состоит из ионов BrO_3^- , Br^- и H^+ , воды, ферроина ($[Fe(o-phen)_3]SO_4$, где *o-phen* обозначает 1,10-фенантролин (далее обозначен как L)) и пропан-1,3-диовой кислоты, можно упрощенно описать циклом из пяти элементарных реакций (**R1–R5**). В ходе реакций **R1** и **R2** ионы Br^- и BrO_3^- реагируют в кислой среде. Однако, в случае первой реакции (**R1**) из них образуются молекулярный бром и вода, а во втором случае (**R2**) кислородсодержащие кислоты брома **A** и **B** (описываемые формулой $HBrO_n$). В кислоте **A** содержание кислорода по массе в 1,717 раз больше, чем в **B**. Если концентрация бромид-ионов в реакционной смеси мала, то начинает доминировать элементарная реакция **R3**, в ходе которой бромат-ионы восстанавливаются, а железо(II), входящее в состав ферроина, окисляется. **R3** – автокаталитическая реакция, т.е. реакция, продукт которой (здесь соединение **A**) является одновременно и катализатором этой самой реакции, из-за чего концентрация этой частицы возрастает экспоненциально. Протекание реакции **R3** ограничивается диспропорционированием соединения **A** (**R4**), где образуются соединение **B** и ионы BrO_3^- . Реакционный цикл заканчивается элементарной реакцией **R5**, в которой молекулярный бром и железо(III), входящее в состав ферроина, проявляют себя как окислители. Соотношение Br_2 и $[FeL_3]^{3+}$ в реакции равно 1:6. В качестве восстановителя в данной реакции выступает пропан-1,3-диовая кислота. После реакции **R5** цикл повторяется заново.

a) Определи формулы кислот **A** и **B**. Приведи расчеты. (2)

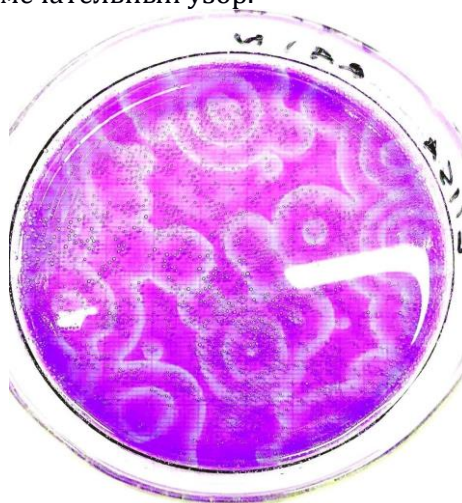
b) Расставь коэффициенты в уравнениях реакций **R1–R5**.



Реакция БЖ далека от термодинамического равновесия, из-за чего может показаться, что колебания не прекращаются. В действительности же концентрация одного из компонентов постоянно уменьшается, и через длительный промежуток времени реакционная смесь достигнет равновесия.

с) Из-за какой реакции в пункте **b)** равновесие в системе сдвинуто в сторону продуктов? (1,5)
Кратко объясни свой ответ.

Вместо ферроина в реакции БЖ также можно использовать редокс пару $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2/\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ или смесь этой пары с ферроином. Благодаря различию в цвете между комплексными ионами $[\text{FeL}_3]^{2+}$ и $[\text{FeL}_3]^{3+}$, колебания можно увидеть, если поместить реакционную смесь в чашку Петри. В месте, где реакция инициируется, т.е. в нуклеационном центре, концентрация ионов Br^- падает (из-за реакций **R1** и **R2**). Затем следует цепь из сложных физико-химических процессов, в результате чего из нуклеационного центра начинает распространяться круговая волна. При подходящих условиях, колебание концентраций частиц в нуклеационном центре продолжается и образуется следующая волна. В итоге в чашке Петри образуется замечательный узор.



На рисунке изображен БЖ осциллятор.

NB! Действительные цвета реакционной смеси были изменены.

Провели эксперимент для изучения кинетики колебательной реакции. Для этого приготовили 4 реакционные смеси с разными соотношениями концентраций серной кислоты и бромат-ионов. Сначала в химическом стакане смешали 3,0 см³ пропан-1,3-диовой кислоты, 3,0 см³ $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ и 2,0 см³ раствора ферроина. Затем к смеси добавили приведенные в таблице в пункте **d)** объемы дистиллированной воды и растворов 1,50 М H_2SO_4 , 1,00 М NaBrO_3 . Получили 30,0 см³ реакционной смеси (в таблице: смесь), часть которой перенесли в чашку Петри. После появления видимых круговых узоров измерили время (t), которое потребовалось волновому фронту для преодоления расстояния в 5 мм. Измерения повторили три раза с каждой реакционной смесью (соответственно t_1 , t_2 и t_3). Экспериментально полученные данные приведены в таблице снизу.

d) Дополни таблицу для реакционных смесей **1–4**, вписав недостающие:

- i)** концентрации серной кислоты и бромат-ионов;
- ii)** среднюю скорость (v) волнового фронта, рассчитанную на основе трех измерений.

(3)

Смесь	$V(\text{H}_2\text{O})$ (см ³)	$V(\text{H}_2\text{SO}_4)$ (см ³)	$V(\text{NaBrO}_3)$ (см ³)	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (М)	$[\text{BrO}_3^-]$ (М)	t_1 (с)	t_2 (с)	t_3 (с)	v (мм·мин ⁻¹)
1	9,0	10,0	3,0	0,50		61,58	62,00	63,57	
2	12,0	7,0	3,0			108,10	106,93	107,22	
3	8,1	10,0	3,9	0,50	0,13	55,42	56,12	54,71	
4	9,9	10,0	2,1	0,50	0,07	76,32	76,67	78,37	

При определенном значении pH раствора, скорость распространения волнового фронта в растворе можно описать уравнением $v = \sqrt{p \cdot [\text{BrO}_3^-] + q}$, где p ($\text{мм}^2 \cdot \text{мин}^{-2} \cdot \text{М}^{-1}$) и q ($\text{мм}^2 \cdot \text{мин}^{-2}$) – это экспериментально определяемые константы.

е) Рассчитай значения констант p и q , используя данные смесей **3** и **4**. (2)

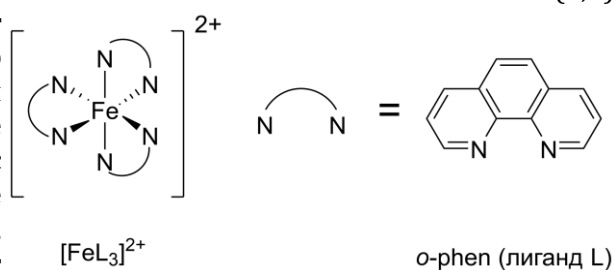
В данных условиях уравнение упрощается до $v = k[\text{H}_2\text{SO}_4]^\alpha [\text{BrO}_3^-]^\beta$, где k , α и β – константы.

ф) Рассчитай значение α , используя данные для смесей **1** и **2**. Рассчитай значение β , используя данные для смесей **3** и **4**. (3)

Эксперимент повторили с реакционной смесью, где $[\text{H}_2\text{SO}_4] \gg 0,50 \text{ М}$. На основании новых результатов заключили, что $\alpha \approx 0,5$, что согласуется с теоретическим значением α .

г) Объясни кратко, почему теоретическое и экспериментально определенное значения α различаются. *Подсказка: как было показано в пункте б), вместо H_2SO_4 в элементарных реакциях участвует часть ионов водорода.* (0,5)

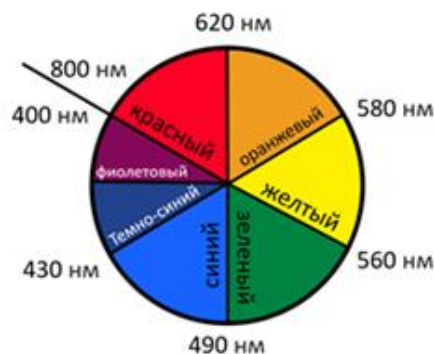
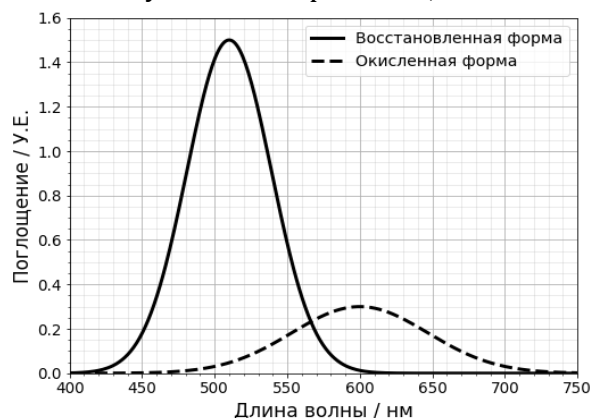
В комплексных соединениях различают внутреннюю и внешнюю сферы. Во внутренней сфере ферроина находятся три молекулы 1,10-фенантролина, которые образовали химические связи с центральным ионом Fe^{2+} через свободные электронные пары на атомах азота. Полученный комплекс имеет



октаэдрическое строение и может присутствовать в виде двух оптических изомеров, один из которых приведен на рисунке справа. В случае оптической изомерии, внутренние сферы двух изомеров представляют собой два несовместимых в пространстве зеркальных отражения друг друга.

h) Нарисуй структурную формулу оптического изомера, приведенного на рисунке $[\text{FeL}_3]^{2+}$. (1)

Поглощение описывает способность раствора поглощать излучение с определенной длиной волны. Чем больше поглощение, тем меньше интенсивность излучения, прошедшего через раствор, в сравнении с изначальной интенсивностью (до прохождения через раствор). При измерении поглощения в желаемом промежутке длины волны получают спектр поглощения.



На рисунке изображены **идеализированные** спектры поглощения восстановленной и окисленной форм ферроина (слева), а также зависимость между длиной волны и цветом поглощенного света (справа).

i) i) Определи длины волн, отвечающие максимумам поглощения восстановленной и окисленной форм ферроина. (1)

ii) Заполни пропуски правильными цветами. (*Подсказка: каротиноиды, отвечающие за цвет морковок, очень хорошо поглощают синий свет.*)

В реакционной смеси БЖ, содержащей ферроин, волны ___ цвета распространяются в растворе ___ цвета. (2)