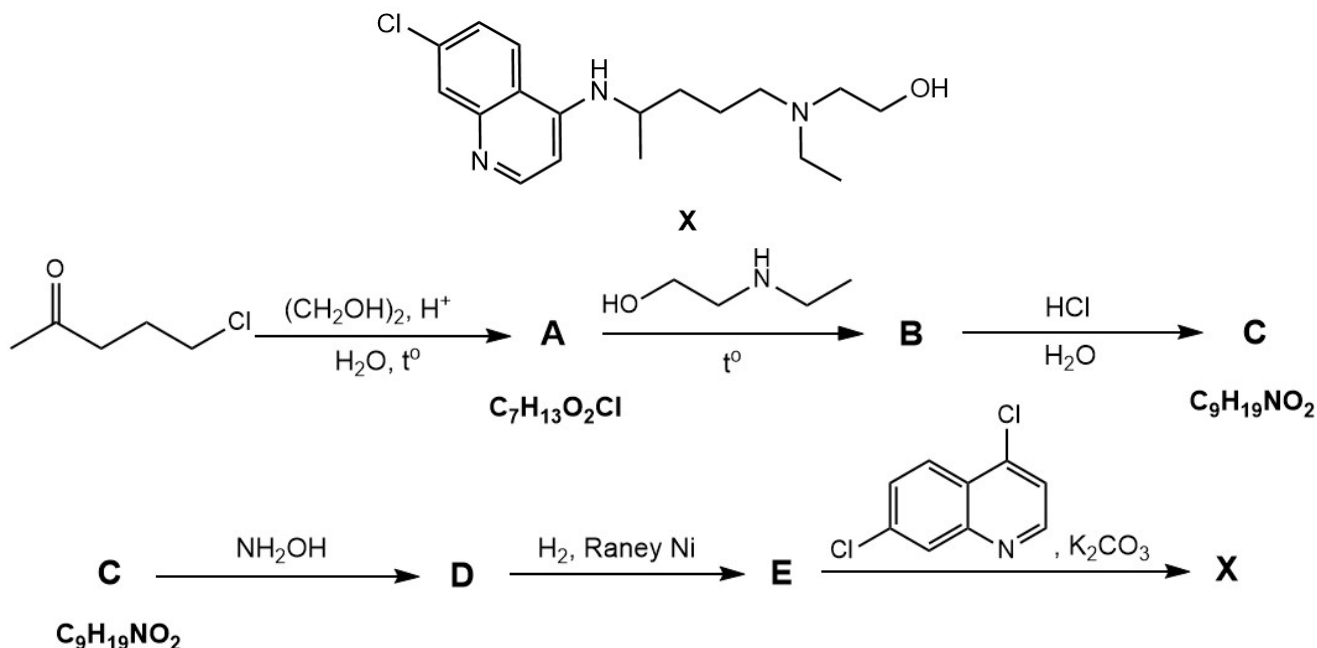


**ОТКРЫТЫЕ СОРЕВНОВАНИЯ ПО РЕШЕНИЮ ХИМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ**  
**Старшая группа (11 и 12 класс)**  
 3 октября 2020

**Задача 1. “Чудо-лекарство” (8 б)**

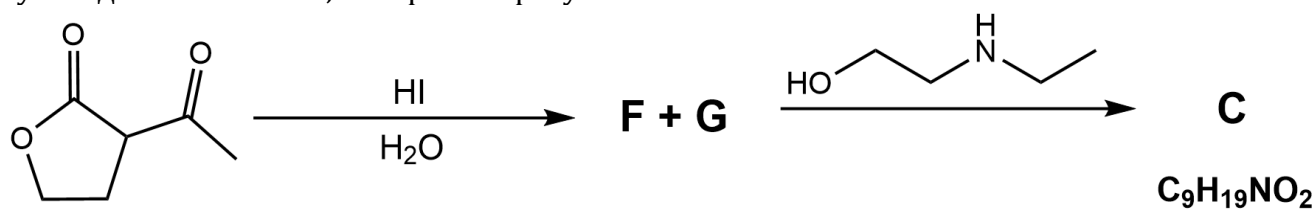
“Чудо-лекарство” X изрядно нашумело в СМИ прошлым летом, в том числе из-за того, что кроме его доказанного медицинского назначения ему предписывали многие другие применения. Однако тщательные исследования показали, что X всё же не способно на чудеса, на которые многие надеялись. Вещество X получают в промышленности из 1-хлоропентан-4-она в шесть этапов (см рисунок).



a) Нарисуй структурную формулу R-изомера “чудо-лекарства”. (1)

b) Нарисуй структурные формулы соединений А–Е. (5)

Для приготовления прекурсора С есть альтернативный путь, схема которого приведена внизу. Соединение G – газ, которого образуется 1 эквивалент по отношению к F.



c) Нарисуй структурные формулы соединений F и G. (2)

**Задача 2. Химия в аквариуме (6 б)**

Рыбам для жизни необходим кислород, растворённый в воде. Минимальная концентрация кислорода необходимая рыбам для нормальной жизни – 4 мг/дм<sup>3</sup>. Концентрация кислорода в воде, находящейся в закрытом сосуде, может упасть ниже этого значения, поэтому для содержания более требовательных рыб количество кислорода в воде нужно увеличивать.

В стоячей воде, используя индигокармин, колориметрически измерили содержание кислорода. Для проведения эксперимента приготовили два стандартных раствора с известной концентрацией кислорода и измерили их поглощения. Поглощение раствора, содержащего 0,2 мкг/см<sup>3</sup> кислорода, составило 0,2170 AU, а у раствора с концентрацией 0,5 мкг/см<sup>3</sup> – 0,3080 AU.

- a) Рассчитай концентрацию кислорода, растворенного в стоячей воде, в единицах измерения мг/дм<sup>3</sup>, если поглощение пробы стоячей воды, разбавленной в 10 раз, составило 0,2530 AU. (3)

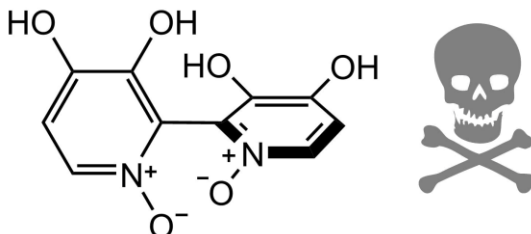
Для повышения количества кислорода в аквариумной воде можно использовать пероксид кальция.

- b) Напиши и расставь коэффициенты в уравнении реакции образования кислорода из пероксида кальция в водном растворе. (1)

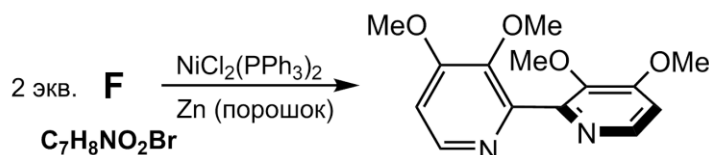
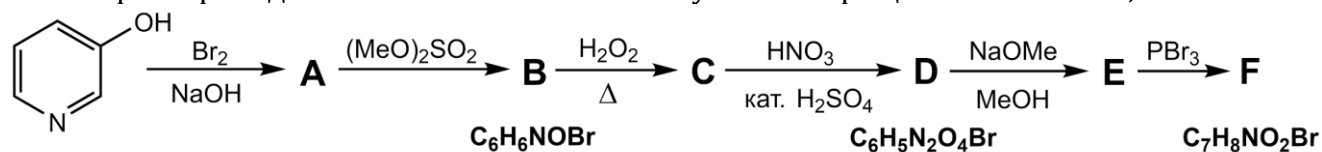
- c) Сколько граммов пероксида кальция нужно добавить к 25 литрам воды, содержание кислорода в которой 0,8 мг/дм<sup>3</sup>, чтобы сделать её пригодной для жизни рыб? (2)

### Задача 3. Опасные грибочки (11 б)

Семейство грибов, название которого мы не можем привести из-за проведения соревнования в веб-среде, имеет чрезвычайное видовое разнообразие, однако съедобных видов среди них немного. Отравление грибами вызывает молекула, приведенная на рисунке ниже. В течение недели после попадания этого вещества в организм возникают необратимые повреждения, при этом первичные признаки отравления отсутствуют. Помимо прочего, к этому действующему веществу не существует противоядия.



Это вещество можно приготовить синтетически из простых молекул в девять этапов, семь из которых приведены на схеме ниже. Используемые сокращения: Me = -CH<sub>3</sub>, Ph = -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

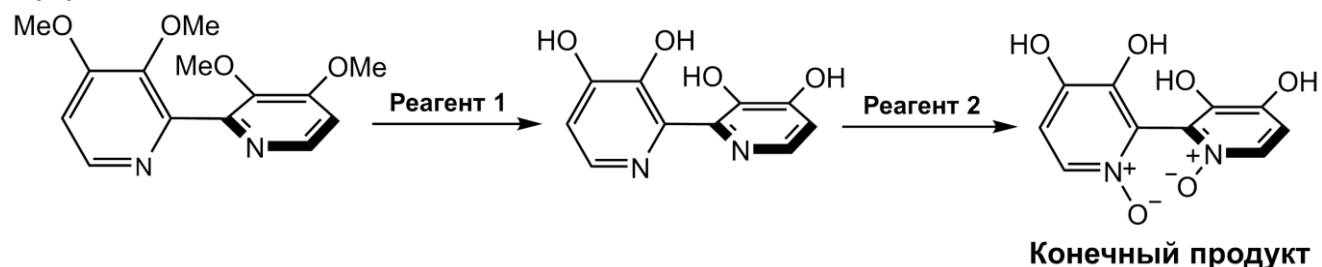


Подсказки:

- A и D получают при помощи реакций электрофильного замещения
- в реакции D→E в качестве побочного продукта образуется 1 экв. неорганической соли
- в реакции E→F PBr<sub>3</sub> выступает в роли восстановителя

- a) Нарисуй структурные формулы соединений A–F. (7)

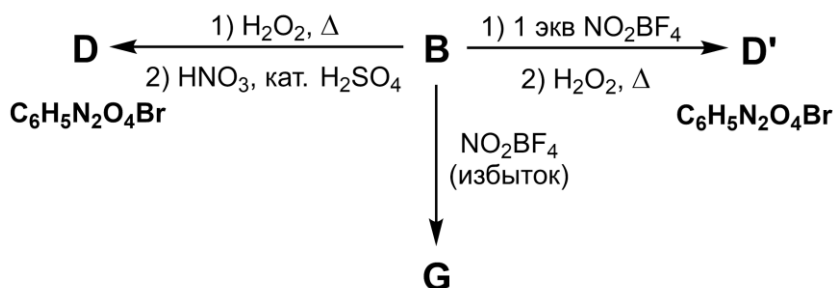
Из приготовленного прекурсора конечный продукт можно получить в два следующих шага:



b) Выбери на место реагентов **1** и **2** подходящие соединения. Et = -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Bu = -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>. (1)

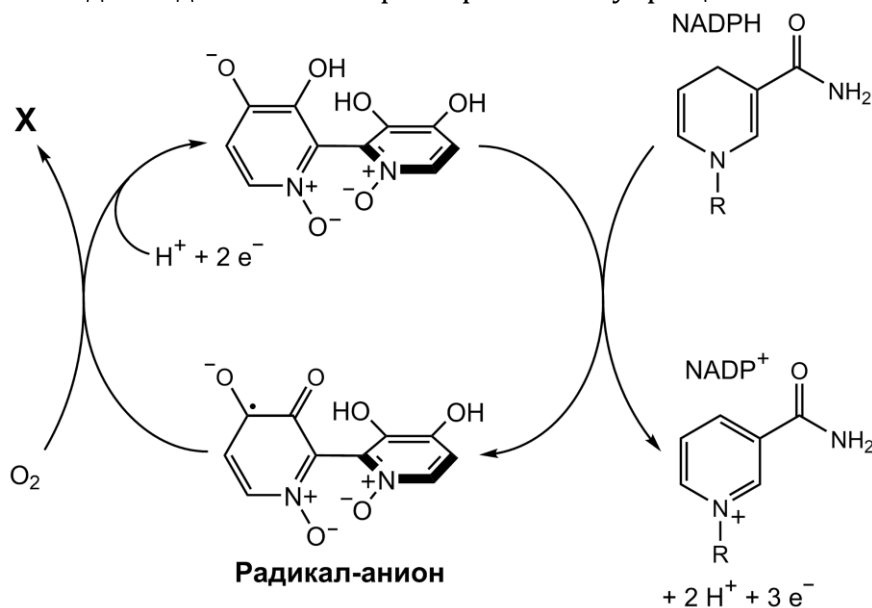
Реагент 1:	Реагент 2:
<input type="checkbox"/> H <sub>2</sub> , Pd/C	<input type="checkbox"/> CF <sub>3</sub> COOH
<input type="checkbox"/> Bu <sub>4</sub> NF	<input type="checkbox"/> <i>мета</i> -хлорпероксибензойная кислота
<input type="checkbox"/> HBr	<input type="checkbox"/> Me <sub>2</sub> SO
<input type="checkbox"/> Et <sub>3</sub> N	<input type="checkbox"/> O <sub>2</sub>
<input type="checkbox"/> LiAlH <sub>4</sub>	<input type="checkbox"/> P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>

Если перед нитрованием соединения **B**, обработать его H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, то образуется в основном соединение **D**. Если же провести нитрование до реакции с перекисью, то образуется соединение **D'**, которое является изомером **D**. При добавлении нитрующего реагента может образоваться и соль **G**, в которой пиридиновый цикл существенно деактивирован. NB! NO<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> – это реагент, выступающий альтернативой смеси HNO<sub>3</sub>/кат. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



с) Нарисуй структурные формулы **D'** и соли **G**. (2)

Причиной отравления считают цитотоксическую частицу **X**, которая возникает в процессе восстановления кислорода при катализирующем воздействии радикал-аниона токсина. Не имеющая значение для задачи часть кофактора NADPH упрощённо обозначена как "R".



d) Какой из перечисленных частиц является **X**? (1)

- 2 O<sup>•</sup>
- O<sub>2</sub>
- O<sub>2</sub><sup>-</sup>
- O<sub>2</sub><sup>2-</sup>
- O<sub>2</sub><sup>+</sup>
- O<sub>3</sub>
- O<sub>3</sub><sup>-</sup>

#### Задача 4. Весёлое титрование (10 б)

Для определения состава ароматической органической кислоты **X** взяли 3,100 мг этой кислоты и сожгли в атмосфере кислорода. В процессе горения выделилось в газообразном виде 0,5560 мг  $\text{H}_2\text{O}$ , 2,420  $\text{см}^3$   $\text{CO}_2$ , а также  $\text{HBr}$ . Горение происходило при нормальных условиях ( $V_m = 22,40$   $\text{дм}^3/\text{моль}$ ). Образовавшийся  $\text{HBr}$  перенаправили в воду. В результате получили раствор, содержащиеся в котором бромид-ионы затем окислили до броматов ( $\text{BrO}_3^-$ ) при помощи гипохлорита ( $\text{ClO}^-$ ) (**Реакция 1**). После этого объём раствора довели дистиллированной водой до 50,00  $\text{см}^3$ . Затем из полученного раствора отмерили пробу в 5,00  $\text{см}^3$ , добавили к ней кислоты и избыток иодид-ионов (**Реакция 2**). Образовавшийся йод выделили из раствора и окислили избытком периодат-ионов ( $\text{IO}_4^-$ ) до иодат-ионов ( $\text{IO}_3^-$ ) (**Реакция 3**). Затем к раствору добавили гептамолибдат-ионы ( $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ), чтобы перевести непрореагировавшие периодат-ионы в пассивную форму  $\text{H}_5\text{I}(\text{MoO}_4)_6$  (**Реакция 4**). Наконец, иодат-ионы, возникшие в **Реакции 3**, оттитровали раствором, содержащим тиосульфат-ионы ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) (0,01937 моль/ $\text{дм}^3$ ) (**Реакция 5**), которого потребовалось 10,03  $\text{см}^3$ . В процессе титрования образуются иодид- и тетрагидрат-ионы ( $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ).

- Напиши ионные уравнения **реакций 1–5** и расставь коэффициенты. (5)
- Для уравнения реакции горения  $\text{C}_k\text{H}_l\text{Br} + m\text{O}_2 \rightarrow x\text{CO}_2 + y\text{H}_2\text{O} + \text{HBr}$  вырази коэффициенты  $x$  и  $y$  через переменные  $k$  и  $m$ . (1)
- Определи при помощи вычислений формулу соединения **X** и напиши его систематическое название, не учитывая изомерию положения. (4)

#### Задача 5. Сладкий элемент (11 б)

Изначальное название элемента **X** происходит от греч.  $\gamma\lambda\upsilon\kappa\acute{\upsilon}\varsigma$ , из-за сладкого вкуса некоторых его солей (мы не советуем их пробовать). Изначально атомная масса **X** оценивалась в 13,8 а.е.м, однако позднее оказалось, что атомная масса была определена неверно. Значение массы исправили, когда опровергли заблуждение, что элемент **X** и ранее уже известный элемент **Y** имеют одинаковую валентность. Причиной данной ошибки послужило, так называемое, диагональное сходство, которое означает, что свойства этих элементов схожи между собой больше, чем с элементами из соответствующим им групп. **X** и **Y** образуют соответственно оксиды **A** и **B**, массовое содержание кислорода в **B**  $w_{\text{O}} = 47,08\%$ .

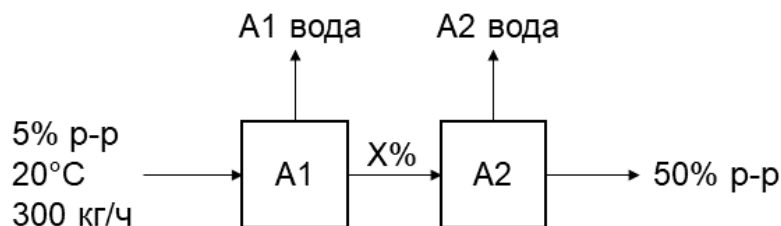
- Определи при помощи расчетов вещества **A**, **B** и элементы **X**, **Y**. Известно, что молярная масса действительного оксида **A** отличается от теоретической молярной массы оксида с неправильной валентностью на 66,92%. (2)

Эти оксиды встречаются в различных известных минералах, которые используют для получения **X**. Химический состав этих минералов можно выразить как  $3\text{A} \cdot \text{B} \cdot 6\text{SiO}_2$ . Для производства чистого **X** минералы сначала подвергают реакции с раствором  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , в результате чего в добавок к  $(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6]$  образуются комплексные соли  $(\text{NH}_4)_2[\text{XF}_4]$  и  $(\text{NH}_4)_3[\text{YF}_6]$ . После термической обработки полученных в-в, образуются соли **C** и **D**, соответствующие элементам **X** и **Y**, а также летучее соединение кремния **E**. Т.к. **D** не растворяется в воде, его легко отделить от **C**. При добавлении к **C** раствора  $\text{NaOH}$  образуется комплексное соединение **F**, при длительном нагревании которого образуется **A**. Для получения **X** из **A** существует множество способов, например, хлоридный или фторидный методы. В случае хлоридного метода, **A** реагирует с углем и хлором, образуя хлорид **G** и оксид **H**. Если заставить **G** реагировать с калием, то одним из продуктов будет чистый **X**. В случае фторидного метода **A** реагирует с  $\text{NaNH}_2$ , образуя комплексное соединение **I**, электролизом которого получают чистый **X**.

- Определи соединения **C–I**. (3,5)
- Напиши уравнения всех упомянутых реакций и расставь коэффициенты. (5,5)

### Задача 6. Химическая инженерия (12 б)

Образующийся в техническом процессе 5%-ный раствор сахара (20 °С, 300 кг/ч) концентрируют при помощи двух испарителей до 50%-ного раствора, испаряя избыток воды в растворе при атмосферном давлении. В обоих испарителях теплообмен на единицу площади (кВт/м<sup>2</sup>) одинаков, однако площадь теплообмена первого испарителя А1 в 2 раза больше, чем у второго испарителя А2. В обоих испарителях в качестве источника тепла используют насыщенный водяной пар (2 бара, 120 °С), который конденсируется в воду (120 °С). Эффективность теплопередачи составляет 90%. Удельная теплота парообразования воды  $\Delta h_v = 2260$  кДж/кг, удельная теплоёмкость воды и 5%-ного сахарного раствора  $c_p = 4,20$  кДж/(кг·К).



- Рассчитай скорость образования 50%-ного сахарного раствора и устранения избыточной воды (кг/ч). (2)
- Рассчитай расход пара для отопления данного процесса (кг/ч). (3)
- Рассчитай содержание сахара в растворе выходящем из первого испарителя (%). (3)
- Будет ли концентрация конечного раствора выше или ниже, если провести следующие изменения: (4)
  - Предварительный нагрев начального раствора до 95 °С перед подачей в испаритель А1.
  - Увеличение скорости потока начального раствора.
  - Увеличение скорости потока пара для отопления.
  - Уменьшение давления при испарении сахарного раствора на 0,5 бар.

### Задача 7. Перетягивание химического каната (10 б)

В процессе химического синтеза часто случается так, что из одного исходного вещества возникает сразу несколько продуктов. Бывают случаи, когда в процессе реакции могут возникнуть как т. н. кинетический, так и термодинамический продукты. При одинаковых условиях возникновение кинетического продукта быстрее, т. к. активационная энергия, необходимая для такой реакции, меньше. Однако термодинамический продукт — стабильнее с точки зрения термодинамики. При оптимизации условий синтеза (температуры, времени и т. д.) можно содействовать возникновению как кинетического, так и термодинамического продуктов. Это называют, соответственно, кинетическим или термодинамическим контролем.

Далее рассмотрим гипотетическую систему, в которой при 298 К исходное вещество А обратимо изомеризуется в X и Y. В случае термодинамического контроля реакции дают проходить длительное время, чтобы система пришла к равновесию. Т. к. реакции обратимы, в итоге преобладает более стабильный продукт. В случае кинетического контроля разложению продуктов на исходные вещества препятствуют. Для этого реакции дают происходить только короткое время, чтобы преобладал продукт, возникающий быстрее, который каким-либо способом извлекают из реакционной смеси. Этот метод основан на идее, что количество продукта, образованного за короткое время, ничтожно мало, из-за чего можно предполагать, что реакций в обратном направлении не происходит и можно пренебречь изменением в количестве исходного вещества.



Значения констант скоростей реакций (298 К):  $k_1 = 0,020 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_{-1} = 0,00050 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 = 0,50 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_{-2} = 1,5 \text{ с}^{-1}$ .

а) Рассчитай молярное соотношение продуктов в данной системе при термодинамическом контроле. (3)

б) Рассчитай молярное соотношение продуктов в данной системе при кинетическом контроле после короткого времени  $\tau$ . (1)

Приготовили раствор **A** с изначальной концентрацией  $1,0 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ .

с) Рассчитай концентрацию термодинамического продукта после длительного промежутка времени. (3)

В теории, для облегчения извлечения кинетического продукта можно использовать потоковую систему, в которую непрерывно входит реагент и из которой также непрерывно выходит продукт. В таком случае каждая маленькая частица объёма реакционной смеси  $\Delta V$  проводит в реакторе количество времени  $\tau$ , необходимое для того, чтобы продукты образовались в желаемой пропорции.

д) Рассчитай количество преобладающего продукта в смеси, вышедшей из реактора после 2,0 часов, если поток **A** с концентрацией  $1,0 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$  входит в реактор со скоростью  $10 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  и проводит там время  $\tau = 0,10 \text{ с}$ . (3)

### Задача 8. Элемент **Z** и его соединения (13 б)

Элемент **Z** образует с кислородом соединения **A** и **B**, при этом количество атомов элемента **Z** в обеих молекулах одинаковое. Процентное содержание **Z** в молекуле **A** – 75,74%, а в молекуле **B** – 65,19%. Молярная масса **B** больше молярной массы **A** на 64,00 г/моль.

а) Определи соединения **A** и **B** и нарисуй их структуры, на которых чётко обозначены межатомные связи. Подсказка: при рисовании структур стоит учитывать закономерности, встречающиеся в периодической таблице химических элементов, например аналогичные соединения, которые образуются из элементов одной группы. (3)

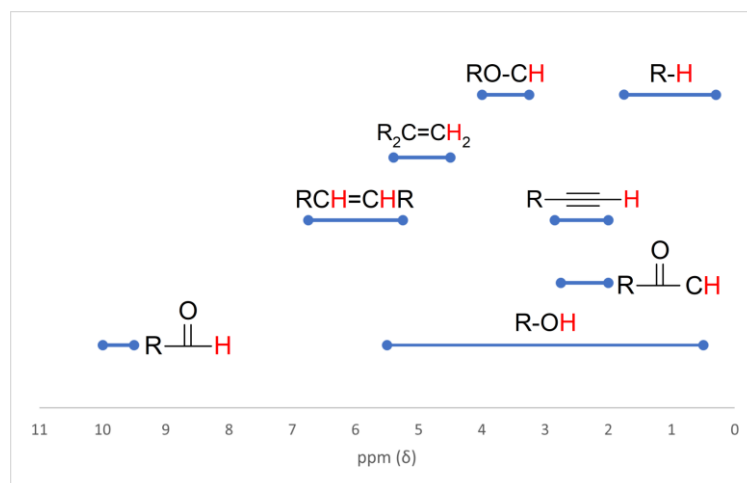
Из соединения **A** можно производить многие другие вещества, содержащие **Z**. При окислении **A** азотной кислотой вдобавок к монооксиду азота образуется ещё и хорошо растворимое в воде бесцветное кристаллическое вещество **C** (**Реакция 1**). При реакции **A** с азотной кислотой и цинком (соотношение  $\text{Zn}$  и  $\text{HNO}_3$  в реакции 1:2), происходит восстановление **Z**. В процессе этой реакции, вдобавок к соли цинка и воде, образуется содержащее **Z** бинарное соединение **D** (**Реакция 2**), которое при комнатной температуре является ядовитым газом с запахом чеснока. При растворении **A** в воде образуются вещество **E** (**Реакция 3**) и вещество **F** (**Реакция 4**), при этом степень окисления элемента **Z** не меняется ни в одной из этих двух реакций. Из веществ **E** и **F**, молекула с большей молярной массой имеет пирамидальную геометрию. **E** и **F** относятся к тому же классу веществ, что и **C**. При растворении **A** в хлороводородной кислоте образуются вода и вещество **G** (**Реакция 5**) – ядовитая маслянистая жидкость, которая широко используется при синтезе органических соединений, содержащих элемент **Z**.

б) Напиши уравнения **реакций 1–5** и расставь коэффициенты. (5)

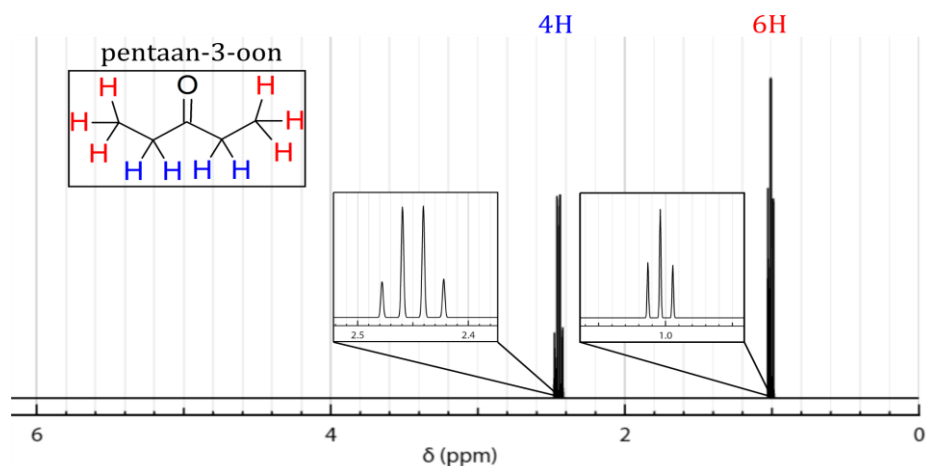
с) Нарисуй структуры соединений **C–G**. (5)

### Задача 9. Структурный анализ (11 б)

Структуры химических соединений можно определять разными способами. Широко используемыми методами структурного анализа являются, например, массовая спектроскопия (МС), при помощи которой определяют брутто-формулу соединения, и спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), которую используют для получения информации о положении атомов в структуре. Самый распространённый вид ЯМР – это спектроскопия протонного магнитного резонанса ( $^1\text{H}$ -ЯМР), которая выявляет информацию о химической среде атомов водорода, входящих в состав интересующего соединения, сравнивая его со стандартным веществом. Для этого используют параметр, называемый *химическим сдвигом* ( $\delta$ ), имеющий численное значение и который характеризует электроотрицательность атомов и функциональных групп, находящихся по соседству с водородом. Чем больше электроотрицательность соседних с водородом атомов, тем сильнее они перетягивают на себя электронное облако водорода и тем больше его химический сдвиг. Химический сдвиг обычно выражают в единицах измерения ppm, то есть миллионная доля от изменения частоты вращения ядра в герцах. Промежутки значений химических сдвигов относительно наиболее часто используемого стандартного вещества – тетраметилсилана (TMS) для некоторых функциональных групп приведены на схеме снизу.



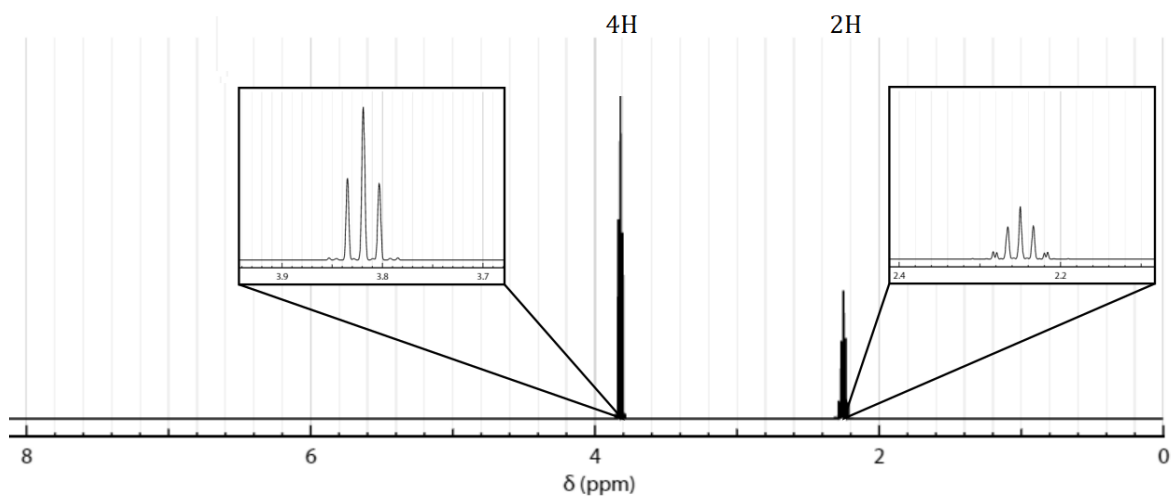
Сигналы химически эквивалентных водородов, т. е. водородов с одинаковым химическим окружением, зачастую объединяются. Относительное количество водородов, соответствующих сигналу, обычно приводится над сигналом (пиком). Ко всему прочему, атомы водорода, находящиеся при соседних атомах углерода, влияют друг на друга. Если у атома углерода рассматриваемого водорода, есть соседние атомы углерода с  $n$  водородами, то сигнал рассматриваемого водорода расщепляется и образуется мультиплет, то есть сигнал с  $n+1$  максимумами. Далее в качестве примера приведён  $^1\text{H}$ -ЯМР спектр пентан-3-она. *NB! Из-за диссоциации сигнал гидроксильной группы в обычных условиях является синглетным, то есть имеет только один максимум.*



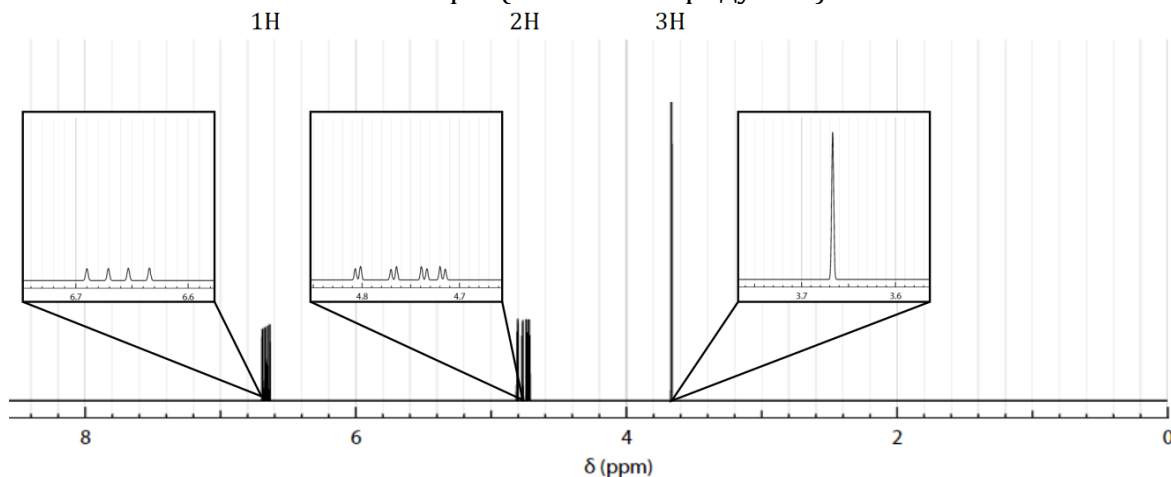
Пример:  $^1\text{H}$ -ЯМР спектра пентан-3-она.

Проведя в лаборатории органический синтез, химик Никита обнаружил, что помимо желанного соединения, образовались также два побочных продукта. Он выделил их и отправил на анализ в другую лабораторию. В результате тщательных анализов он узнал, что брутто-формула обоих побочных продуктов –  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ . Для того чтобы интерпретировать результаты МС и ЯМР, Никита нарисовал структуры всех изомеров для брутто-формулы  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ .

- а) Помогите Никите интерпретировать  $^1\text{H}$ -ЯМР спектры, полученные при анализе, и нарисуйте структурные формулы изомеров, соответствующие побочным продуктам **A** и **B**. Побочному продукту **A** соответствует спектр 1, а побочному продукту **B** – спектр 2. (4)



Спектр 1 (побочный продукт А)



Спектр 2 (побочный продукт В)



Среди нарисованных в предыдущем подпункте структур, есть две пары изомеров, которые являются кето-енольными таутомерами друг друга, т. е. являются разными формами одного соединения. Таутомеры находятся в равновесии в реакционной смеси и отличаются друг от друга только расположением двойной связи и атома водорода. Кето форма в первой паре — это симметричный кетон, а кето форма во второй паре — это альдегид.

**b)** Нарисуй структуры кето-енольных форм для обеих пар таутомеров (всего 4 структуры). (4)

Среди нарисованных изомеров есть также и хиральное соединение.

**c)** Нарисуй структурную формулу хирального изомера  $C_3H_6O$ . (1)

**d)** Нарисуй структуры двух оставшихся изомеров для брутто-формулы  $C_3H_6O$ . (2)