

Отборочный этап по химии 2020

Комплект решений II-тура

**Отборочный этап по химии 2020
Комплект решений II-тура.**

**Отборочный этап по химии 2020
Комплект решений II-тура.**

1																18	
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Задача 1. Неизвестный металл

1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	Всего	% от общего
2	13	6	10	6	37	10
						10

Иттрий и лантаноиды имеют довольно много общих свойств в соединениях в степени окисления +3. Это является одновременно замечательным фактом, объяснимым с позиций электронного строения атомов, и большим препятствием при их разделении.

При работе со смесями удобно пользоваться средними величинами, например, средней молярной массой. Для определения средней молярной массы смеси неодима с металлом **X**, входящим в число вышеперечисленных, навеску металлов окислили до смеси соответствующих оксидов в степени окисления +3 и растворили в азотной кислоте (*реакция 1*). Из полученного раствора количественно осадили смесь неодим и **X** щавелевой кислотой (*реакция 2*). При этом в осадок может выпадать нестехиометричный гидрооксалат состава $M_2(C_2O_4)_{3-x}(OH)_y$, где **M** – неодим и **X**.

0.5034 г смеси основных оксалатов растворили в серной кислоте (*реакция 3*), выделившуюся щавелевую кислоту оттитровали 0.05004 М раствором $KMnO_4$ (*реакция 4*), объем титранта составил 22.09 мл.

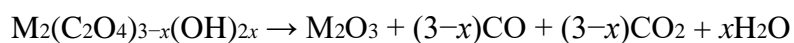
0.2628 г той же смеси прокалили в инертной атмосфере с образованием смеси оксидов неодима и **X**. Масса твердого остатка после прокаливания составила 0.1575 г.

1. Как связаны x и y , исходя из электронейтральности гидрооксалата?

Заряд неодима - +3, оксалат-ионов - -2, гидроксид-ионов - -1. Значит, электронейтральность соединения обеспечивает соотношение $6 - 2(3 - x) - 1y = 0$, или $y = 2x$. **1 балл за запись электронейтральности, 1 балл за упрощенный вид.**

2. Рассчитайте среднюю молярную массу смеси неодима с **X** и индекс x в составе смеси основных оксалатов (округлите до сотых). Запишите уравнения *реакций 1 – 5* для найденного состава гидрооксалата (в общем виде обозначая металл **M**).

Запишем уравнение реакции 5 в общем виде:



$$\frac{0.2628}{2M + (3-x) \cdot 88.02 + 17.01 \cdot 2x} = \frac{0.1575}{2M + 48}$$

После упрощения:

$$M = 137.584 - 40.385x$$

Из 1 моль $M_2(C_2O_4)_{3-x}(OH)_{2x}$ после гидролиза получится $(3-x)$ моль щавелевой кислоты, которая реагирует с $0.4(3-x)$ моль $KMnO_4$. Значит, можно записать:

$$\frac{0.5034}{2M + (3-x) \cdot 88.02 + 17.01 \cdot 2x} \cdot 0.4(3-x) = 0.05004 \cdot 0.02209$$

После упрощения:

$$M = 141.215 - 64.082x$$

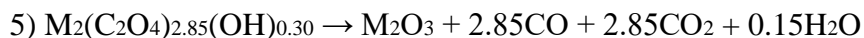
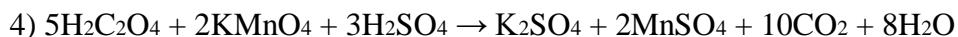
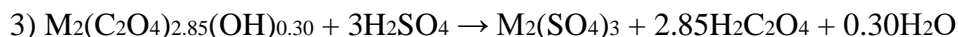
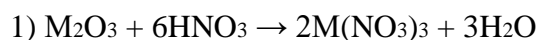
$$137.584 - 40.385x = 141.215 - 64.082x$$

$$23.697x = 3.631$$

$$x = 0.15$$

Средняя молярная масса смеси металлов: $M = 141.215 - 64.082x = 131.6$ г/моль

Уравнения реакций:



Верная запись двух уравнений, связывающих M и x – по 2 балла, численные значения M и x – по 2 балла, 5 уравнений реакций – по 1 баллу

3. Определите металл X и массовые доли металлов в смеси.

Поскольку M меньше молярной массы лантана, то единственный возможный второй компонент смеси – это иттрий, $X = Y$.

Если в 100 г смеси металлов wY г иттрия (wY численно совпадает с массовой долей в %) и $100 - wY$ г неодима, то средняя молярная масса равна

$$\frac{100}{\frac{w_y}{88.91} + \frac{100 - w_y}{144.24}} = 131.6$$

Решением этого уравнения получаем $w_Y = 15.4\%$, $w_{Nd} = 84.6\%$.

По 2 балла металл (иттрий) и каждая из массовых долей.

$2.00 \cdot 10^{-4}$ моль оксалата неодима использовали для получения соли неодима **A** по следующей методике. Оксалат неодима(III) прокалили в инертной атмосфере (*реакция 6*), твердый остаток оксида растворили в серной кислоте (*реакция 7*), а к полученному раствору добавили избыток соли бария **B** (*реакция 8*). Из раствора при охлаждении выпадают кристаллы **A**, теоретический выход которого составляет 0.211 г.

Для анализа полученные 0.211 г **A** полностью растворили в растворе иодида калия, подкисленного серной кислотой (*реакция 9*). На титрование выделившегося иода пошло 35.77 мл 0.2013 М раствора тиосульфата натрия (*реакция 10*).

4. Определите соли **A** и **B**, если известно, что она содержит однозарядные анионы. Запишите уравнения *реакций 6 – 10*.

Если **A** содержит 1 атом Nd в формульной единице, то 5.28 г содержат $2.00 \cdot 10^{-4} \cdot 2 = 4.00 \cdot 10^{-4}$ моль **A**. То есть молярная масса **A** равна $0.211 : 4.00 \cdot 10^{-4} = 527.5$ г/моль. Формулу **A** запишем как $NdAn_3$, тогда молярная масса аниона $M(An) = (527.5 - 144.24) : 3 = 127.8$ г/моль. Общее количество анионов в $4.00 \cdot 10^{-4}$ моль **A** равно $1.2 \cdot 10^{-3}$ моль.

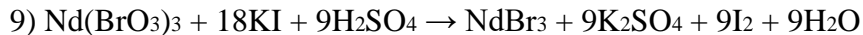
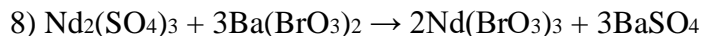
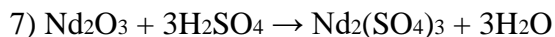
Количество тиосульфата натрия, пошедшего на титрование: $n_1 = cV = 7.2 \cdot 10^{-3}$ моль.

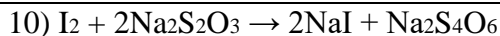
Количество иода, вступившего в реакцию 9 (уравнение – ниже): $n_2 = n_1/2 = 3.6 \cdot 10^{-3}$ моль.

То есть каждый анион An выделяет при реакции с иодидом $3I_2$ и является шестиэлектронным окислителем. С учетом молярной массы 128 г/моль, An – это бромат-ион, BrO_3^- . Итак, **A** = $Nd(BrO_3)_3$.

Тогда **B** – бромат бария, $Ba(BrO_3)_2$.

Уравнения реакций:





Расчет молярной массы соли – 1 балл, формулы А и Б – по 2 балла, реакции 6 – 10 – по 1 баллу (с неверными коэффициентами, но верными реагентами и продуктами – по 0.5 балла).

Неодим используется для получения вещества **В** кристаллизацией расплава, содержащего неодим, железо и неметалл **С** в массовом соотношении 26.68 : 72.32 : 1.

5. Рассчитайте состав вещества **В**, определите неметалл **С**. Как используется это вещество?

$$n(\text{Nd}) : n(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Nd})}{M(\text{Nd})} : \frac{m(\text{Fe})}{M(\text{Fe})} = \frac{26.68}{144.24} : \frac{72.32}{55.85} = 1 : 7$$

Тогда формулу **В** запишем в виде $\text{Nd}_a\text{Fe}_{7a}\text{C}$.

$$M(\text{В}) = 144.24a : 0.2668 = 540.63a = 144.24a + 7 \cdot 55.85a + M(\text{С})$$

$$M(\text{С}) = 5.44a$$

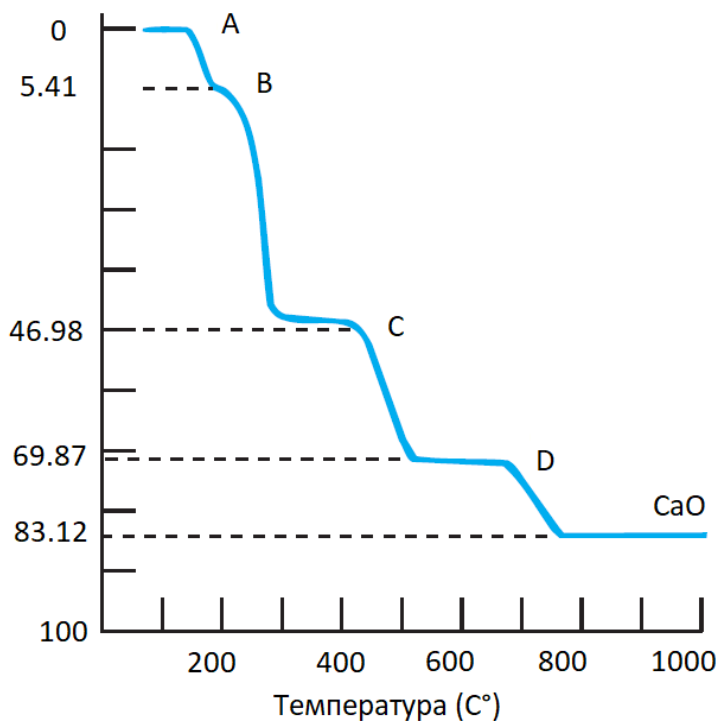
Единственный здравый вариант: $a = 2$, **С** – В, **В** – $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{В}$.

Вещество **В** используется в постоянных магнитах.

2 балла – С, 3 балла – формула В, 1 балл – применение.

Задача 2. Гравиметрический анализ

2.1	2.2	2.3	2.4	Всего	% от общего
7	1	1	1	10	6
					6



Одним из методов количественного определения веществ в аналитической химии является гравиметрия, в котором масса продукта используется для нахождения количества изначального вещества. В этот раз вам предстоит провести *качественный* анализ на основе данных гравиметрического анализа.

Вещество А массой 10.00 грамм подвергли нагреванию и измеряли изменение массы в разные промежутки температур, при этом образовалось 3 вещества и в конце осталось 1.686 г негашеной извести.

- 1) Определите неизвестные вещества А-Д, если известно что при обработке веществ А-С сильной кислотой выделяется кислота Е, которая имеет внутримолекулярную водородную связь. Напишите структурные формулы веществ А-Е и все уравнения химических реакций.

(1 балл за каждую структуру (А-Е), 0.5 балла за каждую реакцию(4 реакции))

Для начала найдем молекулярные массы веществ с помощью схемы:

$$M(A) = \frac{(40+16)}{(1-0.8312)} = 332 \text{ г/моль} \quad M(B) = 332 - 332 \cdot 0.0541 = 314 \text{ г/моль}$$

$$M(C) = 332 - 332 \cdot 0.4698 = 176 \text{ г/моль} \quad M(D) = 332 - 332 \cdot 0.6987 = 100 \text{ г/моль}$$

Так как, при обработке сильной кислотой веществ А-С выделяется кислота Е, можно предположить, что при нагревании до 400 градусов уходит одна молекула кислоты.

$$M(E) = 314 - 176 = 138 \text{ г/моль}$$

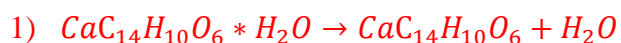
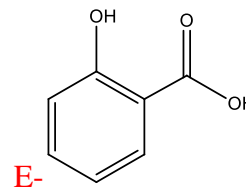
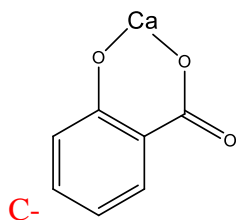
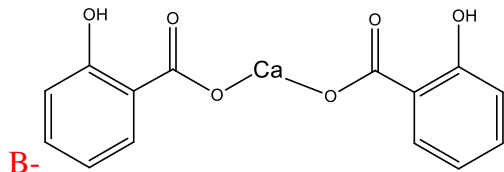
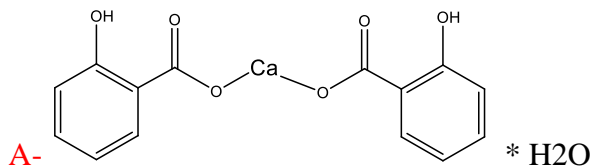
В задаче дано что кислота Е имеет внутримолекулярную водородную связь и что кислота двухосновная, значит в состав кислоты входит минимум 3 атома кислорода.

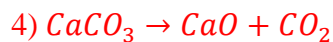
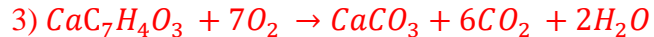
$$M(C, H) = 138 - 16 \cdot 3 = 90 \text{ г/моль}$$

$$\text{Количество атомов углерода} = 90/12 = 7.5 \text{ (Значит максимум 7 атомов)}$$

$$\text{Количество атомов водорода} = 90 - 7 \cdot 12 = 6$$

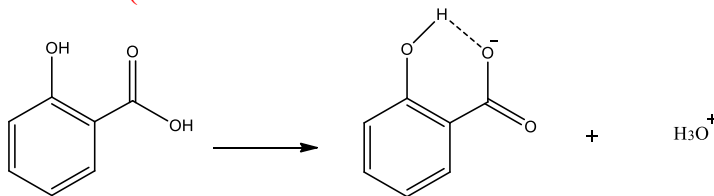
Это соответствует $C_7H_6O_3$, значит Е- салициловая кислота, а А-С соли салициловой кислоты. При нагревании вещества А до В разница массы выходит 18 г/моль, поэтому А кристаллогидрат кальциевой соли салициловой кислоты.





- 2) Повышенная кислотность Е обусловлена стабилизацией водородной связью. Покажите эту стабилизацию и приведите название кислоты.

Повышенная кислотность обусловлена стабилизацией карбоксилат аниона с помощью водородной связи с гидроксильной группой. Название - салициловая кислота. (0.5 баллов за объяснение и 0.5 баллов за название)



Е является двухосновной кислотой средней по первой ступени $pK_{a1}=2.97$, и очень слабой по второй ступени $pK_{a2}=13.82$.

- 3) Насколько изменится pH если 0.2М раствор кислоты Е объемом 300 мл обработали 0.5М раствором NaOH объемом 120 мл?

pH начального раствора (0.5 баллов)

$$k_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} = \frac{x^2}{0.2-x} = 1.07 * 10^{-3}$$

$$x=0.0141M$$

$$pH=-\log(0.0141)=1.85$$

pH конечного раствора (0.5 баллов)

Соотношение молей кислоты и основания 1:1, и нейтрализация идет по первой ступени.

$$c(\text{конечная}) = \frac{0.2 * 300 * 10^{-3}}{(300+120) * 10^{-3}} = 0.143 M$$

pH раствора можно найти по формуле амфолита, но в этом случае так как кислота очень слабая по второй ступени нельзя пренебречь диссоциацией воды.

$$[H^+] = \sqrt{\frac{k_1(k_2[HA^-] + k_w)}{k_1 + [HA^-]}}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{1.07 * 10^{-3}(1.51 * 10^{-14} * 0.143 + 10^{-14})}{1.07 * 10^{-3} + 0.143}} = 9.5 * 10^{-9}$$

$$pH=8.022$$

Второй эквивалентный способ решения, пренебречь второй ступенью диссоциации и найти pH только за счет гидролиза

$$k_b = k_w/k_a$$

$$k_b = \frac{10^{-14}}{1.07 * 10^{-3}} = 9.34 * 10^{-12}$$

$$k_b = \frac{[OH^-][H_2A]}{[H_2A^-]} = \frac{x^2}{0.143 - x} = 9.34 * 10^{-12}$$

$$x = 1.15 * 10^{-6}$$

$$pOH=5.94 \quad pH= 14 - 5.94 = 8.06$$

- 4) Сколько нужно добавить мл 0.5M NaOH к изначальному раствору кислоты чтобы конечный pH стал равен 3.8?

(1 балл)

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{\text{HA}^-}{\text{H}_2\text{A}} \quad 3.8 = 2.97 + \log \frac{\text{HA}^-}{\text{H}_2\text{A}}$$

$$\frac{\text{HA}^-}{\text{H}_2\text{A}} = 6.76$$

$$n(\text{H}_2\text{A}) = 0.2 * 0.3 = 0.06 \text{ моль}$$



$$0.06-x \quad x \quad x$$

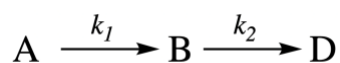
$$\frac{x}{0.06-x} = 6.76 \quad x=0.0522 \text{ моль}$$

$$V(\text{NaOH}) = 0.0522/0.5 = 0.1044 \text{ л} = 104.4 \text{ мл}$$

Задача 3. Последовательные реакции.

3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	Всего	% от общего
1	2	6	5	1	1	5	3	24	9
									9

В химической кинетике несколько основных видов сложных реакций. Например, обратимые, параллельные и последовательные. С точки зрения решения дифференциальных уравнений самыми сложными являются последовательные реакции вида:



Скорость каждой стадии будет описываться (в квадратных скобках – концентрации в текущий момент времени):

$$v_1 = k_1 * [A] \quad (1)$$

$$v_2 = k_2 * [B] \quad (2)$$

То есть скорость первой стадии в определённый момент времени пропорциональна количеству А в этот момент. Аналогично со скоростью второй реакции.

Допустим, что изначально в системе было только вещество А. Тогда, концентрации В и D изначально были равны нулю.

$[A]_0$ – концентрация А при $t = 0$;

$$[D]_0 = [B]_0 = 0$$

1. В какой из систем вещество В будет наиболее стабильным?

$$k_1 \gg k_2$$

$$k_1 \ll k_2$$

$$k_1 = k_2$$

1 балл

В будущем Вы узнаете, что скорости реакций могут быть представлены в виде дифференциалов, тогда уравнения (1) и (2) станут дифференциальными, точные решения которых позволят Вам рассчитать концентрации веществ А, В и D в любой момент времени. Сегодня мы дадим Вам готовые решения А и В:

$$[A] = [A]_0 * e^{-k_1 t} \quad (3)$$

$$[B] = [A]_0 * \frac{k_1}{k_2 - k_1} * (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (4)$$

2. Напишите выражение для концентрации D в любой момент времени

$$[D] = [A]_0 - [A] - [B] \quad (1 \text{ балл})$$

$$[D] = [A]_0 - [A]_0 * e^{-k_1 t} - [A]_0 * \frac{k_1}{k_2 - k_1} * (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (1 \text{ балл})$$

$$[D] = [A]_0 * \left(1 - e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} * (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \right)$$

Всего 2 балла

3. Для некоторой реакции $k_1 = 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 1.56 \text{ с}^{-1}$. А начальная концентрация вещества А равна 1.00М. Рассчитайте концентрацию А, В и D через

- 5 секунд после начала реакции
- 5 минут после начала реакции
- 50 минут после начала реакции
- 3 часа после начала реакции

$$[A] = 1.00 * e^{-10^{-4} * 5} = 0.999 \text{ M}$$

$$[A] = 1.00 * e^{-10^{-4} * 5 * 60} = 0.970 \text{ M}$$

$$[A] = 1.00 * e^{-10^{-4} * 50 * 60} = 0.740 \text{ M}$$

$$[A] = 1.00 * e^{-10^{-6} * 3 * 60 * 60} = 0.340 \text{ M}$$

$$[B] = 1.00 * \frac{10^{-4}}{1.56 - 10^{-4}} * (e^{-10^{-4} * 5} - e^{-1.56 * 5}) = 6.40 * 10^{-5} \text{ M}$$

$$[B] = 1.00 * \frac{10^{-4}}{1.56 - 10^{-4}} * (e^{-10^{-4} * 5 * 60} - e^{-1.56 * 5 * 60}) = 6.22 * 10^{-5} \text{ M}$$

$$[B] = 1.00 * \frac{10^{-4}}{1.56 - 10^{-4}} * (e^{-10^{-4} * 50 * 60} - e^{-1.56 * 50 * 60}) = 4.74 * 10^{-5} \text{ M}$$

$$[B] = 1.00 * \frac{10^{-4}}{1.56 - 10^{-4}} * (e^{-10^{-4} * 5} - e^{-1.56 * 5}) = 2.18 * 10^{-5} \text{ M}$$

Для каждого случая: $[D] \approx [A]_0 - [A]$, т.к. концентрация $[B]$ очень мала.

$$[D] = 0.001 \text{ M}$$

$$[D] = 0.030 \text{ M}$$

$$[D] = 0.260 \text{ M}$$

$$[D] = 0.660 \text{ M}$$

(За каждый верный расчет – 0.5 балла, всего – 6 баллов)

4. Если в такой модели уменьшить значение k_2 до 10^{-12} , то как изменится значение концентраций A , B и D в сравнении с пунктом (3)? Расчеты приводить не нужно – приведите логическое обоснование.

1. Концентрации A не изменятся, так как из уравнения (3) концентрация A зависит исключительно от k_1 (2 балла)
2. Значение концентрации B увеличится многократно, так как скорость разложения B станет значительно меньше скорости образования. Соответственно, B будет накапливаться. (2 балла)
3. Однако D будет образовываться очень медленно из-за маленького значения константы скорости его образования. (1 балл)

Всего 5 баллов. Если ученик привел расчет вместо словесного объяснения – 0 баллов. Если в дополнении к объяснению приведены расчеты – штраф 2 балла.

Основная сложность последовательных реакций заключается в решении дифференциального уравнения, которое дает в качестве решения уравнение (4). Из-за этой сложности многие химики прибегают к некоторым приближениям. Например, для случаев катализа, которые имеют схожую схему с $A \rightarrow B \rightarrow D$, где B – это промежуточное состояние, химики используют квазистационарное приближение (не бойтесь страшных слов!). Суть приближения заключается в том, что при **определённом условии** изменение концентрации B ничтожно мало, так как распадается оно значительно быстрее, чем образуется. Показывать вывод в деталях не станем, но в результате мы получим:

$$k_1[A] - k_2[B] = 0 \quad (5)$$

5. О каком **условии** идет речь? Запишите неравенство констант.

$$k_1 \ll k_2 \text{ (1 балл)}$$

6. Выразите концентрацию **B** из уравнения для приближения (5).

$$[B] = \frac{k_1}{k_2} * [A] \text{ (1 балл)}$$

7. Для условия из пункта (3) сравните концентрации B , полученные в пункте (3) с теми, что можно получить из уравнения из пункта (6).

$$[B] = \frac{10^{-4}}{1,56} * 1,00 * e^{-10^{-4} * 5} = 6,40 * 10^{-5} \text{ M}$$

$$[B] = \frac{10^{-4}}{1,56} * 1,00 * e^{-10^{-4} * 5 * 60} = 6,22 * 10^{-5} \text{ M}$$

$$[B] = \frac{10^{-4}}{1,56} * 1,00 * e^{-10^{-4} * 50 * 60} = 4,74 * 10^{-5} \text{ M}$$

$$[B] = \frac{10^{-4}}{1,56} * 1,00 * e^{-10^{-4} * 3 * 60 * 60} = 2,18 * 10^{-5} \text{ M}$$

Каждое значение равно соответствующему значению из пункта (3). Метод эффективен для данных условий.

(По одному баллу за вычисления. 1 балл за сравнение, всего 5 баллов)

8. Покажите, что при соблюдении **условия** (из пункта 5) выражение (4) упрощается до полученного Вами в пункте (6)

$$\lim_{k_1 \ll k_2} \left([A]_0 * \frac{k_1}{k_2 - k_1} * (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \right) = \frac{k_1}{k_2} * [A]_0 * e^{-k_1 t}$$

3 балла.

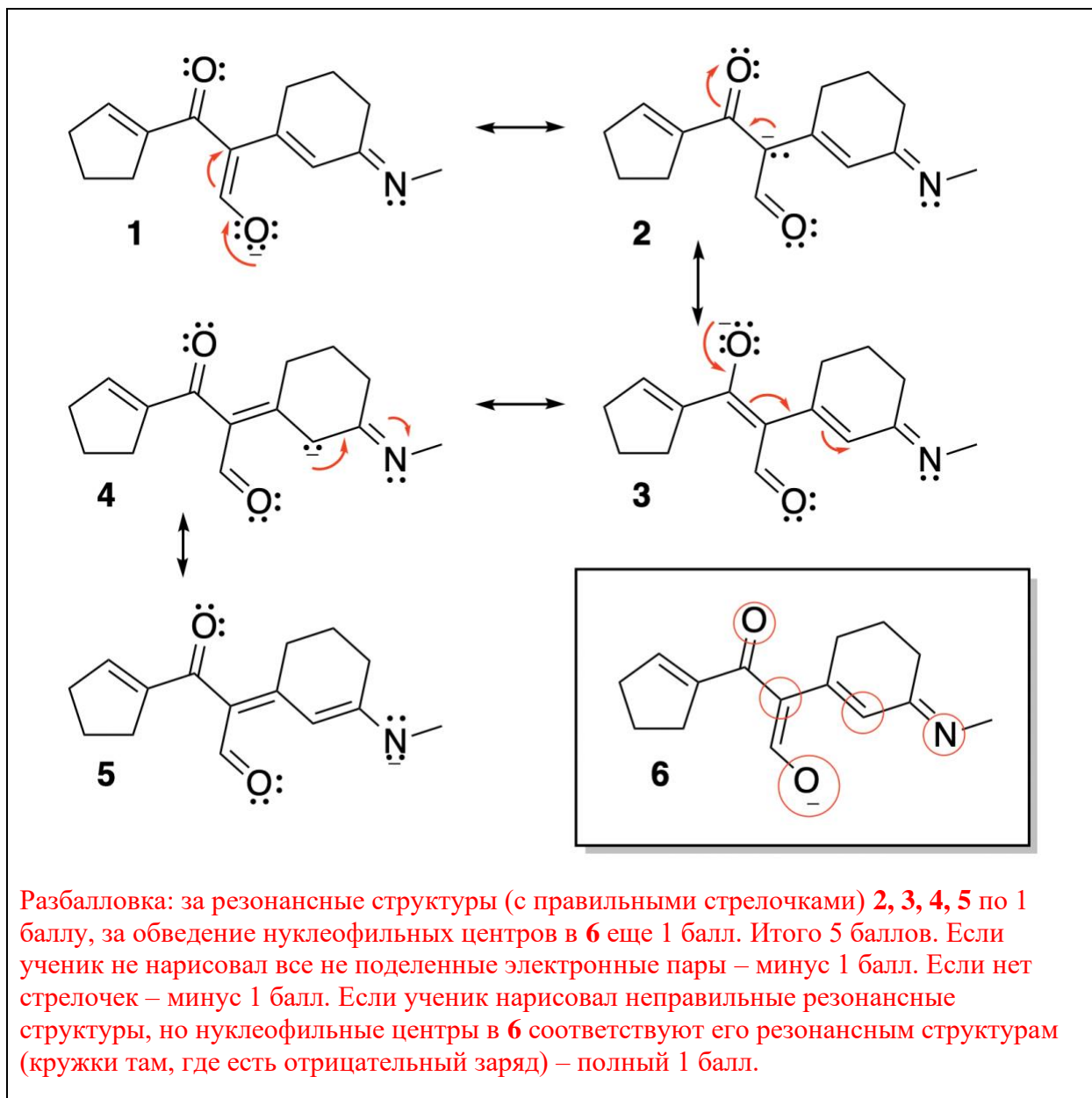
Ученику не обязательно приводить расчет лимита – можно словесно объяснить, что $e^{-k_2 t}$ будет ничтожно мал, а $k_2 - k_1 \approx k_2$.

Задача 4. Резонансный эффект.

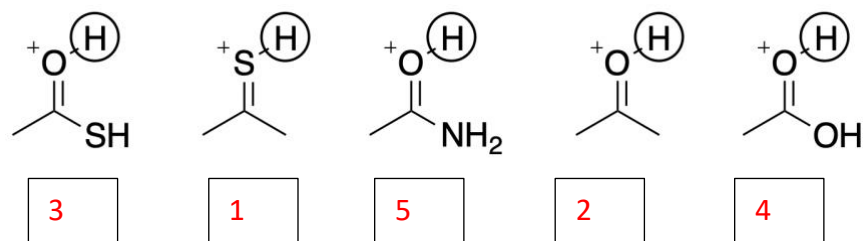
4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	Всего	% от общего
5	3	2	6	3	4	4	27	8
								8

Феномен резонансных структур – один из основополагающих в органической химии. Вообще, любой феномен (или реакцию) в органической химии можно объяснить с помощью стерических или электронных эффектов (или их комбинации). Два основных электронных эффекта – индуктивный и резонансный. В этой задаче мы покажем вам насколько обширны и, порой непредсказуемы, последствия резонансных эффектов.

1. Вам дана структура заряженного соединения **1**. Нарисуйте 4 основных резонансных структуры данного соединения. Для вашего удобства, вам были предоставлены каркасы этих резонансных структур (**2, 3, 4, 5**) – укажите **все** не поделенные пары электронов, а также заряды там, где это необходимо. Начиная со структуры **1**, покажите движение электронов, которое должно произойти при переходе к следующей резонансной структуре. Наконец, на структуре **6** обведите кружочком все нуклеофильные центры данной молекулы.

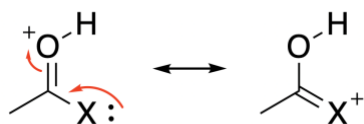


2. Отсортируйте следующие соединения по мере убывания кислотности обведенных атомов водорода (1 – самый кислотный). *Примечание:* вам пригодятся только что полученные знания о резонансных структурах. Отметим, что наилучшие резонансные структуры образуются между атомами одного периода (из-за схожести размеров атомов).



Разбалловка: все правильно – 3 балла, 3 правильно – 1 балла, 2 правильно – 0.5 балла.

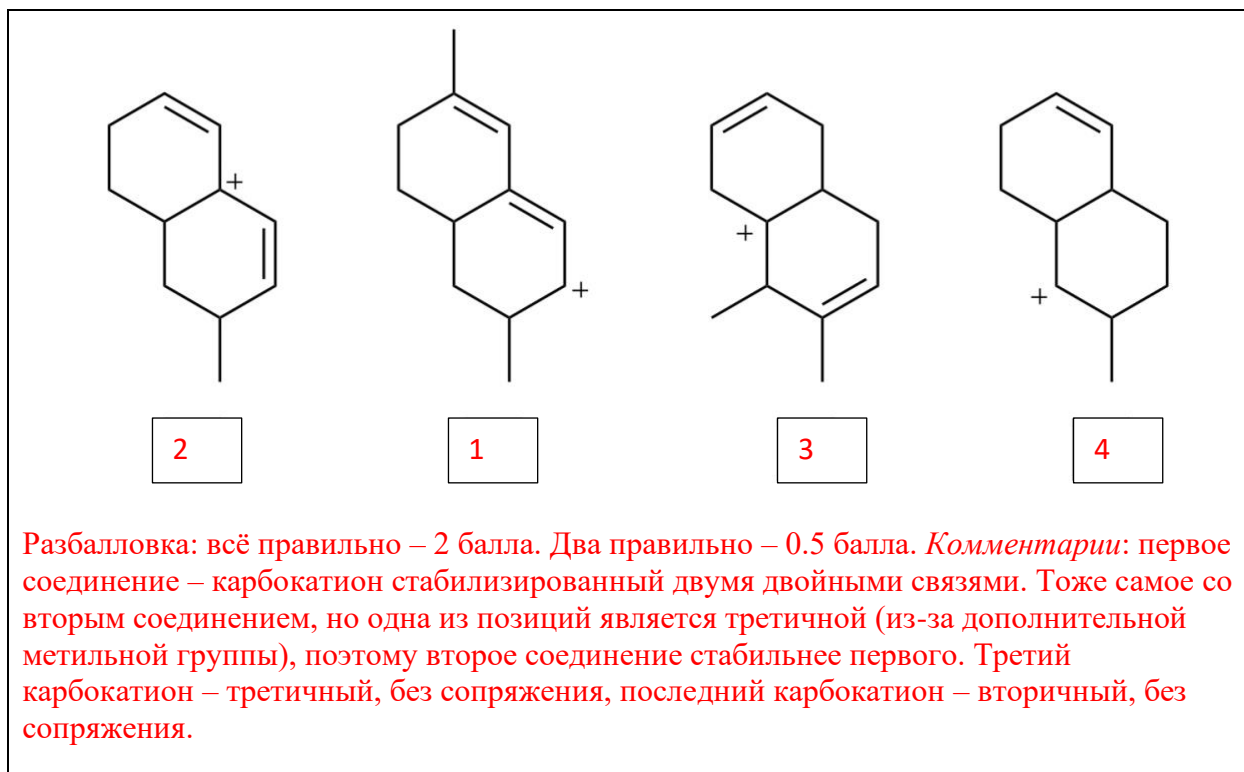
Комментарии: тиокетон кислее кетона снова поскольку атом серы больше и электронная пара распределяется по большему пространству (тот же принцип, что делает структуру с наибольшим количеством резонансных структур наиболее стабильной). 1 и 2 кислее всех остальных, поскольку у 3, 4, 5 есть атомы с не поделенными электронными парами, которые способны образовывать следующую резонансную структуру:



В которой уже нет отрицательного заряда на кислороде и кислотность значительно ниже. Таким образом, кислотность зависит от готовности атома X отдавать электронную пару. Лучше всего отдает азот – он самый маленький и менее электроотрицательный, чем кислород (фактор электроотрицательности играет важную роль внутри одного периода, между периодами – фактор размера). Сера отдает электронную пару хуже всего, так как эта пара больше всего распределена по большому атому серы.

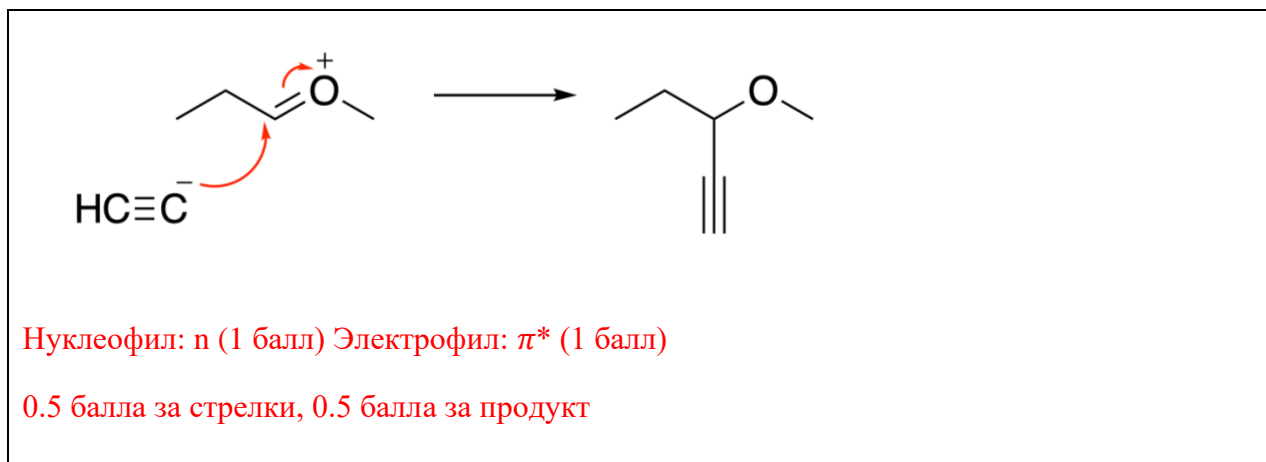
3. Отсортируйте следующие карбокатионы по мере возрастания их стабильности (1 – самый стабильный)

Отборочный этап по химии 2020
Комплект решений II-тура.

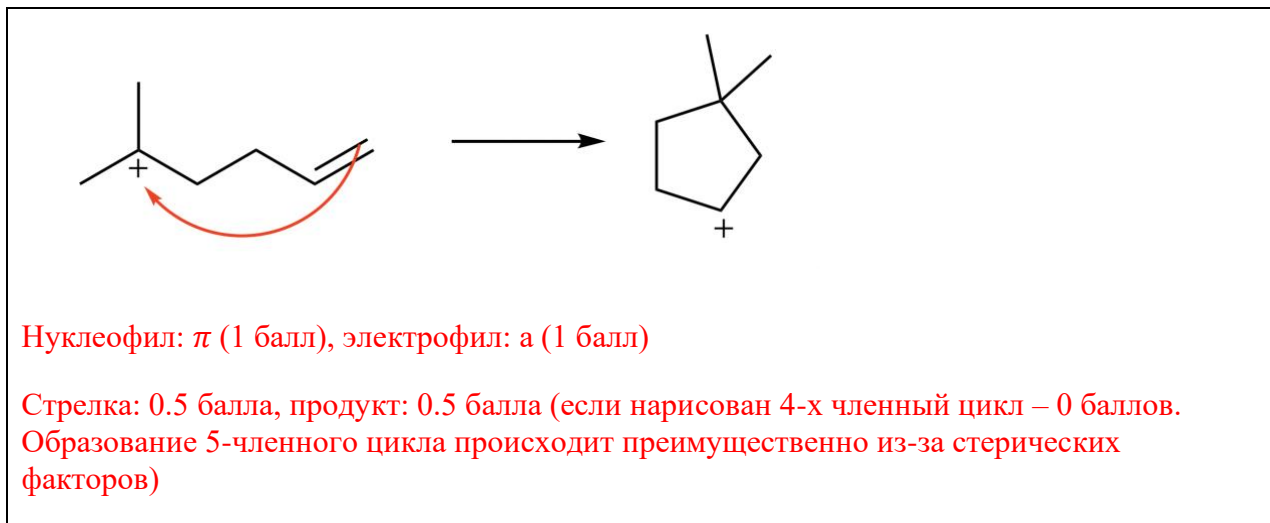


4. Для каждой из следующих реакций:
- отметьте природу нуклеофила: не поделенная пара (n), пи связь (π) или сигма связь (σ)
 - отметьте природу электрофила: пустая орбиталь (a), пи связь (π^*) или сигма связь (σ^*)
 - используйте стрелки чтобы показать атаку нуклеофила на электрофил
 - нарисуйте продукт каждой атаки

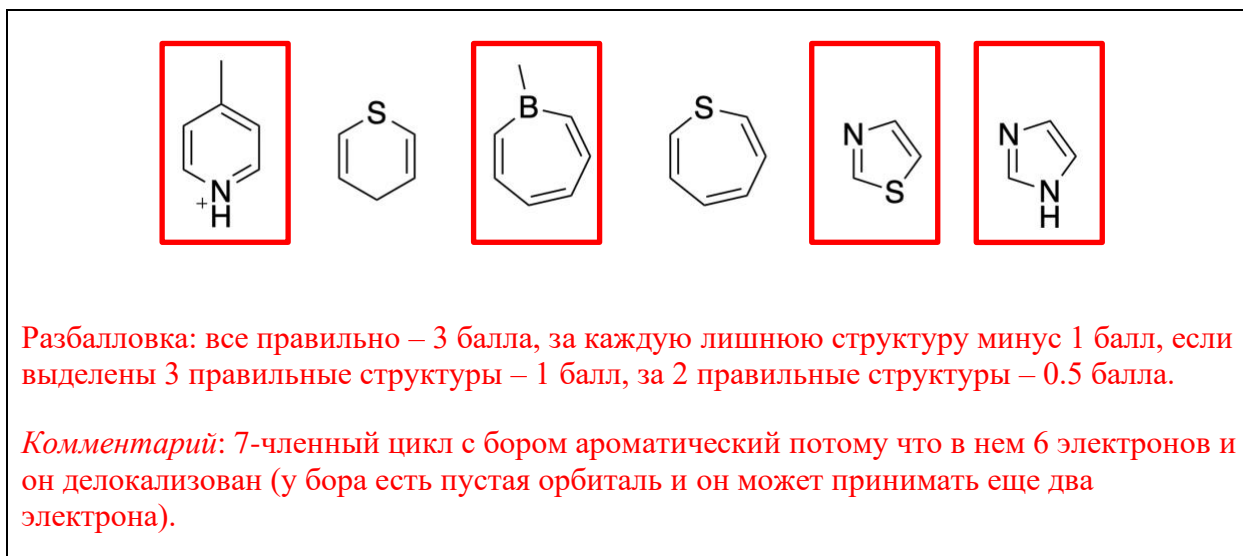
Реакция №1.



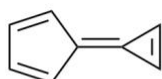
Реакция №2.



5. Обведите кружочком структуры, которые являются ароматическими

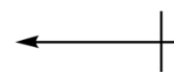
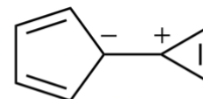
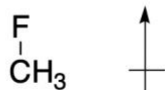


6. Обладает ли калицен дипольным моментом? Если да, то каким?



калицен

Пример: CH_4 нет дипольного момента



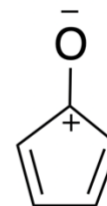
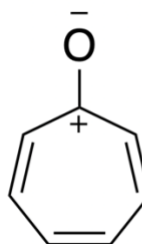
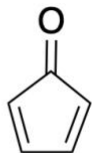
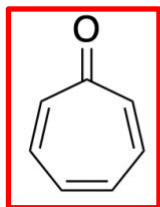
Да! Нужно нарисовать резонансную структуру:

(за структуру 2 балла, за дипольный момент 1 балл)

Данная структура обладает двумя ароматическими кольцами

(6 электронов в пятичленном и 2 электрона в треугольнике) – за аргумент об ароматичности еще 1 балл. Всего 4 балла.

7. Какое из соединений ниже более стабильное? Объясните



Разбалловка: снова нарисуем резонансные структуры (1 балл)

Семичленник становится ароматическим (6 электронов) (1 балл)

Пятичленник становится антиароматическим (4 электрона) (1 балл)

Таким образом, циклогептатриенон стабильнее циклопентадиенона (1 балл)

Задача 5. Старый, добрый синтез.

5.1	5.2	Всего	% от общего
14	14	28	12
			12

Птилокаулин – противоопухолевый антибиотик, изолированный из Карибской губки *Ptilocaulis aff. P. spiculfer* (обнаружена Ламарком в 1814 году). В 1984 году была опубликована схема синтеза (-)-птилокаулина Уильямом Роушем и Аланом Уолцем из Массачусетского Технологического Института (MIT). Одной из ключевых стадий в этом синтезе является превращение кетона в алкен с помощью фосфорил хлорида по схеме ниже:

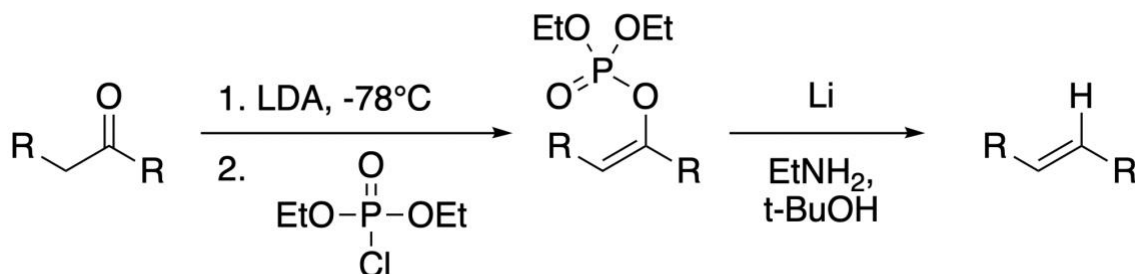
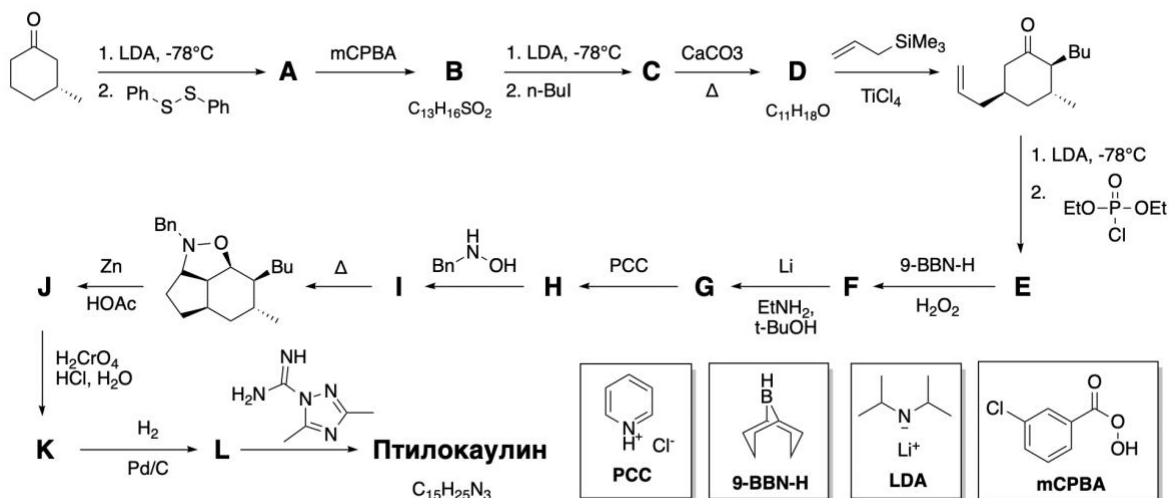
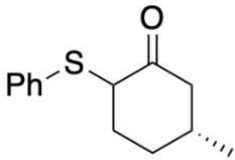
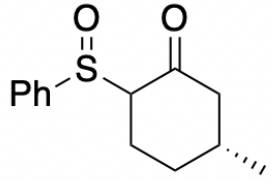
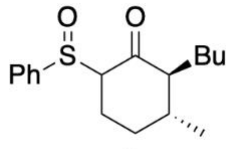
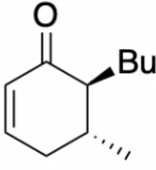
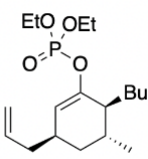
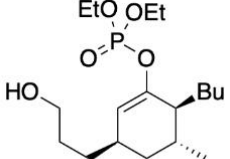
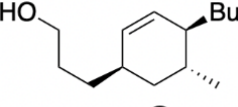
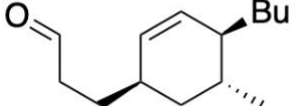
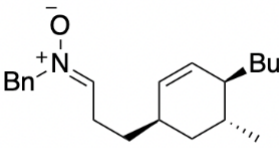
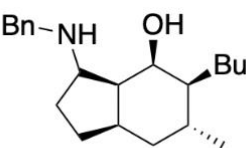
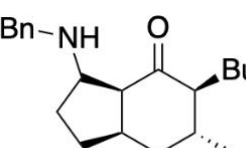
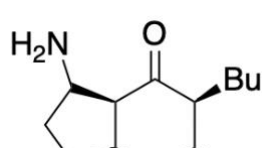


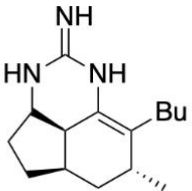
Схема синтеза **птилокаулина** представлена ниже:



- Расшифруйте синтез **птилокаулина** и нарисуйте структуры веществ: **A-L** и **птилокаулина**. Будьте внимательны и не забудьте указать стереохимию всех центров. Ответы без стереохимии получают 50% от максимального балла.
Подсказка: формула **J** - $C_{21}H_{33}NO$, а соединение **I** представляет из себя ирид (заряженная частица с двумя противоположными зарядами на соседних атомах). Реакция образования **F** – реакция гидроборирования-окисления.

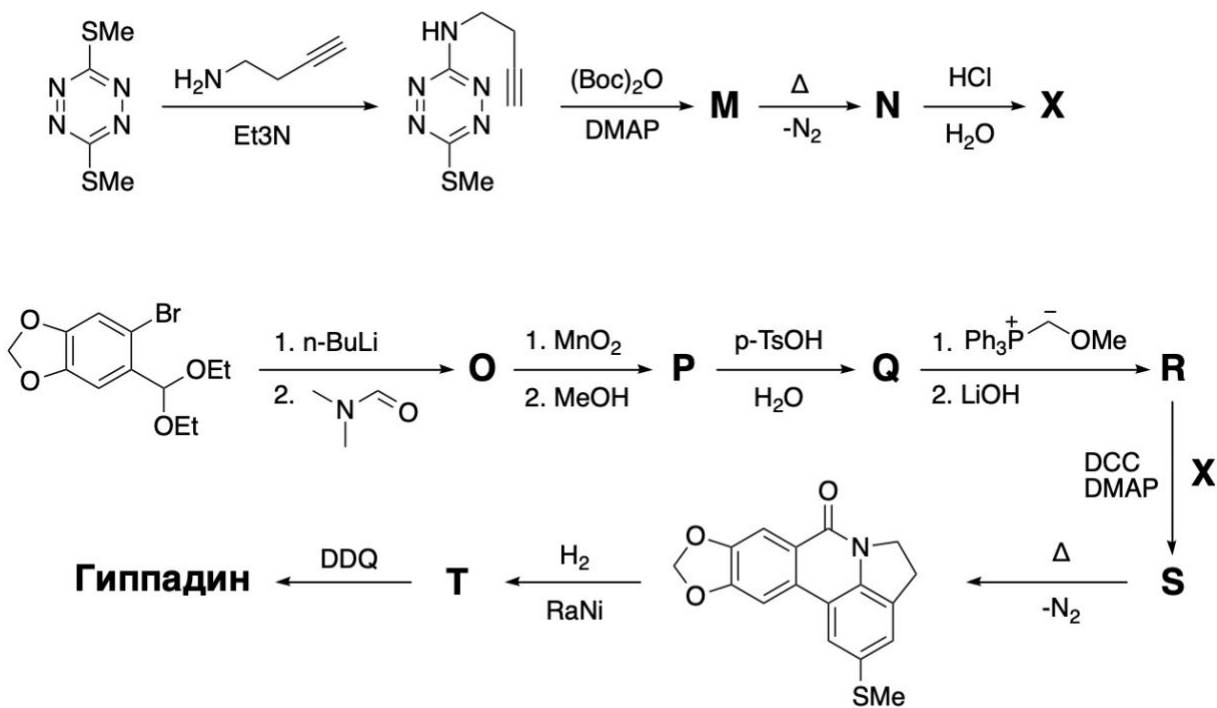
Отборочный этап по химии 2020
Комплект решений II-тура.

<p>A</p>  <p>A</p> <p>1 балл</p>	<p>B</p>  <p>B</p> <p>1 балл</p>	<p>C</p>  <p>C</p> <p>1 балл</p>	<p>D</p>  <p>D</p> <p>1 балл</p>
<p>E</p>  <p>E</p> <p>1 балл</p>	<p>F</p>  <p>F</p> <p>1 балл</p>	<p>G</p>  <p>G</p> <p>1 балл</p>	<p>H</p>  <p>H</p> <p>1 балл</p>
<p>I</p>  <p>I</p> <p>1 балл</p>	<p>J</p>  <p>J</p> <p>1 балл</p>	<p>K</p>  <p>K</p> <p>1 балл</p>	<p>L</p>  <p>L</p> <p>1 балл</p>

<p>Птилокаулин:</p>  <p>Птилокаулин</p> <p>2 балла</p>			
---	--	--	--

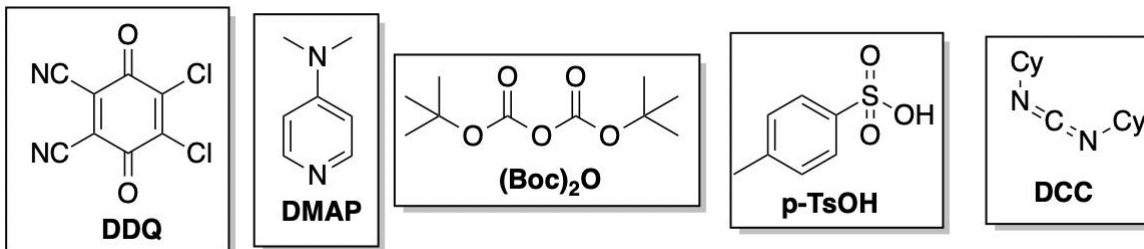
Ликориновые алкалоиды, изолированные из семейства растений *Amaryllidaceae* характеризуются наличием пирроллофенатридинового скелета и потенциальной биологической активностью. Например, алкалоид **гиппадин** ингибирует фертильность самцов мышей. Чтобы вам не было скучно и было о чем рассказать друзьям после олимпиады, мы предлагаем вам расшифровать синтез этого самого **гиппадина**. Потом, вы с гордостью приедете домой на вопрос: «что ты делал на олимпиаде» весело ответите: «расшифровывал синтез ингибитора фертильности самцов-мышей»!

Шутки в сторону, синтез **гиппадина**, предложенный Американским химиком Дэйлом Богером – невероятно красивый и элегантный. Мы хотим, чтобы вы так же прониклись его красотой.



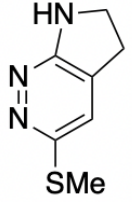
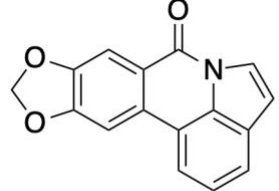
Отборочный этап по химии 2020
Комплект решений II-тура.

2. Расшифруйте схему синтеза **гиппадина** и нарисуйте структуры **М-Т, X** и **гиппадина**. Подсказка: реакция образования **N** – это серия циклоприсоединения Дильса-Альдера и ретро-Дильса Альдера. Расшифровка аббревиатур:



<p>М</p> <p>1 балл</p>	<p>N</p> <p>2 балла</p>	<p>O</p> <p>2 балла</p>	<p>P</p> <p>1 балл</p>
<p>Q</p> <p>1 балл</p>	<p>R</p> <p>1 балл</p>	<p>S</p> <p>1 балл</p>	<p>T</p> <p>2 балла</p>

Отборочный этап по химии 2020
Комплект решений II-тура.

<p>X</p>  <p>1 балл</p>	<p>Гиппадин</p>  <p>Гиппадин</p> <p>2 балла</p>		
--	---	--	--