

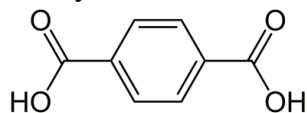
Задачи регионального тура олимпиады по химии 2025/26 уч. г.

11–12 классы

1. Тест (10 б)

- а)** Нарисуй структурные формулы структурных изомеров C_3H_8O и распредели их в порядке возрастания температуры кипения. (2,5)
- б)** Выбери структурный изомер C_3H_8O (**А–С**) из пункта **а)** растворимость которого в воде является наименьшей. (0,5)
- с)** Определи сколько всего имеется структурных изомеров у соединения с брутто-формулой $C_4H_{10}O$. (1)
- д)** Обведи правильные ответы. (2)
- i)** Глицерол (пропан-1,2,3-триол) - это *спирт / сложный эфир / простой эфир / карбоновая кислота*, чьи триэфиры составляют важную часть *белков / липидов / углеводов*.
- ii)** При окислении бутан-2-ола образуется *альдегид / кетон / карбоновая кислота*. При восстановлении пропаналя образуется *альдегид / кетон / спирт*.

Полиэтилентерефталат (PET) - это полимер, который путен поликонденсации, где в качестве исходных веществ используются этан-1,2-диол и терефталевая кислота. Поликонденсация - это реакция образования полимера, в ходе которой в добавок к полимеру также образуется одно низкомолекулярное вещество, в данном случае - вода.



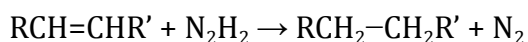
Терефталевая кислота

- е)** Нарисуй структурную формулу PET. (1)
- ф)** Рассчитай сколько моль воды образуется в реакции, если n моль терефталевой кислоты реагирует с n моль этан-1,2-диола, образуя ровно одну молекулу полимера с линейной структурой. (1)
- г)** Тиол - это аналог спирта, в котором атом кислорода заменен на атом серы. Кратко объясни, как и почему различаются **i)** температуры кипения и **ii)** кислотные свойства этантиола (CH_3CH_2SH) и этанола. (2)

2. По азотному следу (10 б)

Степень окисления азота в соединениях варьируется от $-III$ до V . Оксид азота **А** - нейтральный газ, который не реагируется с водой, но быстро окисляется до газа **В** (**реакция 1**) при контакте с кислородом воздуха. При растворении **В** в воде образуется смесь слабой кислоты **С** и сильной кислоты **Д** (**реакция 2**). При низких температурах, газ **В** находится в сжиженном состоянии в виде димера **Е**, молекулы которого содержат одинарные $N-N$ связи.

Вдобавок к оксидам, азот также образует различные гидриды, самым известным из которых является аммиак. При умеренном окислении аммиака в щелочном растворе гипохлорита образуется маслоподобный гидразин (N_2H_4), который как и аммиак ведет себя в водном растворе в качестве основания Брэнстеда, присоединяя ионы водорода. При окислении гидразина пероксидом водорода можно получить диимид (N_2H_2) (**реакция 3**), который используют в органическом синтезе для гидрирования алкенов.



Азотсодержащее соединение **W** ($w_{\text{азот}} = 14,15\%$) является одним из немногочисленных газов небесно-синего цвета, получение которого описано далее. При реактировании фторированной этановой кислоты **X** ($w_{\text{фтор}} = 49,99\%$) с оксидом ртути(I) образуется соль **Y** (**реакция 4**). При дальнейшем нагреве соли **Y** с твердым йодом в молярном соотношении $1 : 1$ образуются галоалкан **Z**, который в 6,755 раза тяжелее воздуха ($M_{\text{воздух}} = 29 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$), галогенид ртути и

диоксид углерода. Под воздействием УФ-излучения, фотокатализ соединений **Z** и **A** дает шестиатомное соединение **W** и регенерирует йод (**реакция 4**).

- a) Напиши формулы оксидов азота соответствующих кислотам **C** и **D**. (1)
- b) Нарисуй структурные формулы Льюиса соединений **C**, **D** и **E**. (2,5)
- c) Нарисуй структурные формулы Льюиса **i)** монопротонированной и **ii)** дипротонированной молекулы гидразина. (1)
- d) Напиши и расставь коэффициенты в уравнениях **реакций 1–5**. (5)
- e) Нарисуй структурную формулу Льюиса газа **W**. (0,5)

3. Калориметры

(10 б)

Количество тепла, которое нужно передать телу массой m , для того чтобы поднять ее температуру с начальной температу T_1 до конечной температуры T_2 , выражается формулой $q = mc\Delta T$. Коэффициентом пропорциональности в этом выражении является удельная теплоемкость c , которая характеризует любое вещество и показывает какое количество тепла надо передать веществу с однородной массой, чтобы его температура поднялась на один градус.

- a) Напиши правильные формулы.
 - i) Как выражается молярная теплоемкость при постоянном давлении (C_p) через ΔH ? Поясни используемые обозначения. (0,5)
 - ii) Как между собой связаны молярная теплоемкость при постоянном давлении (C_p) и молярная теплоемкость при постоянном объеме (C_v) для одного конкретного газа? (0,5)

С помощью калориметра Джоли (изобретен в 19 веке) можно измерить молярную теплоемкость газов при постоянном объеме. Калориметр Джоли состоит из двух металлических сфер. В одной из них вакуум, а другую заполняют исследуемым газом. Сферы подвешивают с помощью провода на рычажные весы. Сферы начинают согревать водяным паром. Водяной пар конденсируется на сферы и отдает свое тепло. В итоге нагреваются как сферы, так и газ в одной из сфер. Температуру газа измеряют термометром. Т.к. теплоемкость сферы с газом внутри выше, на нее конденсируется больше воды. Однако это выводит весы из равновесия. Масса конденсированной воды равна массе гири m , которую следует поставить на чашу весов сферы с вакуумом, чтобы весы снова были в равновесии.

Допустим, что объем сферы 1,5 литра. Одну сферу наполнили исследуемым газом, финальное давление было 4,5 МПа, а температура 20 °С. После нагрева паром, для восстановления равновесия на весы пришлось поставить 0,25 граммовую гирю. За это время температура газа поднялась до 30 °С.

- b) Рассчитай количество газа (моль) в сфере наполненной газом, используя уравнения состояния идеального газа $pV = nRT$, где газовая постоянная $R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ($\text{м}^3 \cdot \text{Па} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$). (1)
- c) Рассчитай теплоемкость при постоянном объеме C_v ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) для газа находящегося в сфере, если теплота испарения воды равна 2257 кДж · кг⁻¹. (1,5)

На сегодняшний день, калориметрию Джоли больше особо не используют. Вместо него используют например бомбовый калориметр, с помощью которого можно измерить тепловой эффект реакции при постоянном давлении. Бомбовый калориметр состоит из изолированной водной бани, в который погружен реактор с постоянным объемом ("бомба"). Вся теплота, которая выделяется в ходе реакции, поглощается реактором и водой, чью температуру измеряют.

В лаборатории используют калориметр, который содержит 100 мл воды температурой 20 °С. Для определения теплоемкости реактора проводят опыт с гексаном ($\rho = 0,6594 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$), энтальпия сгорания которого равна $-4163 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Для опыта в реактор добавляют 1 мл гексана и поджигают. После опыта температура воды была 33 °С. Теплоемкость воды равна $4,184 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$.

- d) i) Напиши и расставь коэффициенты в уравнении реакции полного сгорания гексана. Для исходных веществ и продуктов укажи в каком состоянии они находятся (ж, тв, г, р-р). (1)

- ii) Рассчитай на сколько меняется количество газов в ходе реакции 1 моля гексана. (0,5)
- e) Рассчитай: (3)
- изменение внутренней энергии гексана ΔU (кДж · моль⁻¹) при полном сгорании;
 - сколько тепла (кДж) выделяется при сгорании в реакторе 1 мл гексана;
 - теплоемкость реактора $C_{\text{реактор}}$ (кДж · °C⁻¹).

Если у тебя не получилось найти изменение внутренней энергии гексана, то используй в подпунктах ii) и iii) значение -4163 кДж · моль⁻¹.

Данные в термодинамических таблицах, например энтальпия сгорания (ΔH_c), часто указаны для чистых веществ, однако иногда могут пригодиться значения для смеси веществ, которых в таблицах не дают.

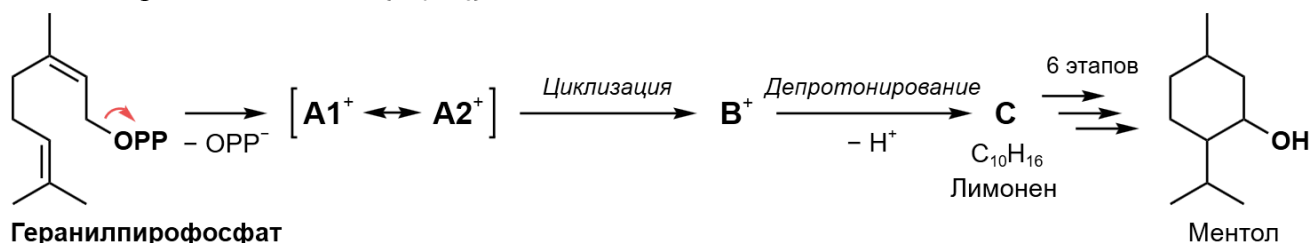
- f) Выведи формулу $\Delta U_{\text{смесь}} = n_{\text{смесь}} C_{V, \text{сред.}} \Delta T$, где $C_{V, \text{сред.}}$ - средняя молярная теплоемкость при постоянном объеме, т.е. выведи формулу для изменения внутренней энергии смеси из i компонентов, если изменение температуры равно ΔT . Известны количества (n) и молярные теплоемкости при постоянном объеме (C_V) для всех веществ. Начни с соотношения $\Delta U_{\text{смесь}} = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \dots + \Delta U_i$. Простой пример: молярная доля $X_A = \frac{n_A}{n_{\text{смесь}}}$ показывает вес (часть/процент) частицы в смеси, где $n_{\text{смесь}}$ - это сумма количества веществ для всех соединений находящихся в смеси. (2)

4. Химия терпенов

(11 б)

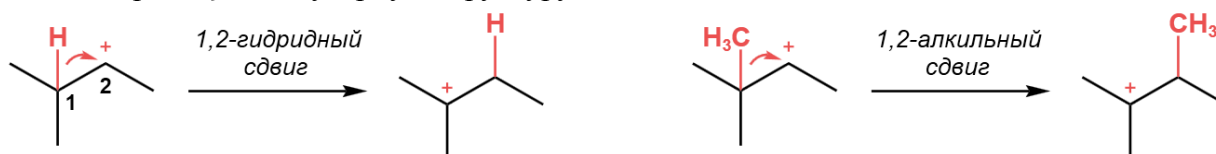
Терпены - это класс природных ненасыщенных углеводородов, которые подразделяют в зависимости от того, из сколько остатков изопрена ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$) состоит их углеродный скелет. Многие терпены обладают характерным ароматом, из-за чего они часто встречаются в косметической и парфюмерной индустрии.

Геранилпирофосфат является прекурсором для множества природных соединений. При уходе пирофосфатной группы (OPP) образуется резонансно стабилизированный карбокатион **A1⁺**, наиболее стабильной формой которого является **A2⁺**. После циклизации карбокатион перегруппировывается, образуя промежуточный продукт **B⁺**, чье дальнейшее депротонирование дает изолированный диен **C** ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$), т.е. лимонен.



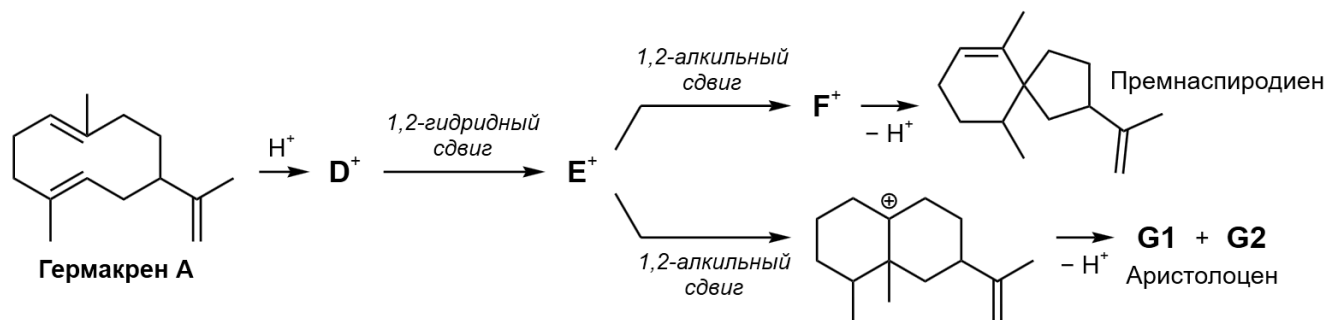
- a) Нарисуй структурные формулы **A1⁺**, **A2⁺**, **B⁺** и **C**, дополняя уже приведенные структурные фрагменты химическими связями и/или формальными зарядами, где требуется. (3)

Для первичных (1°) и вторичных (2°) карбокатионов свойственны 1,2-сдвиги. Группа связанная с более замещенным соседним атомом (например гидрид-ион или алкильная группа) может мигрировать на карбокатионный углерод, давая тем самым химически более стабильную (с меньшей энергией) молекулярную структуру.



Гермакрен А - это растительный феромон, из которого образуются двуциклические метаболиты

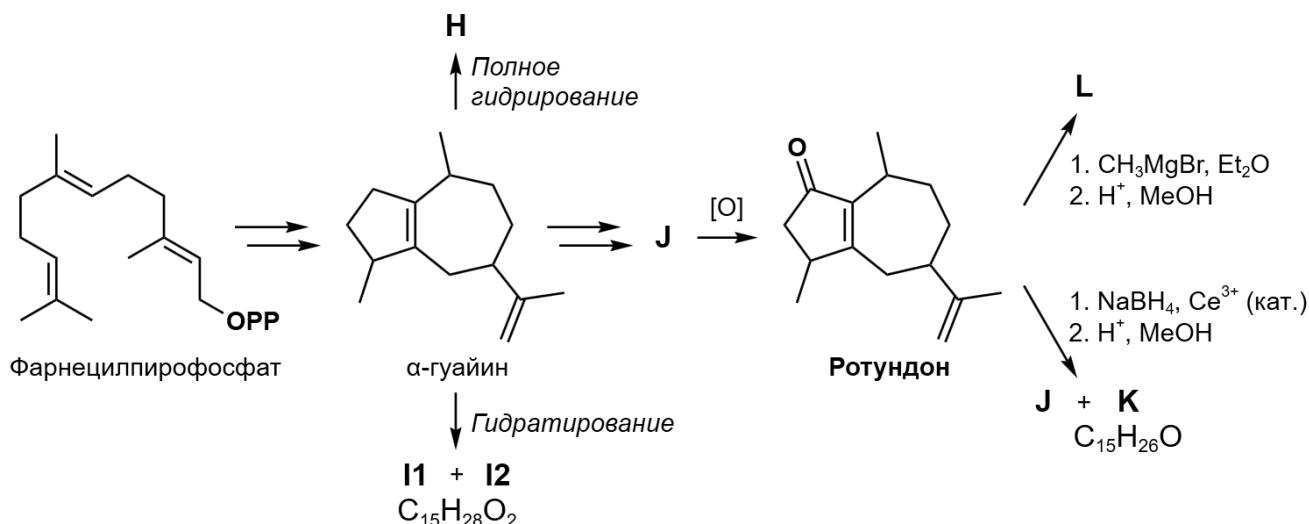
премнаспиродиен и аристолоцен, путем последовательных структурных сдвигов. В результате реакции, аристолоцен образуется в виде двух изомеров положения **G1** и **G2**.



b) Нарисуй структурные формулы промежуточных продуктов **D⁺**, **E⁺** и **F⁺**. (1,5)

c) Нарисуй структурные формулы продуктов **G1** и **G2**, дополняя уже приведенные структурные фрагменты химическими связями и/или группами, где требуется. (1)

Ротундон (смотри рисунок снизу) является причиной перцового аромата многих трав и вин, изготовленных из отдельных сортов винограда. Далее изображен его частичный синтез и дериватизация, начиная с фарнецилпирофосфата. Гидратирование α -гуайина по правилу Марковникова дает два изомера положения **I1** и **I2** ($C_{15}H_{28}O_2$). В двух последних этапах реакционного ряда дериватизации ротундона, прежде всего происходят нуклеофильные присоединения.



d) Нарисуй структурные формулы соединений **H**, **I1**, **I2**, **J**, **K** и **L**, дополняя уже приведенные структурные фрагменты химическими связями и/или группами, где требуется. (4)

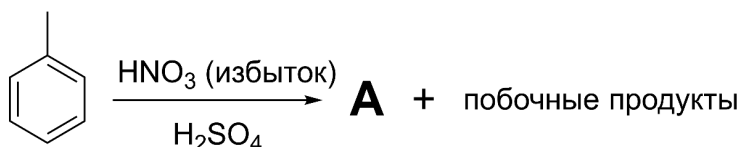
e) Дополни приведенную схему механизма реакции Гриньяра, проходящей с ротундоном, используя стрелки для обозначения движения валентных электронов и структуры подходящих промежуточных продуктов. При рисовании механизма не следует указывать пары свободных электронов на атомах, однако не забудь, где требуется, указать формальные заряды атомов. Также, где требуется, укажи для каждого этапа схемы реагенты и уходящие группы. (1,5)

5. КАБУУМ!!!

(9 6)

Путем электрофильного нитрования толуола можно получить известное взрывчатое вещество **A** ($M = 227,13 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$). Для получения **A**, толуол нагревают с азотной кислотой в присутствии серной кислоты. Хотя метильная группа толуола направляет нитрование в определенные положения в ароматическом кольце, жесткие реакционные условия

обуславливают образование других побочных продуктов.



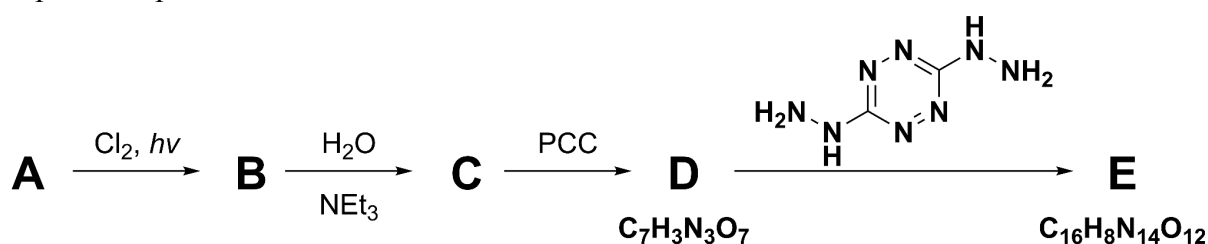
a) i) Нарисуй структурную формулу **A**. (0,5)

ii) Напиши номенклатурное (основываясь на IUPAC) и тривиальное название соединения **A**. (1)

b) Нарисуй все возможные изомеры положения соединения **A** (**A1–A5**), за исключением структурной формулы нарисованной в пункте a) i). (2,5)

Замена метильной группы в толуоле, например на $-\text{CO}_2\text{Me}$, меняет направление нитрования в ароматическом кольце.

c) Нарисуй структурные формулы продукта i) моно- и ii) динитронитрования $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Me}$. (1)
Соединение **A** также используют для синтеза других различных взрывчатых веществ, в качестве примера чего приведена схема синтеза ниже.



Подсказки:

- В первом этапе, реакция происходит с заместителем.
- PCC (хлорохромат пиридиния) - это умеренно сильный окислитель.
- В последнем этапе в качестве побочного продукта образуются две молекулы воды.

d) Нарисуй структурные формулы соединений **B–E**. (4)