

Задачи заключительного тура олимпиады по химии 2009/2010 уч.г.

11 класс

1. Для улучшения финансового положения студент *F. Meister* решил поучаствовать в игре «Кто хочет стать миллионером?». Поскольку игра проходила в день химика, то задавали только вопросы, связанные с химией. Первые шесть вопросов были очень простые, но остальные девять несколько сложнее:

- Какое из перечисленных соединений используется в качестве индикатора при иодометрическом титровании: **A)** ЭДТА, **B)** аскорбиновая кислота, **C)** фенолфталеин, **D)** крахмал?
- Какое из перечисленных производных карбоновой кислоты, как правило, лучше всего реагирует с нуклеофилами: **A)** кислота, **B)** хлорид, **C)** сложный эфир, **D)** амид?
- Какая общая формула молекулы линейного алкана: **A)** C_nH_{2n-2} , **B)** C_nH_{2n} , **C)** C_nH_n , **D)** C_nH_{2n+2} ?
- У какого галогена природное соотношение изотопов равно 3:1: **A)** Br, **B)** F, **C)** Cl, **D)** I?
- Катализаторы изменяют в реакции: **A)** равновесие, **B)** скорость только прямой реакции, **C)** скорость и прямой, и обратной реакции, **D)** энергию Гиббса.
- При нагревании какой из перечисленных солей не выделяется аммиак: **A)** хлорид аммония, **B)** сульфат аммония, **C)** нитрат аммония, **D)** карбонат аммония?
- Какой щелочной металл наиболее широко распространен в природе: **A)** Li, **B)** Na, **C)** K, **D)** Rb?
- Если в чистую воду добавить одинаковое количество молей NaOH и HCl, то pH раствора будет: **A)** кислотный, **B)** основной, **C)** нейтральный, **D)** pH меняется постоянно.
- Тиосерная кислота - это: **A)** H_2S , **B)** $H_2S_2O_3$, **C)** H_2SO_5 , **D)** H_2SO_4 ?

P.S. Студенту сильно помогло то, что в школьные годы он участвовал в олимпиаде по химии.

9 6

2. Вещество **A** является газом с плотностью по воздуху 0,97. При реакции вещества **A** с водородом образуется с низкой реакционной способностью вещество **B**. Вещество **A** реагирует с водой, в результате чего образуется широко применяемый растворитель **C**. В присутствии кислоты из двух молекул **C** образуется одна молекула легколетучего соединения **D**. Под действием окислителей из вещества **C** образуется вещество **E**, которое используют в качестве консерванта. В кислой среде **C** и **E** реагируют между собой, образуя вещество **F**.

a) Напишите графические структурные формулы и названия веществ **A-F**. (6)

b) Напишите уравнения реакций: **i)** $C + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow E + \dots$,
ii) $C + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow E + \dots$, **iii)** $C + H_2O_2 \rightarrow E + \dots$. (3) **9 6**

3. 12-атомное циклическое соединение **A** (цикл образуют 6 атомов) состоит из элементов **X**, **Y** и **Z** и содержит химические связи трех разных типов. Все атомы элементов **X** и **Z** имеют в веществе **A** одинаковое число химических связей. Для синтеза **A** есть несколько возможностей. 1) Состоящий из восьми атомов димер **B** ($M_r = 27,67$) образован элементами **X** и **Y**. При реакции **B** с известным газом **C** (состоит из атомов **Y** и одного атома элемента **Z**, $\% (Y) = 17,8$) образуются вещество **A** и простое вещество **D**. 2) При реакции трехэлементного вещества **E** и бинарного вещества **F** (как **E**, так и **F** содержат элемент **V**) образуется вещество **G** и двухатомный газ **H**. Вещество **E** можно получить при реакции газа **H** с газом **C**. Молекулярная масса содержащего четыре элемента вещества **G** на 103,34 атомных единиц массы больше, чем молекулярная масса вещества **A**. Шестичленный цикл соединения **G** идентичен циклу соединения **A**, и **G** отличается от вещества **A** только тем, что определенные атомы в нем замещены. При реакции **G** с солью **I** (**I** состоит из элементов **W**, **X** и **Y** в мольном соотношении 1:1:4) образуется соединение **A**, выделяется **B** и образуется бинарная соль **J**. Элемент **W** находится в периодической системе в одной группе с одним из элементов, содержащимся в соединении **G**, и в одном периоде с другим элементом, содержащимся в соединении **G**.

a) Определите при помощи расчетов: **i)** формулу соединения **B**;
ii) формулу газа **C** и элементы **X**, **Y** и **Z**. (4)

b) Нарисуйте плоскостную структурную формулу вещества **A**. (1)

c) Определите при помощи расчетов формулу соединения **G** и элемент **V**. (2,5)

d) Напишите формулы соединений **D**, **E**, **F**, **H**, **I** и **J**, а также определите элемент **W**. (3,5)

e) Напишите уравнения реакций: **i)** $B + C \rightarrow A + D$, **ii)** $E + F \rightarrow G + H$,
iii) $H + C \rightarrow E$, **iv)** $G + I \rightarrow A + B + J$. (2) **13 6**

4. Инфракрасная спектроскопия – один из лучших методов определения функциональных групп органических веществ. В инфракрасной спектроскопии волновое число (и энергия) колебания связи A–B рассчитывается по формуле:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

где c – скорость света, k – силовая постоянная межатомной связи и μ – приведенная масса атомов, образующих соответствующую связь:

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

В таблице приведены значения волновых чисел (см^{-1}), соответствующие валентным колебаниям характерных связей (N–H, C–O, C=O, C–Cl и O–H) для представителей восьми классов органических соединений. В число представителей данных классов веществ входят: эфир, первичный спирт, вторичный амин, карбоновая кислота, кетон, сложный эфир, первичный амид, хлорид карбоновой кислоты. Все молекулы содержат только одну или две состоящие из трех атомов неразветвленные углеродные цепи.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
3292	1792 917	1716 3568	1662 3366	1119	1715	3650 1063	1739 1188

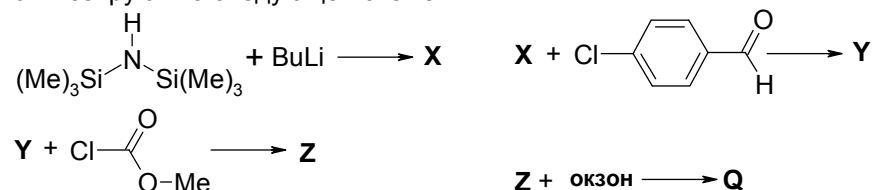
- a) Нарисуйте графические структурные формулы соответствующих веществ и напишите их систематические названия (8 шт.). (6,4)
- b) Расположите связи N–H, C–O, C=O, C–Cl в порядке увеличения значений волновых чисел их валентных колебаний. Для оценивания значений колебания рассчитайте приведенную массу атомов, образующих соответствующую связь. Предположите, что силовые постоянные одинарных связей примерно одинаковы, а силовые постоянные двойных связей больше, чем силовые постоянные одинарных. (1,4)
- c) По приведенным значениям волновых чисел определите, каким веществам они соответствуют, учитывая, что колебанию связи O–H соответствует наибольшее значение волнового числа. Характерное волновое число колебания связи может немного изменяться в зависимости от вещества. (3,2) **11 б**

5. Кубан (C_8H_8) с плотностью $1,29 \text{ г/см}^3$ – самый тяжелый углеводород. При сгорании единицы объема кубана выделяется в 1,58 раза больше энергии, чем при сгорании единицы объема ароматического соединения стирола (C_8H_8) ($0,909 \text{ г/см}^3$); в 1,80 раз больше энергии, чем при сгорании единицы объема октана ($0,703 \text{ г/см}^3$) и в 6,06 раз больше энергии, чем при сгорании единицы объема жидкого водорода ($0,070 \text{ г/см}^3$).

- a) Рассчитайте, сколько энергии (кДж/дм^3) выделяется при сгорании H_2 , если энтальпии образования CO_2 и C_8H_{18} составляют, соответственно, $\Delta_f H(\text{CO}_2) = -393,9 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta_f H(\text{C}_8\text{H}_{18}) = -250,0 \text{ кДж/моль}$. (5)

- b) Рассчитайте энтальпии сгорания и энтальпии образования для кубана и стирола (кДж/моль). (5)
- c) Объясните, почему энтальпии образования кубана и стирола различаются. (1) **11 б**

6. Соединение **Q** ($\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{NCl}$) является примером довольно нетипичного вещества, в котором обладающий обычно нуклеофильными свойствами азот выступает в роли электрофила, поскольку располагающиеся около него электроотрицательные группы значительно уменьшают электронную плотность. Вещество **Q** реагирует, например, с аминогруппами аминокислот, в результате чего получают биоактивные соединения гидразина. Вещество **Q** синтезируют по следующей схеме:



О синтезе известно следующее. В реакции $\text{X} \rightarrow \text{Y}$ степень окисления альдегидного углерода остается неизменной. Триметилсилильные группы уходят из исходного вещества в два этапа. Для проведения реакций $\text{X} \rightarrow \text{Y}$ и $\text{Y} \rightarrow \text{Z}$ нужен катализатор TiCl_4 . В продукте **Q** содержится два цикла, один из которых сильно напряжен. Азот в соединении **Q** выступает в роли электрофила. Окзон – окислительный реагент.

- a) Напишите структурные формулы веществ **X-Z** и **Q**. (4)
- b) Напишите возможный механизм реакции $\text{Y} \rightarrow \text{Z}$ и поясните его. (2)
- c) Обозначьте хиральный(ые) центр(ы) в соединении **Q**. Подвергнутся ли они изменениям, если бы метилат калия прореагировал с соединением **Q** по атому азота? (1) **7 б**