

Отборочный этап по химии 2020

Комплект задач II-тура

Регламент отборочного тура:

Перед вами находится комплект задач 2 тура отборочного этапа 2020 года по предмету химия. **Внимательно** ознакомьтесь со всеми нижеперечисленными инструкциями и правилами.

У вас есть **3 астрономических часа (180 минут)** на выполнение заданий олимпиады.

Вы можете решать задачи в черновике, однако, не забудьте перенести все решения на лист ответов. Проверяться будет **только то, что вы напишите на листе ответов**. Решайте каждую задачу **на отдельном листе**. Черновики проверяться **не будут**.

По окончании времени прозвучит команда «СТОП». Вы должны **перестать писать** и отложить ручки. После, вам будет дано ровно **10 дополнительных минут** на загрузку ответов на exam.net.

Учтите, что вам **не будет выделено** дополнительное время на перенос решений на бланки ответов.

Не указывайте персональную информацию включая, но не ограничиваясь, фамилию, имя, город на листах ответов.

Вам **запрещается** пользоваться любыми справочными материалами, учебниками или конспектами.

Вам **запрещается** пользоваться любыми устройствами связи, смартфонами, смарт-часами или любыми другими гаджетами, способными предоставлять информацию в текстовом, графическом и/или аудио формате, из внутренней памяти или загруженную с интернета.

Вам **разрешается** использовать графический или инженерный калькулятор.

Вам **запрещается** пользоваться любыми материалами, не входящими в данный комплект задач, в том числе периодической таблицей и таблицей растворимости. На **странице 5** предоставляем единую версию периодической таблицы.

За нарушение любого из данных правил ваша работа будет **автоматически** оценена в **0 баллов**, а прокторы получают право вывести вас из аудитории.

На листах ответов пишите **четко и разборчиво**. Рекомендуется обвести финальные ответы карандашом. Не забудьте указать единицы измерения. Соблюдайте правила использования числовых данных в арифметических операциях. Иными словами, помните про существование значащих цифр и не завышайте точность данных в задаче.

В задачах с большим количеством вычислений **рекомендуем** не округлять промежуточные ответы.

Если вы укажете только конечный результат решения без приведения соответствующих вычислений, то Вы получите **0 баллов**, даже если ответ правильный.

Отборочный этап по химии 2020
Комплект заданий II-тура.

Вы **имеете право** задать уточняющие вопросы по **формулировке** той или иной задачи. Для этого просто поднимите руку и скажите проктору по какой задаче у вас есть вопрос. Члены жюри не будут отвечать на вопросы, непосредственно связанные с решением задач, они могут только разъяснять формулировки вопросов.

Этот комплект задач состоит из **22 страниц**, включая титульный лист.

Перед каждой задачей вы увидите таблицу с разбалловкой и весом задачи (% от финального балла). Например, в первой задаче всего 9 баллов, а ее вес 6%. Если вы наберете 4 балла, ваш результат за первую задачу составит $\frac{4}{9} * 6 = 2.67$ балла. Учтите, что суммарно второй тур представляет **45%** от ваших финальных результатов.

Отборочный этап по химии 2020
Комплект заданий 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 выпасть нестехиометричный гидроксооксалат 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 гидроксооксалата?

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 гидроксооксалата (в общем виде обозначая металл **M**).

Отборочный этап по химии 2020
Комплект заданий II-тура.

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

$2.00 \cdot 10^{-4}$ 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*).

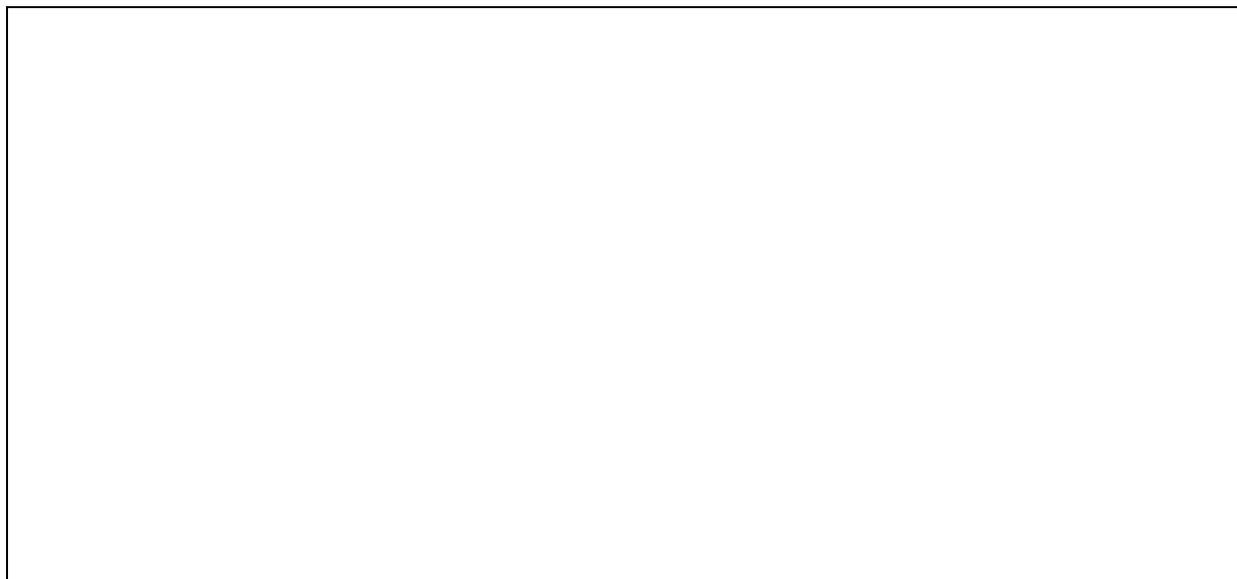
4. Определите соли **A** и **B**, если известно, что она содержит однозарядные анионы. Запишите уравнения *реакций 6 – 10*.

Отборочный этап по химии 2020
Комплект заданий II-тура.



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

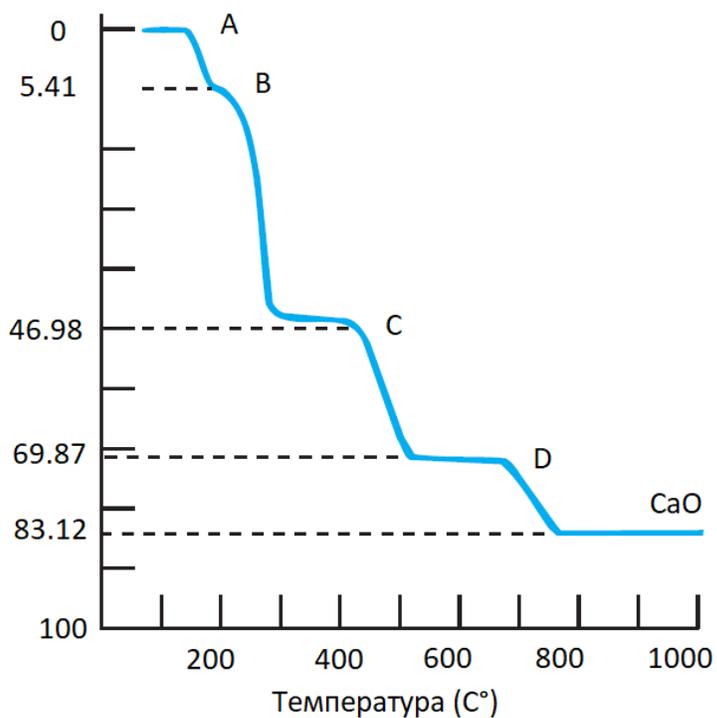
5. Рассчитайте состав вещества **В**, определите неметалл **С**. Как используется это вещество?



Задача 2. Гравиметрический анализ

Отборочный этап по химии 2020
Комплект заданий II-тура.

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-D, 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.

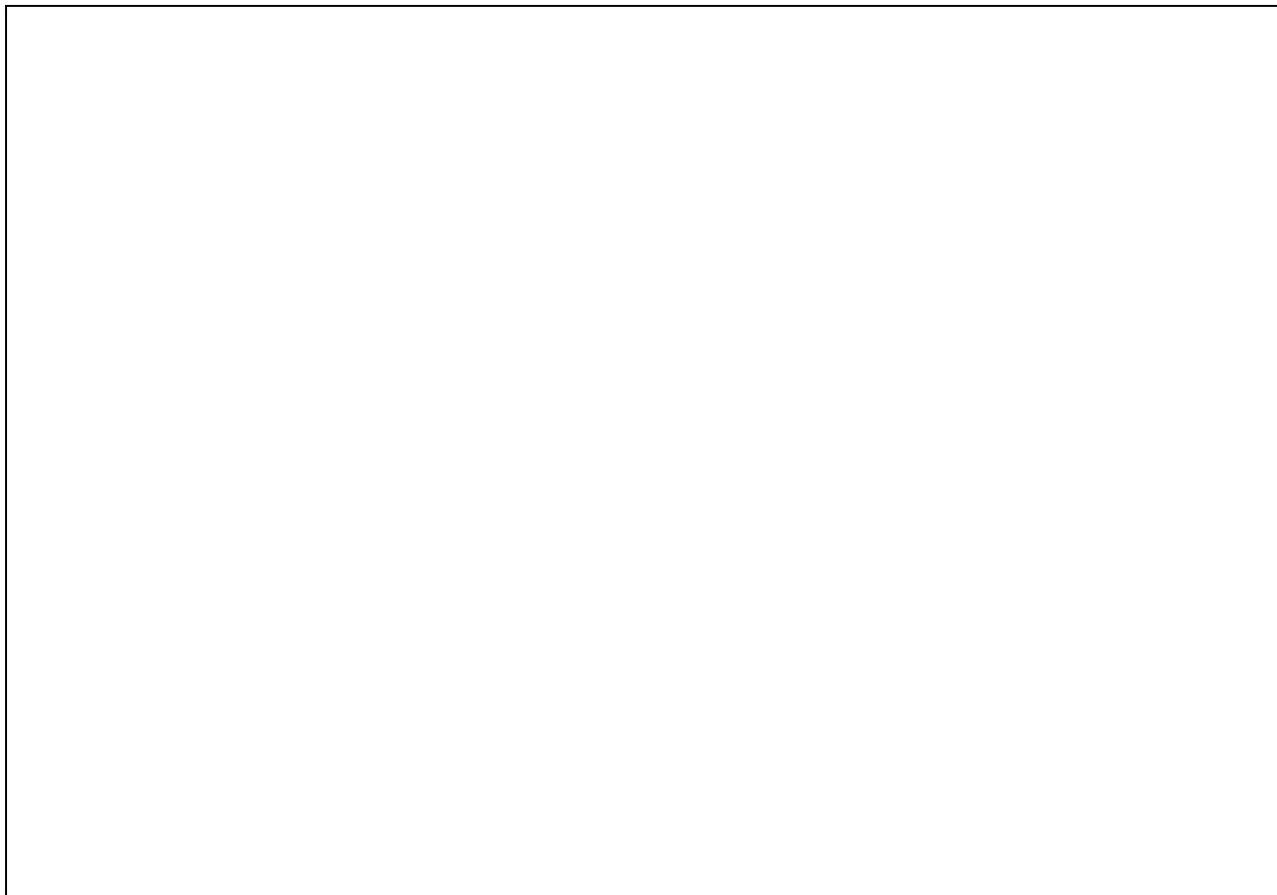
Отборочный этап по химии 2020
Комплект заданий II-тура.

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

E 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 0.2M раствор кислоты E объемом 300 мл обработали 0.5M раствором NaOH объемом 120 мл?

Отборочный этап по химии 2020
Комплект заданий II-тура.



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



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?

$k_1 \gg k_2$	$k_1 \ll k_2$	$k_1 = k_2$
---------------	---------------	-------------

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

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

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

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.

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.

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

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

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

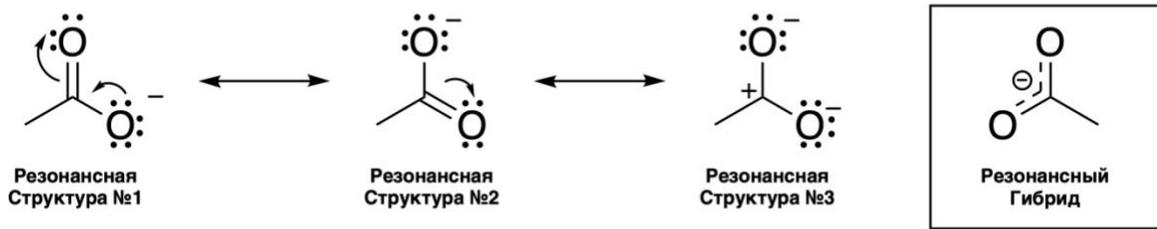
Задача 4. Резонансный эффект.

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

Иногда спортивный интерес может привести тебя к тому, что ты захочешь решать больше и больше цепочек по органической химии. И хоть мы полностью согласны с тем, что органические цепочки – это своеобразные любовные сонеты 21 века, мы также верим в необходимость понимания базовых принципов органической химии.

Одним из основополагающих эффектов в органической химии является резонансная стабилизация (в русской литературе чаще называется мезомерным эффектом). Возьмем, уже полюбившуюся нам, структуру аниона уксусной кислоты (ацетат-анион).

Отборочный этап по химии 2020
Комплект заданий II-тура.



Резонансные структуры отличаются друг от друга только расположением электронов или π -связей и отображаются одинарной, двусторонней стрелкой. Для полноты картины, на картинке выше указаны все не поделенные электронные пары. Обратите внимание, что ни в одной структуре не нарушается правило октета. Резонансный гибрид представляет из себя что-то среднее между всеми резонансными структурами. Понятное дело, что резонансная структура №3 имеет меньший вес, чем структуры №1 или №2, ибо у №3 три заряда, а у центрального углерода всего 6 электронов. Обычно такие структуры даже не показывают – мы лишь показали в педагогических целях. Если бы мы спросили вас нарисовать две резонансных структуры уксусной кислоты, мы бы ждали структуру №1 и №2, ибо их вклад в резонансный гибрид значительно выше.

В случае резонансного гибрида отрицательный заряд равномерно распределен между всеми атомами – можно сказать, что у каждого атома кислорода заряд $-1/2$. Любой резонансный гибрид стабильнее индивидуальных структур. Чем больше резонансных структур у молекулы – тем она стабильнее. Объяснение этому феномену лежит в квантовой химии – но, если коротко: чем больше пространство, по которому может перемещаться электрон – тем ниже у него энергия.

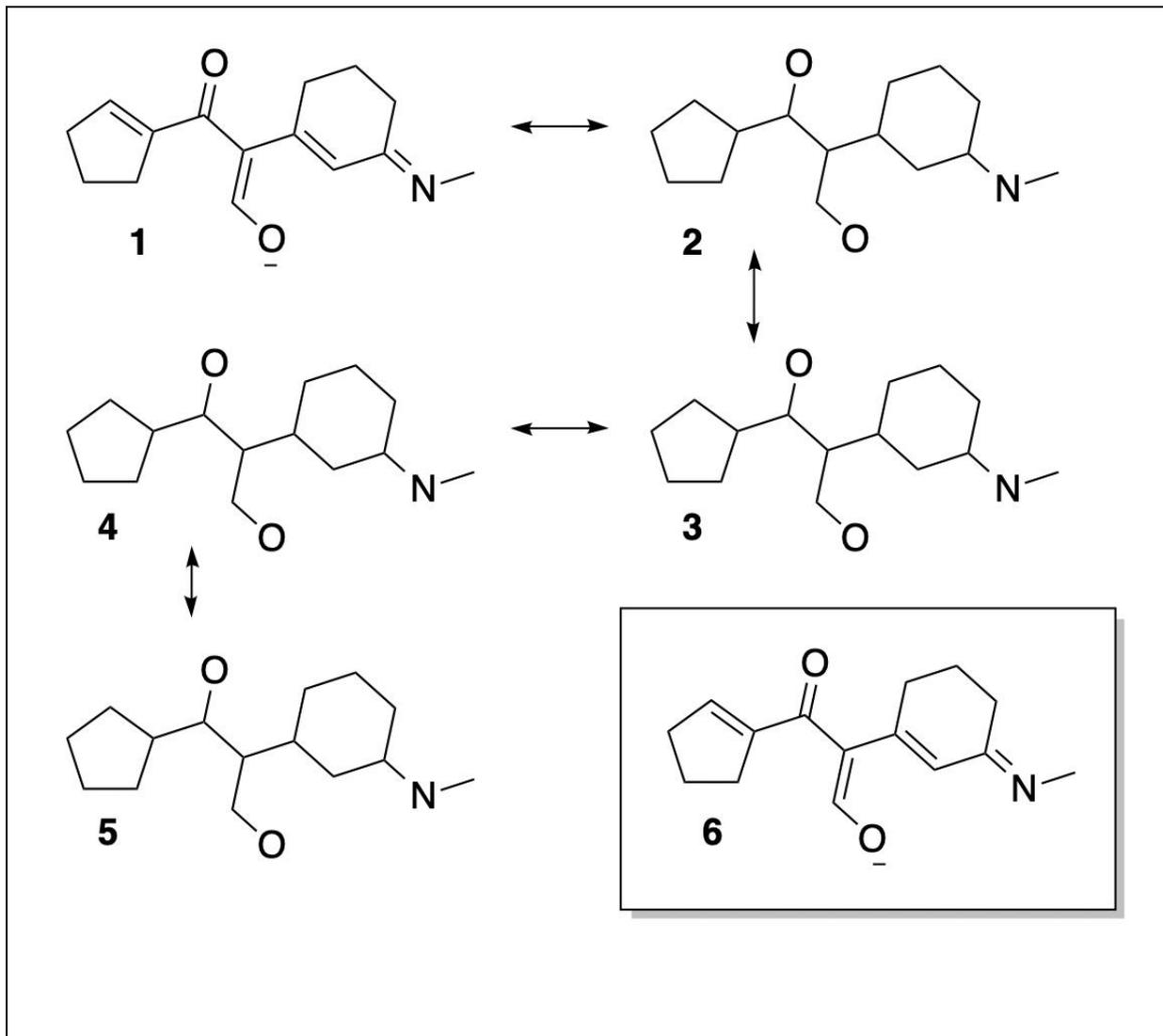
Если вам это кажется знакомым, то вы не удивитесь, если мы скажем, что вы знаете как минимум еще одну пару резонансных структур:



А теперь перейдем к веселой части:

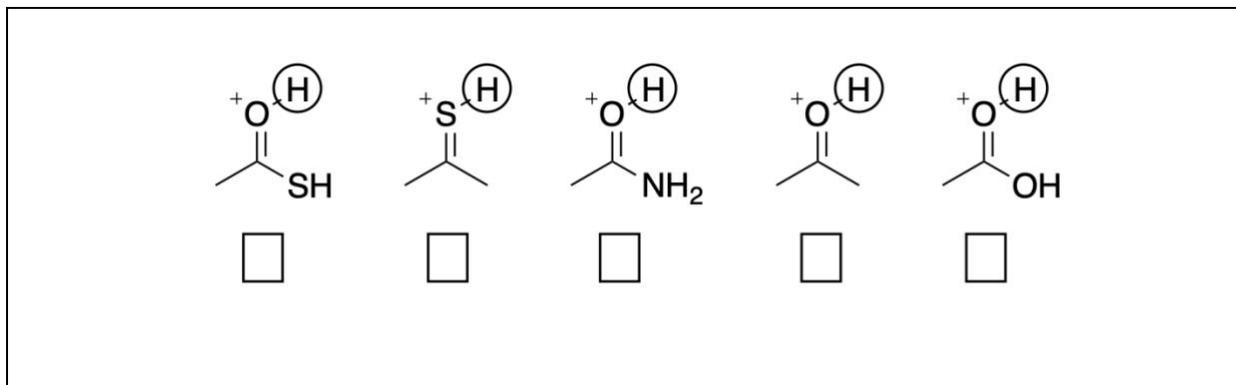
1. Вам дана структура заряженного соединения **1**. Нарисуйте 4 основных резонансных структуры данного соединения. Для вашего удобства, вам были предоставлены каркасы этих резонансных структур (**2, 3, 4, 5**) – укажите **все** не поделенные пары электронов, а также заряды там, где это необходимо. Начиная 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.

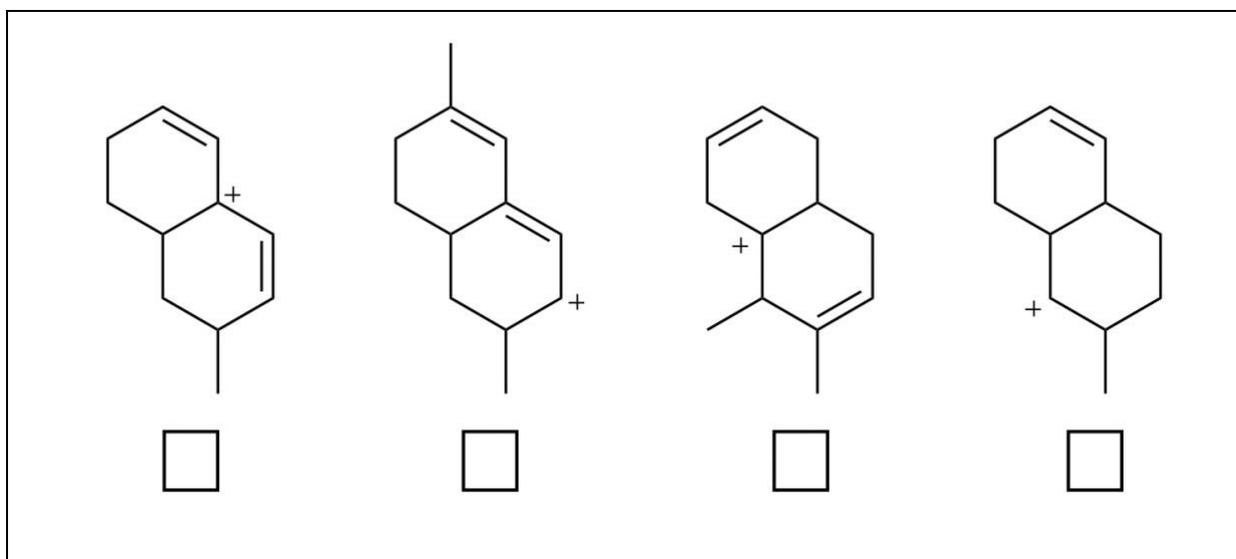


2. Отсортируйте следующие соединения по мере убывания кислотности обведенных атомов водорода (1 – самый кислотный). *Примечание:* вам пригодятся только что полученные знания о резонансных структурах. Отметим, что наилучшие резонансные структуры образуются между атомами одного периода (из-за схожести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

Отборочный этап по химии 2020
Комплект заданий II-тура.

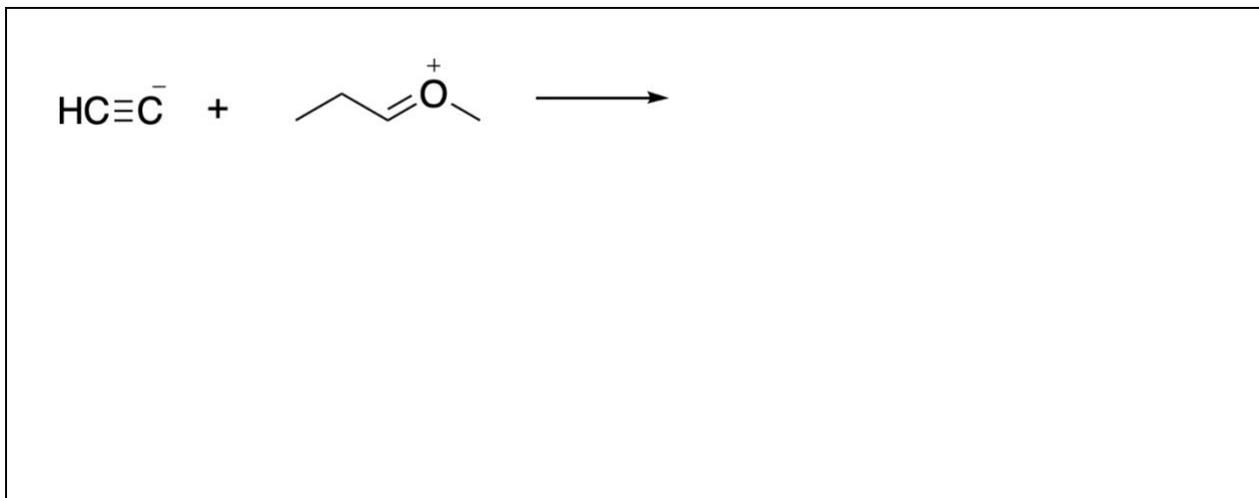


3. Отсортируйте следующие карбокатионы по мере возрастания их стабильности (1 – самый стабильный)

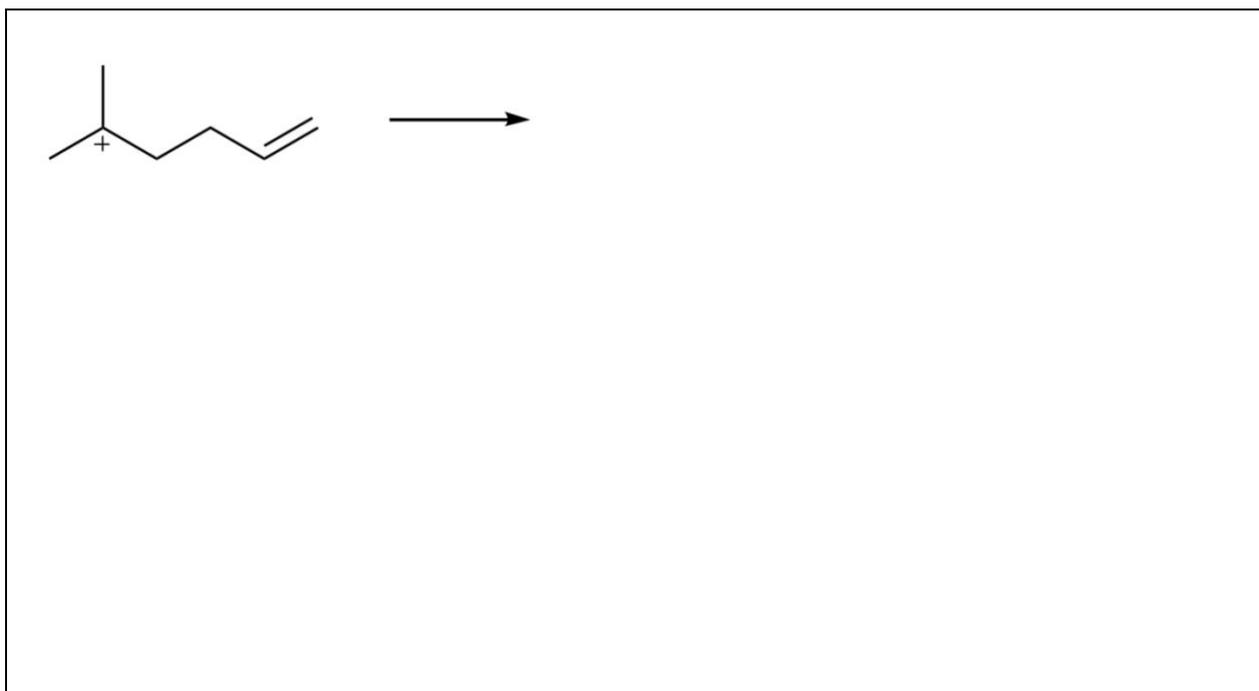


4. Для каждой из следующих реакций:
- отметьте природу нуклеофила: не поделенная пара (n), пи связь (π) или сигма связь (σ)
 - отметьте природу электрофила: пустая орбиталь (a), пи связь (π^*) или сигма связь (σ^*)
 - используйте стрелки чтобы показать атаку нуклеофила на электрофил
 - нарисуйте продукт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

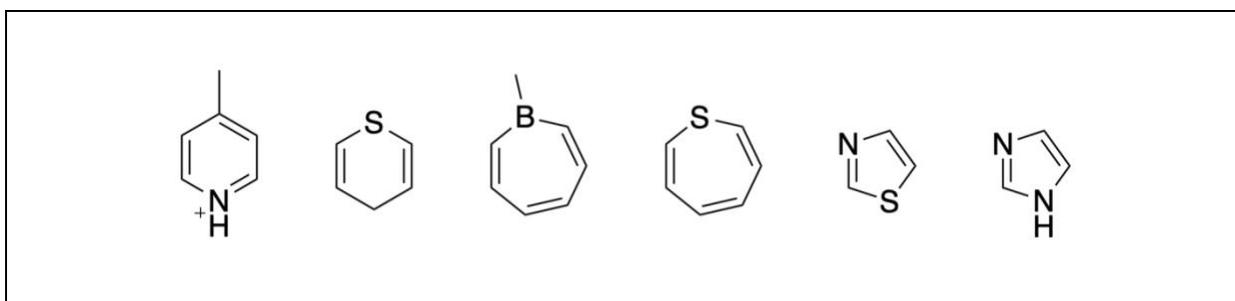
Реакция №1.



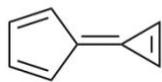
Реакция №2.



5. Обведите кружочком структуры, которые являются ароматическими

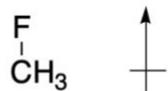


6. Обладает ли калицен дипольным моментом? Если да, то каким?

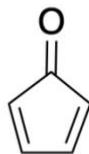
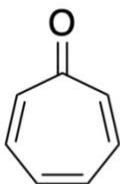


калицен

Пример: CH_4 нет дипольного момента



7. Какое из соединений ниже более стабильное? Объясните



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:

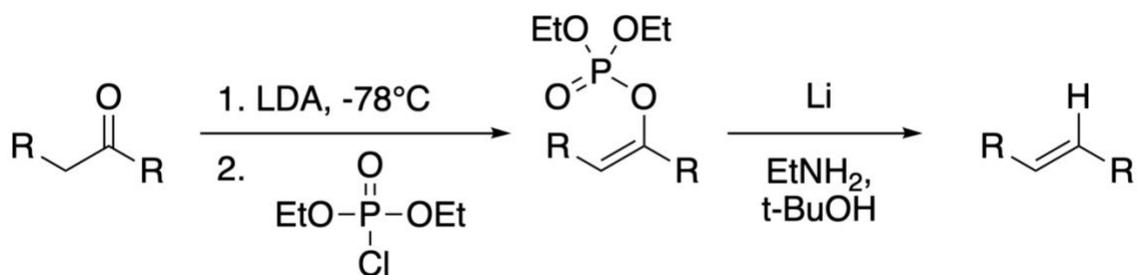
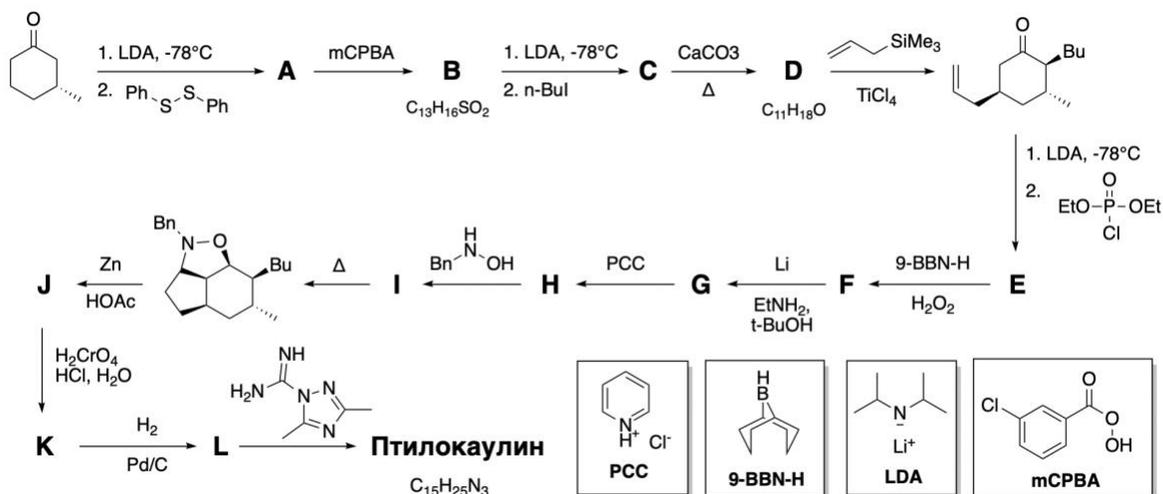


Схема синтеза **птилокаулина** представлена ниже:



- 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.

Отборочный этап по химии 2020
Комплект заданий II-тура.

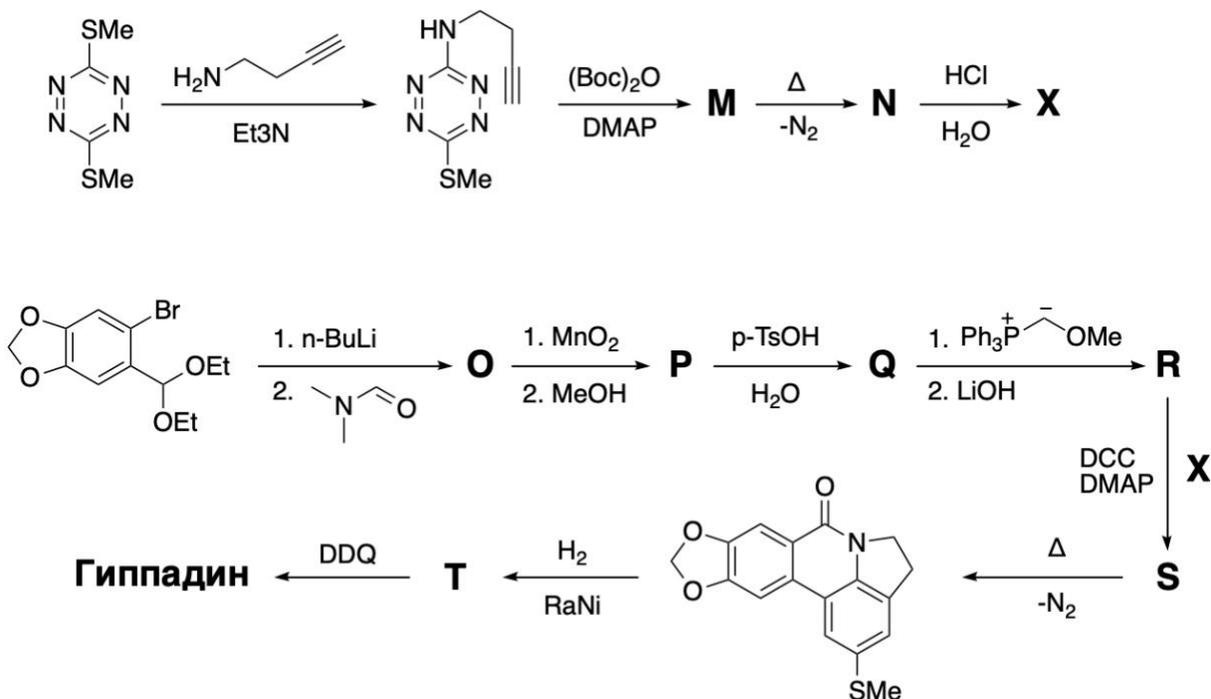
Подсказка: формула **J** - $C_{21}H_{33}NO$, а соединение **I** представляет из себя илид (заряженная частица с двумя противоположными зарядами на соседних атомах).
Реакция образования **F** – реакция гидроборирования-окисления.

A	B	C	D
E	F	G	H
I	J	K	L
Птилокаулин:			

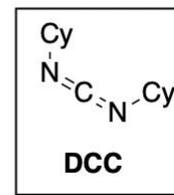
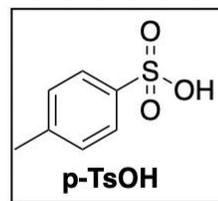
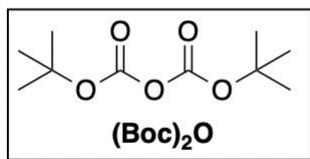
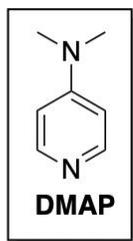
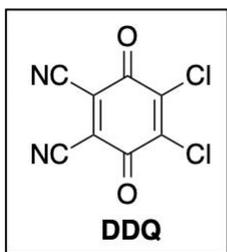
Ликориновые алкалоиды, изолированные из семейства растений *Amaryllidaceae* характеризуются наличием пироллофенатридинового скелета и потенциальной биологической активностью. Например, алкалоид **гиппадин** ингибирует фертильность самцов мышей. Чтобы вам не было скучно и было о чем рассказать друзьям 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.



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



Отборочный этап по химии 2020
Комплект заданий II-тура.

М	Н	О	Р
Q	R	S	T
X	Гиппадин		