

ТЕКСТЫ ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ РЕГИОНАЛЬНОГО ЭТАПА
ВСЕРОССИЙСКОЙ ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ

(для участников)

1 тур

2023–2024

Теоретический тур

Одиннадцатый класс

Задача 11-1

Страни језик¹

Сербский химик Гаврило Врачар изучал состав образца сплава, к которому была приложена этикетка с надписью о содержании в нем четырех элементов:

"Легура садржи 49.0% бизмута, 23.4% олова, калај и живу."

Химик растворил 10.00 г образца в избытке концентрированной азотной кислоты. Полученный раствор разделил на две равные части.

После выпаривания первой половины раствора и длительного прокаливания остатка при 650 °С было получено 4.969 г твердого порошка и отогнано 0.610 г жидкости, конденсирующейся при 350 °С. Вторую половину того же раствора Гаврило упарил до небольшого объема, разбавил горячей водой и отфильтровал выпавший осадок. Его прокаливание при 650 °С привело к образованию 3.709 г твердого порошка, и выделению паров, конденсирующихся лишь около 100 °С.

В результате этих опытов Гаврило убедился, что числа на этикетке верны.

1. Запишите символы всех четырех элементов, из которых состоит образец. Найдите массовые доли двух элементов (калај и жива), не указанные на этикетке.
2. Запишите уравнения всех реакций, протекавших в ходе описанных опытов.
3. Как переводится слово легура?

¹ В переводе с сербского – “иностраный язык”

Задача 11-2

В 1752 году французский химик Пьер -Джозеф Макер обнаружил, что при длительном кипячении образца «прусского синего» с раствором гидроксида калия его синий цвет исчезает, а после отделения бурого осадка из фильтрата при охлаждении можно выделить светло-жёлтые кристаллы вещества **A**.

В вакууме вещество **A** разлагается в несколько стадий. На первой стадии протекает его

полное обезвоживание (*р-ция 1*), при более высокой температуре происходит дальнейшее разложение (*р-ция 2*) с образованием простого вещества **B**, соли **C** и крайне ядовитого газа **D**, который используют в органическом синтезе и в качестве горючего газа для сварки тугоплавких металлов. При взаимодействии 1.000 г **B** с избытком **D** образуется 1.072 г **E** и простое вещество **F** (*р-ция 3*).

Образец вещества **A** высушили в вакууме, потеря массы составила 12.8%. Далее исследовали разложение безводного вещества. Навеску массой 1.000 г нагрели в инертной атмосфере в тигле, закрытом крышкой, масса твердого остатка составила 867 мг.

При взаимодействии **A** с нитритом калия в кислой среде (H_2SO_4) образуется газ **D** и другие продукты (*р-ция 4*). К полученному раствору добавили концентрированный раствор медного купороса, при этом выпал осадок, который отделили, промыли водой и внесли в насыщенный раствор гидрокарбоната натрия (*р-ция 5*). После отделения осадка из полученного раствора и упаривания фильтрата образовались тёмно-красные кристаллы **G**. Из 10.00 г **A** было получено 5.70 г **G** с выходом 80%.

1. Определите вещества **A – G**, ответ обоснуйте.
2. Запишите уравнения реакций 1 – 5.
3. Определите массовые доли веществ в твердом остатке после прокаливания **A** в тигле под крышкой.

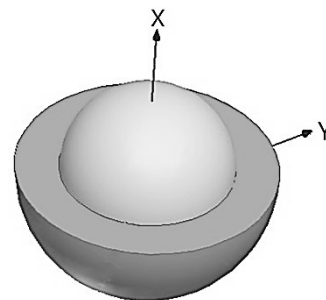


Василёк синий
(лат. *Centaurea-cyanus*)

Задача 11-3

Рождение, жизнь и смерть квантовых точек

Квантовыми точками называют кристаллы полупроводников нанометрового размера, обладающие способностью к люминесценции. Многие



светоизлучающие квантовые точки имеют двухслойную структуру – они состоят из ядра (бинарное вещество X) и оболочки (бинарное вещество Y).

Ядро X синтезировали, нагревая в октадецене-1 смесь, состоящую из миристана двухвалентного металла (со ль тетрадекановой кислоты, 19.8 масс. % металла) и оксида неметалла (28.8 масс. % кислорода). Для стабилизации нанокристаллов в раствор добавляли олеиновую кислоту. Полученные квантовые точки осаждали ацетоном.

Для наращивания оболочки Y вокруг ядра квантовые точки X растворили в октадецене-1, добавили олеат того же металла, октантиол и нагревали при 300 °С, в результате чего происходил медленный послойный рост оболочки вокруг ядра.

1. Установите формулы веществ X и Y, ответ подтвердите расчетом. Напишите уравнение реакции образования Y.
2. Диаметр полученных квантовых точек составил 7.6 нм, а диаметр ядра – 2.7 нм. Оболочка состоит из слоев вещества Y толщиной 0.35 нм. Определите число слоев.

Поглощая синий свет, квантовые точки переходят в возбужденное состояние и сами испускают свет, длина волны которого зависит от размера частицы. Однако, под действием света накачки, кислорода воздуха и паров воды квантовые точки постепенно разрушаются, поэтому интенсивность испускаемого ими света уменьшается со временем. В таблице приведены данные одного эксперимента о зависимости интенсивности излучения квантовых точек $I(t)$ от времени (I_0 – начальная интенсивность) при температуре 298 К:

$T = 298 \text{ K}$	
$t, \text{ мин}$	I / I_0
0	1
200	0.76
500	0.40

3. а) Считая, что интенсивность излучения пропорциональна концентрации квантовых точек, найдите порядок реакции их разложения. Подтвердите расчетом.

б) Найдите время, за которое интенсивность излучения уменьшится в 2 раза.

в) Через какое время свечение прекратится совсем?

4. Энергия активации реакции разложения квантовых точек равна 60 кДж/моль. Выберите любую (целочисленную) температуру в диапазоне от 310 до 350 К и при этой температуре найдите время, через которое интенсивность излучения квантовых точек снизится в 2 раза.

Дополнительная информация

Зависимость интенсивности излучения от времени:

$$kt = I_0 - I(t) \quad 0\text{-й порядок}$$

$$kt = \ln(I_0/I(t)) \quad 1\text{-й порядок}$$

$$kt = 1/I(t) - 1/I_0 \quad 2\text{-й порядок}$$

Зависимость константы скорости от температуры: $\ln k(T) = \text{const} - E_a/(RT)$

Задача 11-4

В книге П. Сайкса «Механизмы реакций в органической химии» отмечается, что «... нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода (S_N) изучено более детально, чем реакции какого-либо другого типа». Вы уже неоднократно встречали такие реакции. Например, знакомый Вам синтез спиртов из алкилгалогенидов $\text{HO}^- + \text{R-Hal} \rightarrow \text{HO-R} + \text{Hal}^-$ и другие сходные взаимодействия общего вида $\text{Nu}^- + \text{R}_3\text{C-X} \rightarrow \text{Nu-CR}_3 + \text{X}^-$.

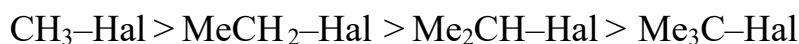
Детальные исследования показали, что имеются два основных вида реакций S_N . Первый вид (механизм S_{N2}) включает одностадийную тыловую атаку нуклеофила с одновременным разрывом связи C-Hal ; во втором

механизме (S_N1) вначале происходит медленная диссоциация субстрата с образованием карбокатиона и Hal^- , затем катион во второй стадии быстро реагирует с нуклеофильной частицей.

1. Расположите карбокатионы CH_3^+ , $MeCH_2^+$, Me_2CH^+ , Me_3C^+ в ряд по увеличению стабильности ($Me = CH_3$)

Известно, что скорость реакции, протекающей по механизму S_N2 , чувствительна к стерической доступности атома углерода в субстрате. С другой стороны, скорость реакции, протекающей по механизму S_N1 , определяется стабильностью образующегося карбокатиона

2. Учитывая эту информацию, а также Ваш ответ в п. 1, укажите, какая последовательность изменения реакционной способности



соответствует механизму S_N1 , а какая – S_N2 .

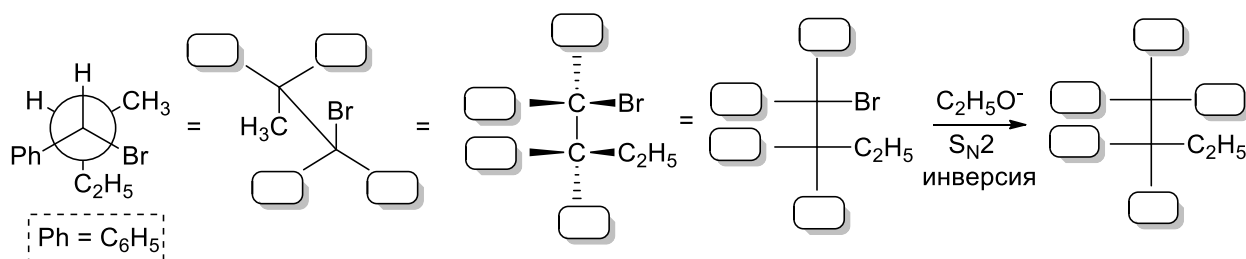
Исследования механизмов реакции нужны не только для того, чтобы задавать непростые вопросы школьникам или студентам, но и для оптимального выбора условий синтеза органических молекул. Предположим, Вам требуется провести синтез эфира R^1-O-R^2 , используя реакцию Вильямсона: $R^1-O^- + R^2-Br \rightarrow R^1-O-R^2 + Br^-$. Известно, что реакция Вильямсона протекает по S_N2 -механизму. Согласно данным спектроскопии ЯМР, продукт R^1-O-R^2 содержит два типа атомов H в соотношении 1:3

3. Расшифруйте структуру эфира R^1-O-R^2 . Имея в своем распоряжении R^1-OH , R^2-OH , HBr и Na , а также учитывая Ваш ответ в п. 2, предложите синтез целевого эфира в три стадии. Укажите, какой продукт получится, если в первой и второй стадиях поменять спирты местами

Результатом тыловой атаки в ходе реакции, протекающей по S_N2 -механизму, является *обращение* (инверсия) конфигурации хирального центра в том случае, когда нуклеофильное замещение протекает у этого центра

Химик-органик Вася Пупкин проводил синтез простого эфира (реакция Вильямсона), используя оптически активный исходный алкилбромид с двумя

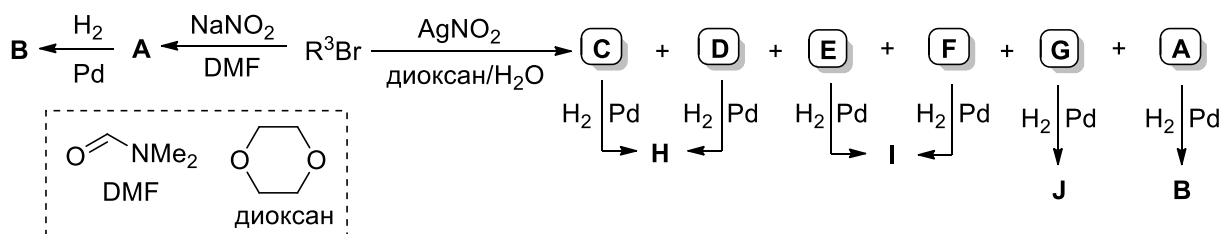
хиральными центрами и $C_2H_5O^-$ в качестве нуклеофила. Структуру алкилбромиды он изобразил в виде проекции Ньюмена, а целевого эфира – в виде проекции Фишера, к которой пришёл последовательно через проекции «лесопильные козлы» и «штрих-клинышек». Но Вася Пупкин был очень неряшливым и пролил хлороформ на лабораторный журнал, в результате чего некоторые заместители в структурах пропали.



4. Восстановите отсутствующие заместители в местах, выделенных рамками. *Будьте внимательны!* Вася Пупкин имел хорошее пространственное воображение и иногда умышленно переворачивал молекулу или вращал связи.

Иногда механизм реакции S_N , а следовательно, и её продукты можно изменять за счёт варьирования условий, например, реагентов или растворителя.

Неизвестный бромид R^3-Br ($\omega_{Br} = 59.19\%$), обесцвечивающий бромную воду, подвергли приведённым ниже превращениям.



Основными продуктами реакции R^3-Br с $AgNO_2$ в смеси диоксан/вода являются соединения **C** и **F**. Вещества R^3-Br , **A**, **C** и **D** могут существовать в виде *цис/транс*-стереоизомеров, а **E**, **F**, **G**, **I** и **J** – в виде энантиомеров (содержат хиральный центр); продукты **B**, **H**, **I**, **J** не содержат никаких кратных связей.

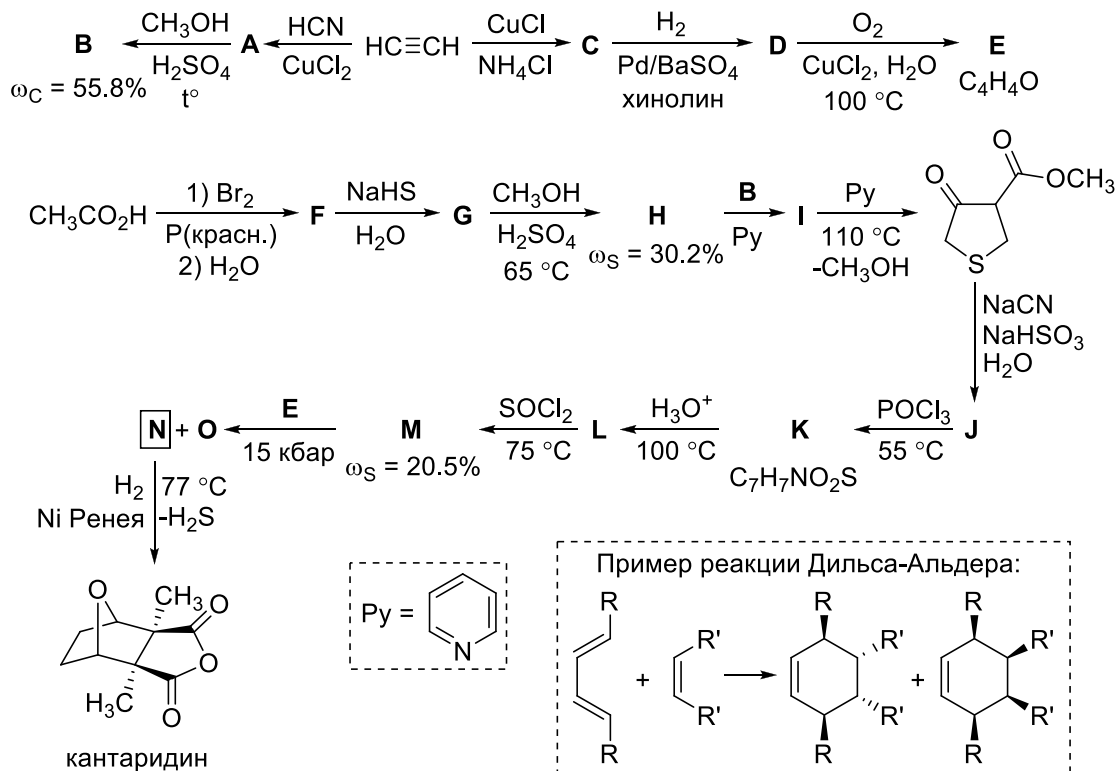
5. Напишите структуры соединений R^3-Br , **A–J**.

6. Укажите, по каким механизмам (S_N1 или S_N2) протекают реакции взаимодействия R^3-Br с $NaNO_2$ в DMF и с $AgNO_2$ в смеси диоксан/ H_2O . Объясните, почему в первой реакции образуется именно вещество **A**, а не его

структурный изомер С, а во второй реакции – преимущественно образуются продукты С и F, а не их структурные изомеры А и G.

Задача 11-5

Многие жуки семейства нарывников (например, шпанская мушка *Lytta vesicatoria*) содержат весьма ядовитое вещество кантаридин, которое они используют для защиты от хищников. Попадание этого вещества внутрь человеческого организма может привести к крайне серьёзным последствиям, вплоть до летального исхода, а наружный контакт вызывает кожные ожоги и нарывы. Тем не менее, кантаридин находит медицинское применение как компонент средств для удаления бородавок. Несмотря на относительную простоту химической структуры кантаридина, его полный синтез оказался весьма нетривиальной задачей. Ниже приведена схема синтеза кантаридина ключевой стадией которого являлось взаимодействие гетероциклических веществ E и M при давлении 15 кбар по реакции Дильса-Альдера (см. схему) с образованием стереоизомерных продуктов N и O.



1. Приведите структурные формулы соединений А – О. Учтите, что относительная плотность газа С по воздуху равна 1.8.

ДЛЯ УЧАСТНИКОВ

(теоретическая часть экспериментального тура)

Лист 1

11 КЛАСС

Углеводы представляют собой органические вещества, содержащие в своем составе карбонильную группу и несколько гидроксильных групп. Углеводы являются неотъемлемым компонентом клеток и тканей всех живых организмов представителей растительного и животного мира, составляя по массе основную часть органического вещества на Земле. Кроме того, именно углеводы являются главным источником энергии в организме человека. Энергия, получаемая с содержащимися в пище углеводами, в основном вырабатывается из крахмала и сахаров, а также, в меньшей степени, из пищевых волокон и сахарных спиртов.

Большинство существующих способов определения углеводов в реальных объектах основано на различных вариантах окислительно-восстановительного титрования. Наиболее часто применяют метод иодометрического титрования, который основан на восстановлении сахарами меди(II) до меди(I) из тартратного комплекса. Соль меди(II) и тартрат берут в 2–3-кратном избытке по отношению к сахару. По окончании реакции избыток ионов меди(II) восстанавливают иодидом калия в кислой среде, а выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия.

Теоретические задания:

1. Напишите брутто- и структурную формулы тиосульфата натрия. Как протекает его взаимодействие с иодом? Напишите уравнение реакции. Сколько электронов отдает один тиосульфат-ион в этой реакции?
2. Напишите уравнения реакций, происходящих в процессе иодометрического определения глюкозы (всего 4 уравнения). В какое вещество превращается глюкоза в результате реакции?
3. Напишите уравнение реакции кислотного гидролиза (инверсии) сахарозы, используя структурные формулы органических веществ.

ДЛЯ УЧАСТНИКОВ

(практическая часть экспериментального тура)

Лист 2

11 КЛАСС

Углеводы представляют собой органические вещества, содержащие в своем составе карбонильную группу и несколько гидроксильных групп. Углеводы являются неотъемлемым компонентом клеток и тканей всех живых организмов представителей растительного и животного мира, составляя по массе основную часть органического вещества на Земле. Кроме того, именно углеводы являются главным источником энергии в организме человека. Энергия, получаемая с содержащимися в пище углеводами, в основном вырабатывается из крахмала и сахаров, а также, в меньшей степени, из пищевых волокон и сахарных спиртов.

Большинство существующих способов определения углеводов в реальных объектах основано на различных вариантах окислительно-восстановительного титрования. Наиболее часто применяют метод иодометрического титрования, который основан на восстановлении сахарами меди(II) до меди(I) из тартратного комплекса. Соль меди(II) и тартрат берут в 2–3-кратном избытке по отношению к сахару. По окончании реакции избыток ионов меди(II) восстанавливают иодидом калия в кислой среде, а выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия.

Практическое задание:

В выданном Вам стеклянном стаканчике (или бюксе) находится смесь сахарозы с инертной добавкой. Методом иодометрического титрования определите массовую долю сахарозы в исходной смеси.

Реагенты:

- Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$, стандартный раствор.
- Сульфат меди(II) $CuSO_4$, 0.04 М стандартный раствор.
- Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$, 0.025 М водный раствор.
- Тартрат калия $K_2C_4H_4O_6$, 0.5 М раствор.
- Иодид калия KI, 5%-ный раствор.

- Соляная кислота HCl, 2 М раствор.
- Серная кислота H₂SO₄, 1 М раствор.
- Крахмал, свежеприготовленный 1%-ный раствор.

Оборудование:

- Песочная баня (или электрическая плитка) – 1 шт. на 4–5 участников.
- Стекланный стаканчик (или бюкс) – 1 шт.
- Стекланная воронка для сыпучих веществ – 1 шт.
- Мерная колба (100.0 мл) – 2 шт.
- Пробка для мерной колбы – 2 шт.
- Пипетка Мора (10.00 мл) – 1 шт.
- Резиновая груша или пипетатор – 1 шт.
- Резиновые напальчники – 2 шт.
- Капельница с дистиллированной водой – 1 шт.
- Капельница с раствором индикатора – 1 шт.
- Коническая колба для титрования (100 мл) – 2 шт.
- Коническая колба для титрования (250 мл) – 2 шт.
- Мерный цилиндр (10–25 мл) – 2 шт.
- Мерный цилиндр (25–50 мл) – 1 шт.
- Бюретка прямая с краном (25 мл) – 1 шт.
- Стекланная воронка для бюретки – 1 шт.
- Хлоркальциевая трубка с натронной известью – 1 шт.
- Штатив для титрования – 1 шт.

Методика эксперимента:

1. *Стандартизация раствора Na₂S₂O₃.* В бюретку через воронку наливают раствор тиосульфата натрия Na₂S₂O₃ и закрывают ее хлоркальциевой трубкой с натронной известью. В коническую колбу для титрования объемом 200–250 мл вносят мерным цилиндром 10 мл 1 М раствора серной кислоты, 10 мл 5%-ного раствора иодида калия и добавляют пипеткой Мора 10.00 мл стандартного раствора дихромата калия K₂Cr₂O₇. Оставляют колбу на 5–7 мин в темном месте, прикрыв ее часовым стеклом.

Затем в колбу добавляют мерным цилиндром 100 мл дистиллированной воды и быстро титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до появления бледно-желтой окраски раствора. Добавляют 1–2 мл (1 полная пипетка) 1%-ного раствора крахмала и продолжают титрование при энергичном перемешивании до исчезновения синей окраски раствора. По бюретке измеряют объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедший на титрование, и записывают его с точностью до 0.10 мл. Заполняют бюретку до нулевой отметки, закрывают ее хлоркальциевой трубкой с натронной известью и повторяют титрование до получения трех результатов, попарно отличающихся друг от друга не более чем на 0.10 мл. Эти результаты усредняют и используют для расчета молярной (моль/л) концентрации раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Результат расчета молярной концентрации раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ записывают с точностью до четырех значащих цифр.

2. Проведение инверсии сахарозы. В термостойкий химический стакан вносят выданную навеску сахарозы, содержащую инертные примеси, добавляют мерным цилиндром 20 мл 2 М раствора соляной кислоты и нагревают на песочной бане или электрической плитке до кипения, после чего кипятят раствор в течение 5 мин. Раствор охлаждают до комнатной температуры под струей водопроводной воды и переносят его через стеклянную воронку в мерную колбу объемом 100.0 мл. Несколько раз ополаскивают термостойкий химический стакан и стеклянную воронку дистиллированной водой и переносят таким образом в мерную колбу оставшиеся частицы вещества. Далее убирают воронку, разбавляют раствор в колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают, многократно переворачивая колбу.

3. Определение инвертированных сахаров. Пипеткой Мора отбирают аликвоту анализируемого раствора объемом 10.00 мл в коническую колбу для титрования емкостью 150–200 мл, из бюретки добавляют 10.00 мл стандартного раствора сульфата меди(II), вносят мерным цилиндром 3 мл раствора тартрата калия и тщательно перемешивают. Образовавшийся темно-синий раствор нагревают на электрической плитке или песочной бане и кипятят в течение 2–3 мин. При этом выделяется желтый осадок, переходящий в красный. Раствор охлаждают до комнатной температуры под струей водопроводной воды, добавляют мерным цилиндром 20 мл раствора иодида калия и 10 мл серной кислоты. Немедленно титруют желтоватую суспензию раствором тиосульфата натрия до появления

бледно-желтой окраски. Вводят 3–5 капель раствора крахмала и продолжают титровать при взбалтывании до исчезновения синей окраски. По бюретке измеряют объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедший на титрование, и записывают его с точностью до 0.10 мл. Заполняют бюретку до нулевой отметки, закрывают ее хлоркальциевой трубкой с натронной известью и повторяют титрование до получения трех результатов, попарно отличающихся друг от друга не более чем на 0.10 мл. Эти результаты усредняют и используют для расчета массовой доли сахарозы в навеске по формуле:

$$\omega(\text{сахароза}), \% = \frac{100 \cdot 342.3 \cdot 10.00}{2 \cdot m(\text{навеска})} \cdot \left(0.010 \cdot c(\text{CuSO}_4) - \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000} \right),$$

где

$m(\text{навеска})$ — масса навески сахарозы с инертной добавкой, г;

$c(\text{CuSO}_4)$ — точная концентрация раствора CuSO_4 , М;

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ — точная концентрация раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, М;

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ — средний объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, затраченный на титрование, мл.