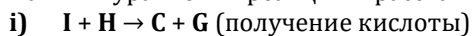


Задачи заключительного тура олимпиады по химии 2020/21 уч.г. 11 и 12 классы

Задача 1. Удобрения (10 б)

Соль **A** используется в сельском хозяйстве, производстве взрывчатки и химических холодоэлементах. **A** является единственным продуктом реакции между основанием **B** и кислотой **C**. Основание **B** получают в реакции газообразных простых веществ **D** и **E** под большим давлением, при высокой температуре и в присутствии катализатора. При производстве кислоты **C** сначала получают оксиды **G** и **H** путём взаимодействия между **B** и газообразным простым веществом **F**. Затем оксид **G** вновь подвергают реакции с **F** приводящей к образованию оксида **I**, который в реакции с **H** даёт кислоту **C** и оксид **G**.

а) Напиши уравнения реакций и расставь коэффициенты: (4)



Другой способ получения **A** описывается следующим уравнением реакции: $J + H + B + K \rightarrow A + L$. Соединение **L** – это соль, являющаяся основным компонентом известняка, мела и мрамора. Находящийся широкое применение в пищевой промышленности газообразный оксид **K** содержится в воздухе в объёме приблизительно 0,04%. В солях **J** и **L** один и тот же катион, а в солях **J** и **C** один и тот же анион.

б) Напиши уравнение: $J + H + B + K \rightarrow A + L$. (2)

Содержание питательных веществ в удобрении выражается формулой NPK, которая описывает содержание элементов N, P и K в массовых процентах. В формуле NPK содержание азота даётся в массовых процентах элемента, а содержание фосфора и калия даётся в пересчёте на массовый процент оксидов P_2O_5 и K_2O . Предполагается, что весь P и K представлены в удобрении в виде оксидов.

У садовника Юку имеются три удобрения (**X**, **Y**, **Z**). В случае **X** речь идёт о соли, анион которой состоит лишь из одного элемента. Удобрение **Y** – это кислая соль, в которой азот присутствует только в катионе, а удобрение **Z** содержит одну карбонильную группу. У этих удобрений следующие NPK формулы: 0-0-63 (**X**), 12-61-0 (**Y**) и 46-0-0 (**Z**).

с) Определи при помощи расчётов формулы удобрений **X**, **Y** и **Z**. (4)

Задача 2. Растворение газов в воде (10 б)

Газы распределены между атмосферой и гидросферой Земли. В первом приближении растворимость газов в воде (c) зависит от глубины водоёма следующим образом:

$$c_0 = c_{\text{атм}} K_H RT \quad \text{и} \quad RT \cdot \log \frac{c_d}{c_0} = dgM(1 - \nu\rho),$$

где c_d – растворимость на глубине d , c_0 – растворимость у поверхности водоёма ($d \approx 0$), $c_{\text{атм}}$ – концентрация газа в атмосфере ($c_{\text{атм}} = xp/RT$), x – объёмная доля содержания газа в атмосфере, p – атмосферное давление ($1,00 \cdot 10^5$ Па), R – универсальная газовая постоянная ($8,314$ Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$), T – температура, K_H – константа Генри, M – молярная масса газа, g – ускорение свободного падения ($9,81$ м·с $^{-2}$), ν – удельный объём газа, ρ – плотность солёной воды. Значения x , K_H и ν приведены в таблице. $1 \text{ Дж} = 1 \text{ Па} \cdot \text{м}^3 = 1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$.

	N_2	O_2	CO_2	He
x [%]	78,08	20,95	0,04	$8,7 \cdot 10^{-6}$
K_H [моль·м $^{-3}$ ·Па $^{-1}$]	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$
ν [см ^{3} ·г $^{-1}$]	1,29	0,97	0,75	0,36

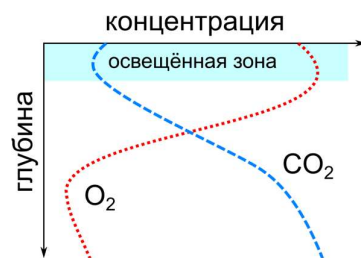
а) Как изменяется растворимость N_2 и CO_2 при увеличении перечисленных в таблице величин? Заполни таблицу написав в соответствующие ячейки *увеличиться/уменьшится/не изменится*. (4)

	температура (T)	парциальное давление газа ($x\rho$)	глубина слоя воды (d)	pH
$c(N_2)$				
$c(CO_2)$				

б) Рассчитай глубину, на которой растворимость He теоретически равна его концентрации в атмосфере. Предположи, что температура, солёность и pH воды не зависят от глубины водоёма. Прими $T = 277$ К и $\rho = 1,03$ г·см $^{-3}$. (3)

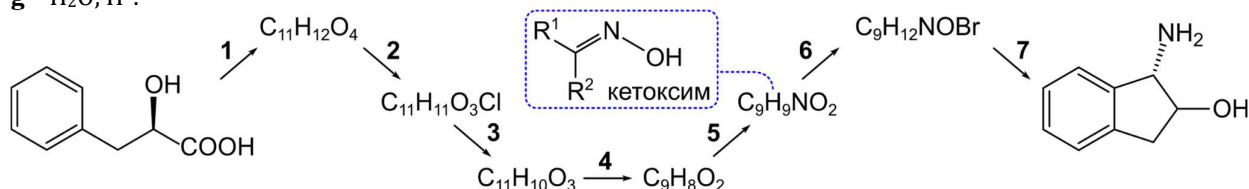
с) Рассчитай глубину, на которой растворимости N_2 и O_2 теоретически равны. Предположи, что температура, солёность и pH воды не зависят от глубины водоёма. Прими $T = 277$ К и $\rho = 1,03$ г·см $^{-3}$. (2)

д) Объясни наличие минимума на кривой зависимости растворимости O_2 от глубины водоёма. (1)



Задача 3. Стереохимический синтез (10 б)

На рисунке ниже приведена схема синтеза конечного продукта, из которого можно синтезировать индинавир – компонент препарата против синдрома приобретённого иммунного дефицита (СПИД) вызываемом вирусом иммунодефицита человека (ВИЧ). Про промежуточные вещества из схемы синтеза известно, что $C_{11}H_{10}O_3$ – это бициклическое соединение наподобие конечного продукта, $C_9H_9NO_2$ – это кетоксим (см рисунок) и C_9H_9NO – это соль. К тому же известно, что в 6й реакции присоединение водорода происходит с доступной (стерически незащеленной) стороны, а в 7й реакции выделяется CO_2 . Для проведения реакций используются следующие реагенты и условия: **a** – $AlCl_3$, CH_2Cl_2 ; **b** – $NaHCO_3$, H_2O **c** – $(CH_3CO)_2O$, пиридин, $0^\circ C$; **d** – NH_2OH , пиридин; **e** – H_2 , Pd, MeOH, HBr; **f** – $SOCl_2$; **g** – H_2O , H^+ .



- Нарисуй структурные формулы всех приведённых на схеме промежуточных веществ (без указания стереохимии). (6)
- Сопоставь реакции 1–7 с необходимыми для их проведения реагентами и условиями **a–g**. (3,5)
- Нарисуй пространственную формулу конечного продукта с соответствующей стереохимией. (0,5)

Задача 4. Буфер из буры и борной кислоты (10 б)

Для получения устойчивой щелочной среды используется буфер из буры и борной кислоты. В отличие от многих других минеральных кислот, которые являются кислотами Аррениуса, борная кислота (H_3BO_3) ведёт себя, как кислота Льюиса. В реакции борной кислоты с водой образуется тетрагидроксидоборат-ион, который превращается в тетраборат-ион ($B_4O_7^{2-}$).

- Напиши ионные уравнения реакций образования **i**) тетрагидроксидоборат- и **ii**) тетраборат-иона. (2)
 - Нарисуй структурную формулу тетраборат-иона. Подсказка: каждый атом бора образует по три одинарных связи с атомами кислорода. (1)
- Для приготовления буферного раствора с определённым значением pH к раствору буры ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) по каплям добавляют раствор борной кислоты и одновременно следят за значением pH. Химик Борис решил приготовить буферный раствор с pH в 8,50. Для этого к $100,00 \text{ см}^3$ $0,1000 \text{ М}$ раствора $Na_2B_4O_7$ он добавлял из бюретки $0,4000 \text{ М}$ H_3BO_3 до достижения желаемого значения pH.
- Рассчитай, сколько граммов $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ необходимо для получения $100,00 \text{ см}^3$ $0,1000 \text{ М}$ раствора $Na_2B_4O_7$. (1)
 - Рассчитай, сколько см^3 $0,4000 \text{ М}$ раствора борной кислоты добавил Борис к $100,00 \text{ см}^3$ $0,1000 \text{ М}$ водного раствора $Na_2B_4O_7$ для получения буферного раствора с pH равным 8,50. Предположи, что борная кислота полностью преобразуется в тетраборную кислоту. $K_{a1}(H_2B_4O_7/HB_4O_7^-) = 1,0 \cdot 10^{-4}$, $K_{a2}(HB_4O_7^-/B_4O_7^{2-}) = 1,0 \cdot 10^{-9}$ и уравнение Хендерсона–Хассельбаха $pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$. (4)

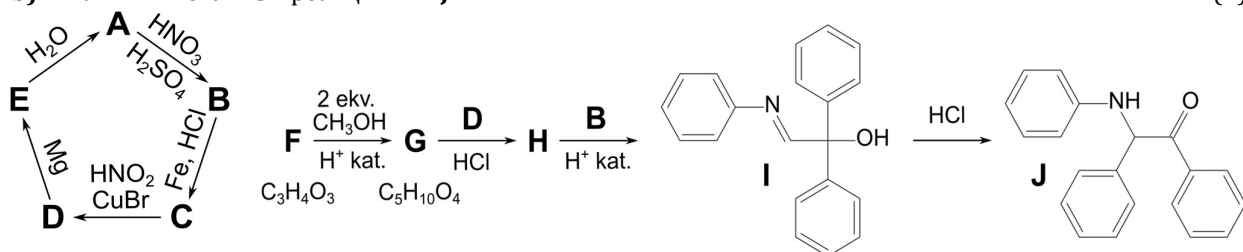
По данным Всемирной организации здравоохранения (WHO) максимальное допустимое содержание бора в питьевой воде равно 2500 мкг/дм^3 .

- Рассчитай, во сколько раз должен Борис разбавить приготовленный буферный раствор, чтобы концентрация бора не превышала 2500 мкг/дм^3 . Если тебе не удалось рассчитать объём раствора борной кислоты в пункте **d**), предположи, что Борис забыл закрыть бюретку из-за чего в буферный раствор вылилось всё её содержимое ($100,00 \text{ см}^3$). (2)

Задача 5. Две схемы синтеза (10 б)

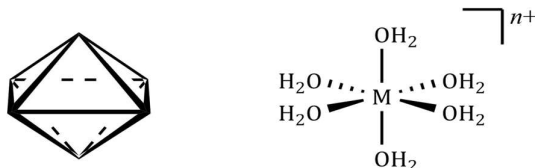
а) Нарисуй структурные формулы соединений А–Н, обозначенных на схемах. (8)

б) Напиши механизм реакции I → J. (2)

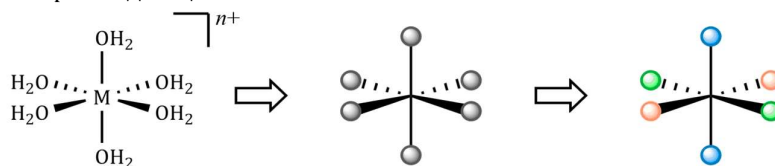


Задача 6. Активность металлов (10 б)

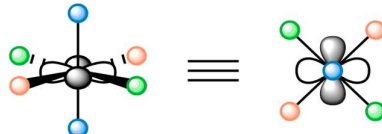
В водных растворах переходные металлы присутствуют в виде $[M(H_2O)_6]^{n+}$ ионов, где М обозначает металл, а n – это заряд иона. В таких комплексах молекулы воды расположены октаэдрически вокруг металла, как показано на рисунке ниже (слева – октаэдр, справа – комплекс $[M(H_2O)_6]^{n+}$).



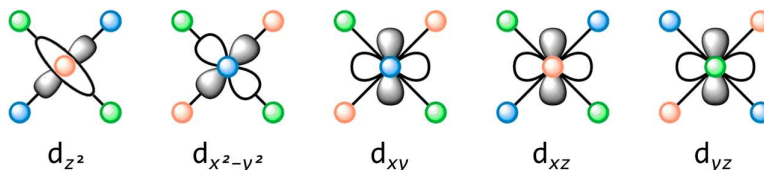
По геометрии комплексного соединения и числу d-электронов металла можно судить о многих свойствах комплексных соединений. Для этого следует обратить внимание на изменения в электронной структуре металла при образовании комплекса. В случае с переходными металлами – на d-подуровень. Для простоты восприятия обозначим молекулы H_2O шарами и раскрасим противоположные шары в один цвет.



Такое упрощение позволяет, например, спроецировать изображение на одну из плоскостей октаэдра и сфокусироваться на d-орбиталях металла:



На рисунке приведённом ниже показаны все пять d-орбиталей в октаэдрическом окружении. Подписи к орбиталям выбраны таким образом, чтобы синие шары располагались на оси z, зелёные – x, а оранжевые – y.



В изолированном ионе металла энергии всех пяти d-орбиталей равны. Однако в октаэдрическом аквакомплексе энергии двух d-орбиталей выше трёх других. Это значит, что d-подуровень расщеплён из-за отталкивания между электронами воды и d-электронами иона металла.

а) Назови d-орбитали в аквакомплексе иона металла, энергетический уровень которых лежит выше? Обоснуй свой ответ. (1)

Несмотря на то, что в октаэдрическом комплексе d-подуровень расщеплён, заполнение d-орбиталей в аквакомплексе происходит под одному и лишь затем с образованием пар. Это связано с тем, что энергия спаривания электронов превышает разницу в энергиях ниже- и вышележащих d-орбиталей.

б) Нарисуй энергетическую диаграмму d-орбиталей в комплексах хрома i) $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ и ii) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ и заполни их электронами. (2)

Согласно общей закономерности, в ряду переходных металлов низкие степени окисления становятся более устойчивыми слева направо. Исключения обусловлены электронной структурой. Например, рассмотрим стандартные потенциалы M^{3+}/M^{2+} ($E(M)$, В).

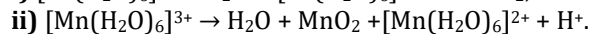
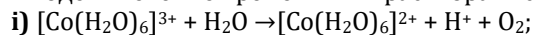
Элемент	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$E(M)$, В	> +2	-2,30	-0,37	-0,25	-0,41	+1,54	+0,77	+1,92	> +2	> +2	> +2

Про приведённые в таблице металлы **A**, **B**, **C**, **D** и **E** известно следующее:

- Значения $E(A)$ и $E(B)$ отрицательные, а значения $E(C)$, $E(D)$ и $E(E)$ положительные;
- $E(B) < E(A)$, поскольку у иона A^{2+} особенно устойчивый d^3 подуровень (с тремя электронами на d -подуровне), а в случае иона B^{2+} d^3 подуровень получается в результате окисления;
- $E(C) > E(D)$, поскольку у иона C^{2+} особенно устойчивый d^5 подуровень;
- $E(E) > 0$, поскольку для окисления E^{2+} необходимо удалить электрон с внутреннего электронного слоя.

с) Определи металлы **A**, **B**, **C**, **D** и **E**. (5)

Согласно значениям стандартного потенциала M^{3+}/M^{2+} ионы Ca^{3+} , Ni^{3+} , Cu^{3+} и Zn^{3+} чрезвычайно сильные окислители и не могут существовать в водном растворе. Ионы Co^{3+} и Mn^{3+} также очень сильные окислители, однако, их водные растворы возможно приготовить растворением соответствующей соли в воде. В течение времени в их растворах всё же протекают следующие реакции:



d) Расставь коэффициенты в уравнениях реакций i) и ii). (2)