

Открытые соревнования химической олимпиады 2020/2021 учебного года
Старшая группа (11 и 12 классы)
2 октября 2021

1. Аналоговая фотография (10 б)

Аналоговая фотография основывается на желатиносеребряном фотопроцессе, в ходе которого частицы галогенидов серебра, суспендированные в желатине, разлагаются до металлического серебра под действием света. Чем больше света попадает на пленку, тем больше образуется серебра и тем темнее становится пленка

а) Напиши и расставь коэффициенты в уравнении реакции разложения AgBr под действием света. (1)

Так как у аналоговых фотокамер отсутствует автоматический режим, то фотографы-любители вполне могут напортачить с освещением фотопленки. К счастью, пересвеченную или недосвеченную пленку можно исправить, используя окислительно-восстановительные свойства соединений серебра.

Для усиления негативного изображения в недосвеченных фотопленках их замачивают в водном растворе $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В ходе этого процесса частички серебра окисляются, образуя комплексные соли $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (реакция 1). Затем пленку вымачивают в водном растворе Na_2S , чтобы образовались чёрные сульфид серебра(I) (реакция 2) и сульфид свинца(II) (реакция 3). Вдобавок к этому в реакциях 2 и 3 образуется также $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

б) Напиши систематические названия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. (2)

с) Напиши и расставь коэффициенты в уравнениях реакций 1–3. (4)

Пересвеченные фотопленки же замачивают в водном растворе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ для ослабления их негативного изображения. В результате образуется $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (реакция 4), который затем реагирует с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, образуя два водорастворимых комплексных соединения (реакция 5), что и компенсирует пересвеченность фотопленки.

д) Напиши и расставь коэффициенты в уравнениях реакций 4–5. (3)

2. Карбонилы металлов (10 б)

В основном, состав карбонильных соединений металлов хорошо соотносится с так называемым правилом 18-ти электронов, которое следует из теории молекулярных орбиталей. Согласно этому правилу, соединения, в которых количество валентных электронов вокруг центрального атома металла и связанных с ним лигандов равно 18-ти, оказываются намного стабильнее комплексов с этим же металлом и иным числом лигандов. Карбонильным лигандом называют молекулу CO , которая связана с атомом металла через свободную пару электронов, расположенную на атоме углерода. *Например: в $\text{Cr}(\text{CO})_6$ соблюдается правило 18-ти электронов, так как сумма валентных электронов $\text{Cr}(0)$ (всего $6 e^-$) и шести карбонильных лигандов ($6 \cdot 2 e^-$) равна 18-ти.* Учти, что во всех комплексных соединениях из пунктов **а)–д)** соблюдается правило 18-ти электронов.

а) Рассчитай значения индексов a , b и c в соединениях **i)** $\text{Ca}(\text{CO})_a$, **ii)** $\text{Fe}(\text{CO})_b$ и **iii)** $\text{Ni}(\text{CO})_c$. (3)

б) Рассчитай степень окисления переходных металлов в соединениях **i)** $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_d]$, **ii)** $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_e]$ и **iii)** $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_f]$. (3)

с) Нарисуй структурные формулы соединений $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ и $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$. *Подсказка: в данных соединениях присутствуют одинарные связи между атомами металлов.* (3)

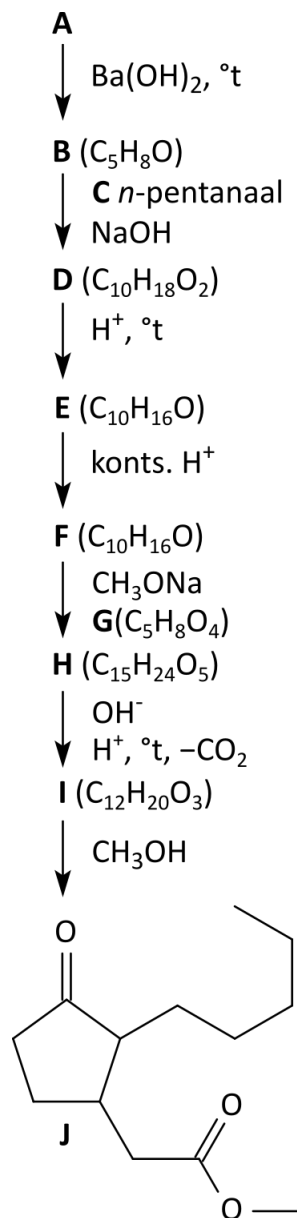
д) Рассчитай значение индекса g в соединении $\text{Cr}(\text{NO})_g$, в котором NO (нитрозильная группа) это трехэлектронный лиганд. (1)

3. Искусственный парфюм (10 б)

Вещество **J** – это искусственный парфюм, который можно синтезировать из гексан-1,6-диовой кислоты (вещество **A**). При нагревании **A** в присутствии $\text{Ba}(\text{OH})_2$ образуется циклический кетон **B** ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$), который затем реагирует с пентаналем (вещество **C**) в разбавленном водном растворе NaOH , образуя **D** ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$). При нагревании **D** в кислой среде образуется соединение **E** ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$). В сильнокислотной среде **E** изомеризуется в **F**, которое отличается от **E** только расположением двойной $\text{C}=\text{C}$ связи. Далее соединение **F** реагирует с диметиловым эфиром пропан-1,3-диовой кислоты (вещество **G**, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$) в метанольном растворе метилата натрия, образуя соединение **H** ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_5$), которое не содержит ни гидроксильной группы, ни двойной $\text{C}=\text{C}$ связи. Если сначала гидролизовать соединение **H** в щелочной среде, а затем полученный раствор подкислить и нагреть, то выделится CO_2 и образуется карбоновая кислота **I** ($\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$). При этерификации **I** с метанолом образуется соединение **J**.

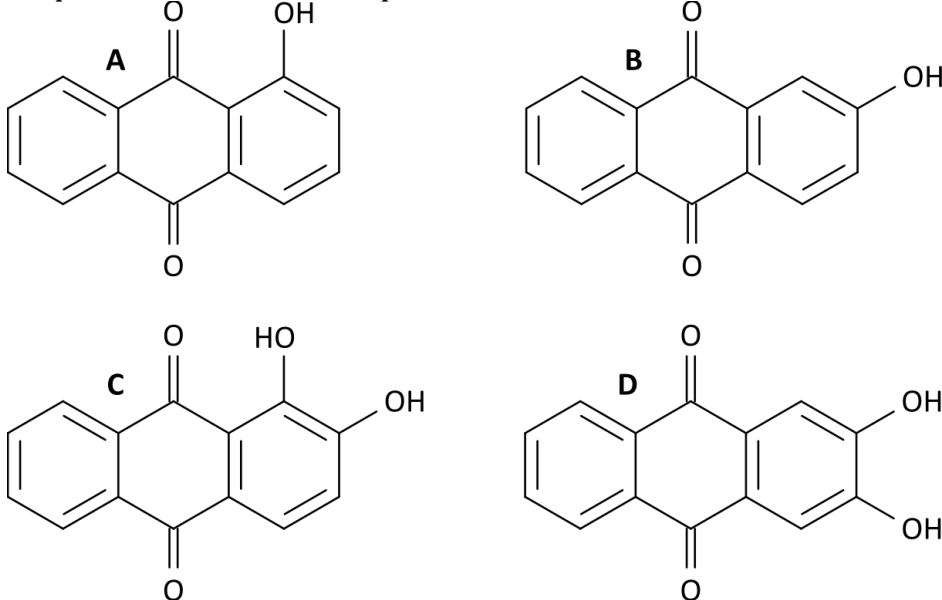
a) Нарисуй структурные формулы соединений **A–I**. (9)

b) Отметь хиральные центры в соединении **J**. (1)



4. Ревень (10 б)

Ревень используется в традиционной китайской медицине из-за встречающихся в нем антрахинонов **A–D**:



a) Нарисуй структурные формулы двух изомеров положения для дигидроксиантрахинона, расположение гидроксильных групп в которых отличается от соединений **C** и **D**. (2)

b) Сколько всего изомеров положения возможно для дигидроксиантрахинона? (1)

c) Определи какая среда будет у водного раствора каждого из соединений **A–D**: кислая, нейтральная или щелочная. (2)

d) Учитывая, что концентрации равны, то рН водного раствора **i**) **A** больше, меньше или равно **B**, **ii**) рН раствора **C** больше, меньше или равно **D**? (1)

При растворении смеси **A–D** в метаноле и затем после добавления $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ цвет раствора меняется на голубовато-фиолетовый из-за образования Mg -содержащих комплексов.

e) Нарисуй структурные формулы *нейтральных* комплексов, в которых один катион Mg^{2+} связан с **i**) двумя ионами **A**, **ii**) двумя ионами **C** и **iii**) двумя ионами **D**. (3)

- f) Кратко поясни почему в ИК спектре соединений **B** и **D** в области $1750\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ наблюдается только одно поглощение в промежутке $1679\text{--}1653\text{ см}^{-1}$, а в спектре соединений **A** и **C** наблюдается два отдельных поглощения в промежутках $1675\text{--}1647\text{ см}^{-1}$ и $1637\text{--}1621\text{ см}^{-1}$, соответственно. Подсказка: в области волновых чисел $1750\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ находятся сигналы от карбонильной группы. (1)

5. Алкалиметрия (10 б)

Метод алкалиметрии и реакцию метанала (CH_2O) с аммиаком (NH_3) используют для определения количества метанала в формалине. $0,300\text{ г}$ формалина (водный раствор метанала) разбавили водой до $25,00\text{ см}^3$. Затем добавили $0,300\text{ г}$ NH_4Cl и $40,00\text{ см}^3$ $0,1000\text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$ раствора NaOH . После завершения реакции, полученный раствор оттитровали $0,1000\text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$ соляной кислотой, которой потребовалось $15,40\text{ см}^3$.

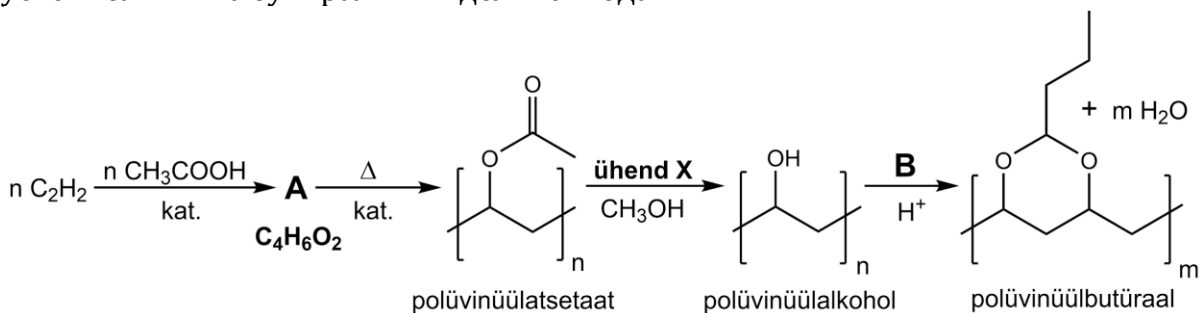
- a) Закончи и расставь коэффициенты в следующих уравнениях: **i)** $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow$; **ii)** $\text{NH}_3 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$; **iii)** $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow$. (2)
- b) Рассчитай массовое содержание метанала в формалине. (3)
Помимо метанала в формалине могут содержаться и другие вещества, например метанол или метановая кислота.
- c) Рассчитай массовое содержание метанала в анализированном образце формалина, если массовое содержание метановой кислоты в нем равно 1%. Предположи, что метановая кислота не реагирует с продуктом(-ами) реакций из пункта **a) ii)**. (2)
- d) Рассчитай pH раствора в точке эквивалентности. (3)
 $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+ \text{ p}K_a = 9,25$
 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}^+ \rightleftharpoons (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + \text{H}^+ \text{ p}K_a = 4,89$

6. Этин (10 б)

Этин (C_2H_2) это бесцветный газ без запаха, который используется в основном в машинной и химической промышленности. Ко всему прочему, этин находит применение также и как газ для сварки, так как смесь кислород–этин горит примерно при $3300\text{ }^\circ\text{C}$.

- a) Используя уравнение состояния идеального газа ($pV = nRT$), рассчитай плотность этина ($\text{кг}\cdot\text{дм}^{-3}$) при $20\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении в 1 атм. $1\text{ атм} = 101325\text{ Па}$ и $R = 8,314\text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$. (2)
- b) Напиши и расставь коэффициенты в уравнении реакции полного сгорания этина. (1)
- c) Рассчитай теплотворность этина ($\text{МДж}\cdot\text{кг}^{-1}$), если при сгорании 300 см^3 этина ($20\text{ }^\circ\text{C}$ и 1 атм) высвобождается $16,25\text{ кДж}$ энергии. (1)

Из этина производят, например, поливинилбутираль. В присутствии катализатора, из этина и этановой кислоты получают мономер **A** (брутто-формула $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$), который полимеризуется в поливинилацетат при добавлении инициатора. При добавлении избытка щелочи (вещество **X**) и метанола к полученному полимеру образуется поливиниловый спирт. Если обработать его альдегидом **B** ($M_B = 72,10\text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$) в кислой среде, то образуется поливинилбутираль и выделится вода.



- d) Нарисуй структурные формулы соединений **A** и **B**. (2)

- е) Выбери подходящий реагент для соединения **X**: MgCl_2 , HCl , NaOH , $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. (1)
- ф) Рассчитай соотношение n/m . (1)
- При полимеризации может образоваться множество цепей различной длины. Среднее количество мономеров в цепи для смеси полимерных цепей дано по формуле $a_x = \frac{1}{1-x}$, где x – это параметр, описывающий степень полимеризации.
- г) Рассчитай среднюю молярную массу цепи поливинилового спирта ($\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}$), если $x = 0,998$. (2)

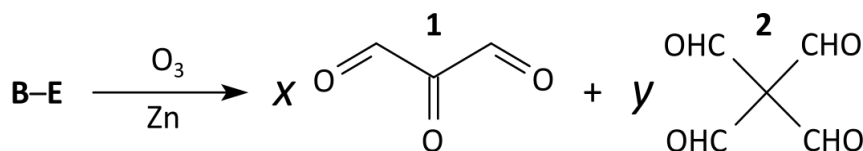
7. Сплав меди (10 б)

Лиза Симпсон прочитала в Интернете, что баритон-саксофоны производят из сплава меди и металла **M**. Она решила определить точный состав сплава. Для этого она раздобыла 153,6 мг сплава и растворила его в азотной кислоте. Произошла реакция, в ходе которой образовался монооксид азота. По завершении реакции, она количественно перенесла полученный раствор в измерительную колбу объемом в $100,00 \text{ см}^3$ и заполнила её водой до отметки. После этого она отмерила для анализа в коническую колбу $10,00 \text{ см}^3$ приготовленного раствора и добавила к нему буферный раствор для поддержания значения pH. В качестве титранта Лиза использовала водный раствор этилендиаминтетраацетата (ЭДТА), для приготовления которого она растворила $0,7730 \text{ г Na}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = 372,24 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$) в воде. Объем приготовленного титранта был ровно $100,00 \text{ см}^3$. Прежде всего Лиза хотела определить общее содержание металлов в пробе. На титрование взятых аликвот у нее потребовалось в среднем $11,53 \text{ см}^3$ титранта. Лизу заинтересовало также содержание металла **M** в сплаве. Чтобы его определить, перед титрованием она добавила избыток раствора тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) к анализируемой аликвоте. В этот раз ей потребовалось в среднем $4,26 \text{ см}^3$ титранта. *NB! При титровании ЭДТА реагирует с двухвалентными катионами в соотношении 1:1.*

- а) Напиши и расставь коэффициенты в уравнении реакции, происходящей при растворении меди в концентрированной азотной кислоте. (2)
- б) Рассчитай концентрацию приготовленного титранта. (2)
- с) Рассчитай количество меди во взятой для анализа пробе сплава. (2)
- д) Рассчитай массовое содержание меди в сплаве. (1)
- е) Поясни, как добавление тиосульфата натрия позволило определить содержание исключительно металла **M**. (1)
- ф) Определи с помощью расчётов металл **M**. (2)

8. Озонолиз (10 б)

Озонолиз – это метод разрыва двойных $\text{C}=\text{C}$ связей в органическом синтезе. В присутствии слабых восстановителей (напр. Zn , $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ или $(\text{CH}_3)_2\text{S}$) на третичном атоме углерода образуется кетонная группа, а на вторичном – альдегидная. До изобретения спектроскопических методов озонолиз использовался для определения структурных формул, так как на основе образовавшихся продуктов можно было определить структуру исходного вещества. В результате восстановительного озонолиза вещества $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (**A**) образовался исключительно **продукт 1**. В случае веществ **B** ($\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$), **C** ($\text{C}_{16}\text{H}_{12}$), **D** ($\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$) и **E** ($\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4$) образуются **продукты 1 и 2**.



- а) Нарисуй две возможные структурные формулы для каждого из веществ **A-E**. (10)

9. Загадка (10 б)

Кислорода реагирует с простыми веществами **A**, **B** и **C**, образуя, соответственно, соединения **D**, **E** и **F** (реакции 1–3). При растворении соединения **D** в воде образуется щелочной раствор, в котором **D** разлагается на кислород и соль **G** при реакции с растворенным в воде **E** (реакция 4). Водные растворы соединений **E** и **F** – кислые. При реакции соли **G** с **F** образуются соединения **H** и **E** (реакция 5). Кипячение водного раствора соединения **H** и порошкообразного **C** приводит к образованию соединения **I** (реакция 6), которое обесцвечивает спиртовой раствор йода и также находит применение в фотографии. Соединение **H** используют как антиоксидант: при реакции с кислородом образуется соль **J** (реакция 7). Простое вещество **C** реагирует как с **A**, так и с **B**, образуя при нормальных условиях, соответственно, твердое вещество **K** и жидкость **L** (реакции 8 и 9). В свою очередь, при реакции между **K** и **L** образуется соль **M** (реакция 10).

а) Напиши и расставь коэффициенты в уравнениях реакций 1–10. (10)