

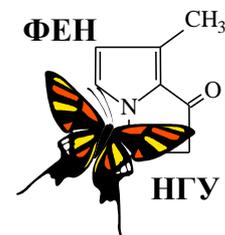


59-я Всесибирская открытая олимпиада школьников

Первый отборочный этап 2020-2021 уч. года

Решения заданий по химии

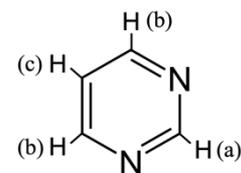
11 класс



Задание 1. (автор Н.В. Рубан).

1. А – аденин, Г – гуанин, Ц – цитозин, У – урацил.

2-3. Соединение X – пиримидин. Его структурная формула с отнесением сигналов протонов в ЯМР-спектре выглядит следующим образом:



4. Водородная связь – взаимодействие между атомом с высокой электроотрицательностью (E1) и атомом водорода, который ковалентно связан с другим электроотрицательным атомом (E2).

Примеры элементов: О, N, F.

5. Комплементарная последовательность: У–А–А–Ц–У–Г–У–У–Ц–А–Г–Г–Г–А–У–Ц–Ц–У.

6. Праймер, комплементарный фрагменту РНК SARS-Cov-2, будет комплементарен какому-либо участку РНК человека в том случае, если последовательность нуклеотидов во фрагменте РНК вируса совпадет с последовательностью нуклеотидов в РНК человека.

Допустим, что А – первый нуклеотид фрагмента РНК SARS-Cov-2. Количество нуклеотидов А в геноме человека равно $1/4 \cdot 10^9$. Удовлетворяющих нас нуклеотидов (тех, за которыми следует цепь из еще 19 нуклеотидов) немного меньше $1/4 \cdot (10^9 - 19)$, но 19 слишком мало по сравнению с 10^9 и им легко можно пренебречь. Второй нуклеотид фрагмента РНК SARS-Cov-2 – У. Вероятность того, что за найденным нами нуклеотидом А в РНК человека идет нуклеотид У, равна $1/4$, поскольку существует всего 4 типа нуклеотидов, которые могут быть соединены в произвольном порядке. Дальнейшая вероятность совпадения нуклеотидов в РНК человека и РНК SARS-Cov-2 на каждом шаге также составит $1/4$.

Таким образом, вероятность того, что праймер, комплементарный РНК SARS-Cov-2, будет комплементарен РНК человека, будет равна: $W = (1/4)^{20} \cdot 10^9 = (0,25)^{20} \cdot 10^9 = 9,1 \cdot 10^{-13} \cdot 10^9 = 9,1 \cdot 10^{-4}$.

Можно рассуждать по-другому. По классическому определению, вероятность события находится как отношение числа благоприятных исходов к общему числу исходов. Благоприятных исходов (исходов, когда совпадут 20 подряд нуклеотидов из 10^9) существует $10^9 - 19$, где числом 19 опять же можно легко пренебречь. Общее число исходов 4^{20} , вероятность совпадения $W = 10^9 / 4^{20} = 9,1 \cdot 10^{-4}$.

7. Буферные растворы – это растворы, водородный показатель (рН) которых мало изменяется при разбавлении или добавлении небольшого количества сильной кислоты/основания.

В 500 мл БР, согласно взаимосвязи между концентрацией, объемом раствора и количеством молей содержится:

$n(\text{Трис}) = C \cdot V = 0,5 \cdot 0,5 = 0,25$ моль; $m(\text{Трис}) = M(\text{Трис}) \cdot n = 0,25 \cdot 121 = 30,25$ г.

$n(\text{MgCl}_2) = C \cdot V = 15 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5 = 0,0075$ моль; $n(\text{MgCl}_2) = n(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \Rightarrow$

$m(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = M(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \cdot n(\text{MgCl}_2) = 0,0075 \cdot 203 = 1,52$ г.

$n(\text{KCl}) = C \cdot V = 0,5 \cdot 0,5 = 0,25$ моль; $m(\text{KCl}) = 0,25 \cdot 74,5 = 18,6$ г.

Раствора TWEEN 20 потребуется: $V(\text{TWEEN 20}) = 0,01 \cdot 500 = 5$ мл; $m(\text{TWEEN 20}) = V \cdot \rho = 5 \cdot 1,108 = 5,54$ г.

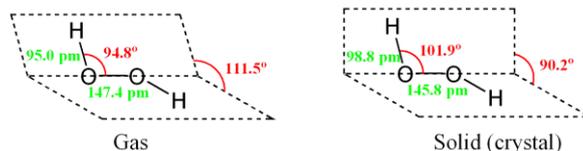
8. COVID-19 – COronaVIrus Disease 2019

Система оценивания:

1. Названия азотистых оснований по 0,5 б.	0,5*4 = 2 б.
2. Структурная формула соединения X 2 б., название 1 б.	2+1 = 3 б.
3. Верная идентификация сигналов в спектре по 2 б.	2*3 = 6 б.
4. Определение водородной связи 1,5 б. (без указания на E2 0,5 б.), примеры элементов по 0,5 б.	1,5+0,5*3 = 3 б.
5. Верно составленная последовательность 2 б., с одной ошибкой 1 б., с двумя и более ошибками 0 б.	2 б.
6. Верный расчет вероятности 5 б., указание $(1/4)^{20}$ 2 б.	5 б.
7. Определение буферного раствора 1 б., расчет масс веществ по 1,5 б.	1+1,5*4 = 7 б.
8. Расшифровка аббревиатуры 1 б.	1 б.
Всего:	29 баллов.

Задание 2. (автор А.С. Чубаров).

1. В задаче описаны свойства перекиси (пероксида) водорода – H_2O_2 (А). H_2O_2 можно отнести к одному из следующих классов соединений (в зависимости от типа реакций): пероксиды (пероксосоединения), окислители, восстановители, слабые кислоты, лиганды. H_2O_2 - неплоская



молекула со скрученной симметрией. Геометрическое строение H_2O_2 можно описать как представлено на рисунке. (Достаточно указать, что если представить себе наполовину развернутый двойной лист бумаги, то атомы кислорода расположатся по линии сгиба, а атомы водорода – на разных листах. Валентные углы Н-О-О должны быть близки к 109°). Вследствие своей несимметричности молекула H_2O_2 сильно полярна. Высокая температура кипения связана с образованием сети водородных связей.

2. Основная область применения перекиси водорода – это отбеливание целлюлозы и бумаги. В существенно меньшей степени она используется для очистки сточных вод и получения мягких отбеливателей для стиральных моющих средств. $m_{\text{чист}}(H_2O_2) = 1000 \times 1,112 \times 0,3 = 333,6$ г; $m(3\% H_2O_2) = 333,6 / 0,03 = 11120$ г, $V(3\% H_2O_2) = 11\,120 / 1,009 / 1000 = 11,0$ л.

3. Рассчитаем массы компонентов в 100 г антисептика: $m_{\text{спирта}} = 100 \times 0,73 = 73$ г; $m_{\text{глицерина}} = 100 \times 0,02 = 2$ г; $m_{H_2O_2} = 100 \times 0,00143 = 0,143$ г. $V_{\text{спирта}(96\%)} = (73 / 0,96) / 0,8014 = 95$ мл; $V_{\text{глицерина}(98\%)} = (2 / 0,98) / 1,2558 = 1,63$ мл; $V_{\text{перекиси}(30\%)} = (0,143 / 0,3) / 1,112 = 0,43$ мл; $m_{\text{воды}} = 100 - 73 - 0,96 - 2 / 0,98 - 0,143 / 0,3 = 21,4$ г; $V_{\text{воды}} = 21,4$ мл. Глицерин добавляют в качестве увлажняющего кожу компонента для повышения переносимости продукта. Напиток «Водка» содержит всего 40 об. % спирта, что заметно меньше, чем содержание спирта в антисептике, поэтому приготовить антисептик на основе «Водки» не получится.

4. Катализаторы разложения – MnO_2 , $NaOH$, платиновые металлы (палладий, платина и др.), большинство кислот, KI , соединения меди, железа, кобальта, большинство солей d-элементов, фермент каталаза.

Стабилизаторы – фосфорная кислота, борная кислота, кислые соли фосфорной, серной и борной кислот, мета- и полифосфаты, силикат натрия; бензойная кислота и множество органических кислот, таких как галловая, пирогалловая, мочева, барбитуровая, лимонная, салициловая, сульфаниловая; арилфосфоновые кислоты, фенол, сульфоновые кислоты.

Уравнение реакции [1]: $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$.

Две причины видимого бурного протекания реакции: 1) Выделение газа, что приводит к бурлению смеси;

2) Разогрев реакционной смеси за счет выделяющегося тепла вызывает резкое возрастание давления кислорода и водяного пара над раствором. Резкий рост давления в реакционном сосуде приводит к выбросу бурлящей смеси.

5. $Q_{\text{реакции [1]}} = 2Q_{\text{обр}}(H_2O_{\text{ж}}) - 2Q_{\text{обр}}(H_2O_2) = 2 \times 285,8 - 2 \times 187,8 = 196,0$ кДж/моль.

$n(H_2O_2) = 1,009 \times m \times 0,03 / 34 = 0,00089 \cdot m$ моль; выделилось $Q = 196 \times 0,00089 \cdot m / 2 = 0,0872$ кДж.

$Q = Cm\Delta t$, тогда $\Delta t = 87,2 \cdot m / (4,18 \times m) = 20,9$ °С.

6. Уравнения реакций:

[2] $PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$; черный порошок превращается в белый

[3] $MnSO_4 + 2KOH + H_2O_2 = MnO_2 + 2H_2O + K_2SO_4$ (возможно образование $MnO(OH)$); образуется бурый осадок

[4] $SO_2 + H_2O_2 = H_2SO_4$; нет видимых изменений (исчезновение резкого запаха)

[5] $2CrCl_3 + 10KOH + 3H_2O_2 = 2K_2CrO_4 + 6KCl + 8H_2O$; изменение окраски раствора с зеленого на желтый

[6] $2FeCl_2 + 2HCl + H_2O_2 = 2FeCl_3 + 2H_2O$; изменение цвета раствора от практически бесцветного до желтого

[7] $MnO_2 + H_2O_2 + 2HNO_3 = Mn(NO_3)_2 + O_2 + 2H_2O$; бурый порошок растворяется с выделением газа, образуя бледно-розовый, практически бесцветный раствор

7. [8] $2KMnO_4 + 3H_2O_2 = 2KOH + 2MnO_2 + 3O_2 + 2H_2O$; название опыта – «гейзер»

Процесс восстановления пероксида перманганатом протекает сложно, в несколько стадий, и требует катализатора – ионов Mn^{2+} или MnO_2 . Если взять раствор свежеперекристаллизованного (не успевшего подвергнуться разложению) перманганата калия, реакция окисления им пероксида водорода протекает крайне медленно. По мере накопления диоксида марганца ее скорость возрастает, так как образуются нужные каталитические частицы. Это пример автокаталитической реакции.

8. Уравнения реакций: [9] $2KI + H_2SO_4 + H_2O_2 = K_2SO_4 + 2H_2O + I_2$; [10] $KI + I_2 = KI_3$ (KI_n , где n-нечетное число).

Иод неполярное вещество и практически не растворяется в воде, но хорошо растворяется в неполярных растворителях. При добавлении к смеси толуола молекулы иода по большей части переходят в органическую фазу, окрашивая ее в фиолетовый цвет. Однако, если добавить в водную фазу иодид калия, то растворимость иода в воде сильно увеличивается за счет образования полииодидных комплексов, окрашенных в бурый цвет. Это приводит к уменьшению коэффициента распределения иода между органической и водной фазами и

реэстракции заметной части иода в водную фазу.

9. Уравнения реакций: [11] $2K_2CrO_4 + 9H_2O_2 + 2KOH = 2K_3CrO_8 + 10H_2O + O_2$;

[12] $4K_3CrO_8 + 6H_2SO_4 = 4CrO_5 + 3O_2 + 6K_2SO_4 + 6H_2O$;

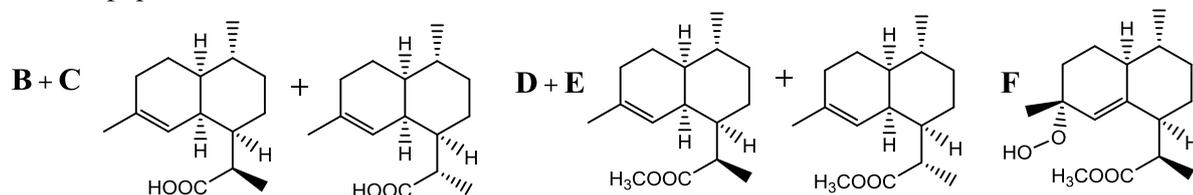
[13] $4CrO_5 + 6H_2SO_4 = 2Cr_2(SO_4)_3 + 7O_2 + 6H_2O$;

[14] $Cr_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2Cr(OH)_3 + 3Na_2SO_4$;

[15] $Cr(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Cr(OH)_6]$.

10. Для пероксосоединений характерен гомолитический разрыв связи с образованием свободных радикалов. Тип полимеризации – радикальный.

11. Первая стадия цепочки представляет собой реакцию гидрирования, причем согласно структуре гидрируется правая С=C связь. Данные катализатор является стереоспецифичным и участвует в гидрировании менее стерически затруднённой двойной связи. Вторая реакция является классическим способом получения сложных эфиров.



Система оценивания:

1. Формула H_2O_2 1 б., класс соединений 0,5 б., геометрия (фигура) и углы по 0,5 б., полярность 0,5 б., образование водородных связей 0,5 б.,	$1+0,5*5 = 3,5$ б.
2. Целлюлоза или бумага 1 б., расчет объема 2 б.	$1+2 = 3$ б.
3. Расчет объемов спирта, глицерина и H_2O_2 по 0,5 б., воды 1,5 б., необходимость глицерина и использование Водки по 0,5 б.	$0,5*3+1,5+0,5*2 = 4$ б.
4. Катализатор (2 шт) и стабилизаторы (2 шт) по 0,5 б., уравнение [1] 1 б., две причины бурного протекания реакции по 0,5 б.	$0,5*4+1+0,5*2 = 4$ б.
5. Расчет теплового эффекта и изменения температуры по 2 б.	$2*2 = 4$ б.
6. Уравнения 2-7 по 1 б., видимые изменения по 0,5 б.	$(1+0,5)*6 = 9$ б.
7. Уравнение 8 1 б., объяснение ускорения реакции 1 б., название опыта 0,5 б.	$1+1+0,5 = 2,5$ б.
8. Уравнения 9-10 по 1 б., пояснение изменений окраски по 0,5 б.	$1*2+0,5*2 = 3$ б.
9. Уравнения 11-15 по 1 б.	$1*5 = 5$ б.
10. Тип полимеризации 1 б.	1 б.
11. Структурные формулы веществ В-Ф по 1 б.	$1*5 = 5$ б.
Всего:	44 балла.

Задание 3. (авторы В.А. Воробьев, В.А. Емельянов).

1. Один литр или 1000 см^3 концентрированной соляной кислоты с плотностью $1,174\text{ г/см}^3$ весят 1174 г, из которых 35 % - хлороводород. Это соответствует $0,35*1174 = 410,9$ г или $410,9/36,5 = 11,26$ молям хлороводорода. Молярная концентрация составляет 11,26 моль/л. Для раствора с плотностью $1,185\text{ г/см}^3$ и содержанием хлороводорода 38 % молярная концентрация хлороводорода составляет 12,34 моль/л. Интервал концентраций по ГОСТу – 11,26-12,34 моль/л.

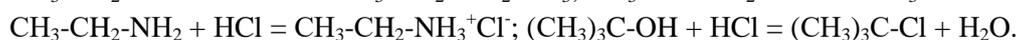
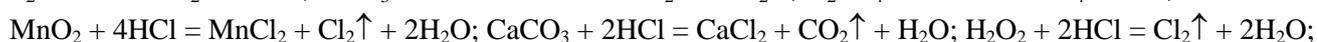
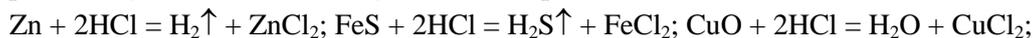
2. В 250 мл 3 М (моль/л) соляной кислоты содержится $3*0,25 = 0,75$ моль хлороводорода. Такое количество хлороводорода содержится в $0,75/11,26 = 0,0666$ л или 66,6 мл 11,26 М соляной кислоты либо в $0,75/12,34 = 0,0608$ л или 60,8 мл 12,34 М соляной кислоты.

3. Полученный Игорем раствор соляной кислоты с плотностью $1,045\text{ г/см}^3$ близок по плотности к 10 % раствору. При увеличении концентрации с 8 % до 10 % плотность увеличивается на $0,009\text{ г/см}^3$, следовательно, на каждый $0,001\text{ г/см}^3$ увеличения плотности приходится 0,22 % увеличения концентрации. Следовательно, у Игоря получился 9,33 % раствор. 1 литр такого раствора весит 1045 г, в нем содержится $0,0933*1045 = 97,5$ г хлороводорода, что соответствует концентрации $97,5/36,5 = 2,67$ моль/л соляной кислоты.

4. В условии задания сказано, что Игорь перенес 62,5 мл в колбу на 250 мл и разбавил водой. Так как объем колбы в 4 раза больше перенесенного объема, то в колбе после разбавления концентрация в 4 раза меньше, чем в исходной кислоте. По расчетам концентрация составила 2,67 моль/л, следовательно, концентрация исходной соляной кислоты составляет $4*2,67 = 10,69$ моль/л. Это значение меньше, чем 11,26 моль/л по ГОСТу, так как концентрированная соляная кислота дымит на воздухе и со временем хлороводород улетает из концентрированного раствора. (Поскольку в бутылки оставалась всего половина кислоты, скорее всего, бутылки открывали много раз).

5. С концентрированной соляной кислотой не взаимодействуют: оксид углерода(II), медь, кислород, сера, оксид кремния, бром, серная кислота, бромид натрия, азот, пентан, фенол, диэтиловый эфир, бензол.

Взаимодействуют: цинк, сульфид железа(II), оксид меди(II), оксид свинца(II, IV), оксид железа(II, III), аммиак, фтор, азотная кислота, сульфат калия, диоксид марганца, карбонат кальция, перекись водорода (конц), оксид фосфора(V) (он взаимодействует с водой), бутин-1, пропилен, этиламин, трет-бутанол. Уравнения реакций (у алкина и алкена будет идти и присоединение H₂O – тоже засчитывается):

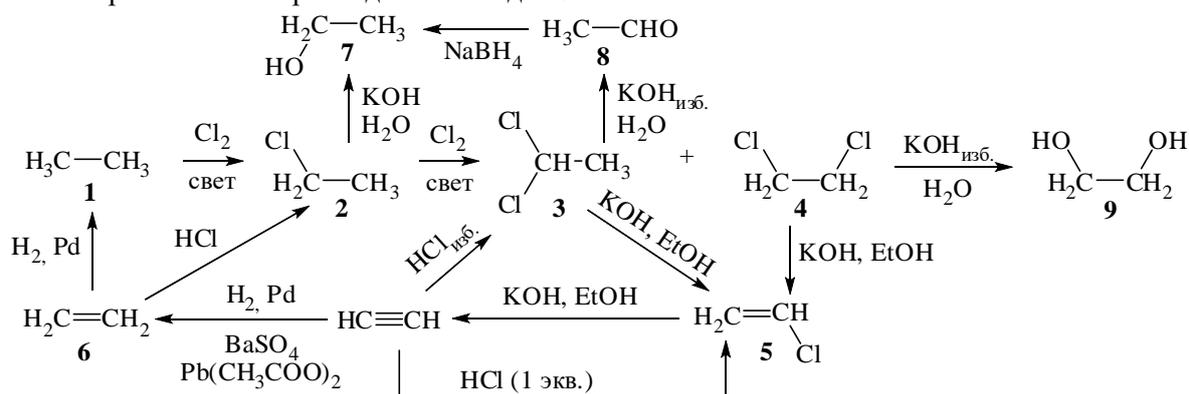


Система оценивания:

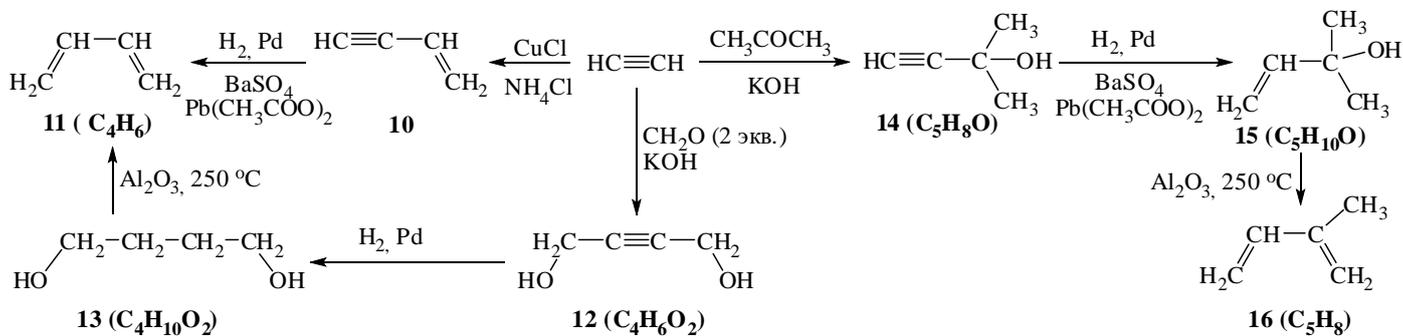
1. Нижняя и верхняя границы молярных концентраций по 1 б.	1+1 = 2 б.
2. Минимальный и максимальный объемы по 1 б.	1+1 = 2 б.
3. Массовая доля 2 б., молярная концентрация 1 б.	2+1 = 3 б.
4. Молярная концентрация HCl _{конц} 2 б., объяснение 1 б.	2+1 = 3 б.
5. За каждое верное указание (реагирует / не реагирует) по 0,5 б (неверное – штраф -0,5 б), уравнения реакций по 1 б	0,5*30+1*17=32 б.
Всего:	42 балла.

Задание 4. (автор В.Н. Конев).

1. Ацетилен гидрируется на «отравленном» катализаторе в этилен **6**, который можно восстановить водородом на палладии до этана **1**. При радикальном галогенировании этана **1** на свету образуется хлорэтан, который при дальнейшем радикальном хлорировании превращается в смесь 1,1-дихлорэтана **3** и 1,2-дихлорэтана **4**. Гидролиз дигалогенида **3** избытком водного раствора гидроксида калия приводит к нестабильному геминальному диолу, который отщепляет воду, образуя ацетальдегид **8**. Восстановление карбонильной группы альдегида **8** боргидридом натрия приводит к этанолу **7**, который также образуется в результате нуклеофильного замещения при обработке хлорэтана водным раствором гидроксида натрия. Винилхлорид **5** образуется как при электрофильном присоединении 1 экв. хлороводорода к ацетилену, так и при частичном дегидрогалогенировании изомерных дигалогенидов **3** и **4**.

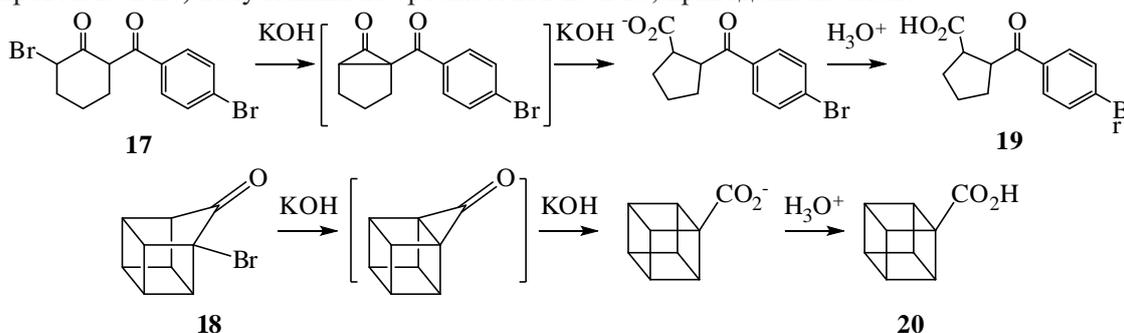


2. Ацетилен димеризуется в присутствии хлорида меди(I) с получением винилацетилена **10**, который при восстановлении на отравленном катализаторе образует бутадиен-1,3 **11**. При нагревании ацетилена с гидроксидом калия и формальдегидом по реакции Фаворского образуется диол **12**. Исходя из брутто-формул веществ **12** и **13** видно, что при восстановлении водородом соединение **14** присоединяет 2 моль водорода с образованием алифатического диола **13**, который дегидратируется в диен **11** при нагревании над оксидом алюминия.

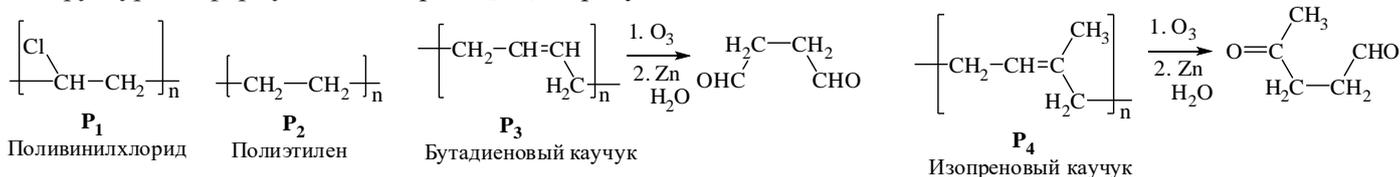


Ацетиленид-анион, образующийся из ацетилена и гидроксида калия, присоединяется по карбонильной группе ацетона с образованием непредельного спирта **14**. При восстановлении на «отравленном» катализаторе вещества **14** образуется диметилаллиловый спирт **15**, при дегидратации которого над оксидом алюминия получается изопрен **16**.

3. Структурные формулы промежуточных циклопропановых интермедиатов и конечных продуктов перегруппировок **19** и **20**, полученных из бромкетонов **17** и **18**, приведены на схеме.



4. Структурные формулы полимеров **P₁-P₄** и продуктов озонлиза:



Система оценивания:

1. Структурные формулы соединений 1-9 по 1 б.	1*9 = 9 б.
2. Структурные формулы соединений 10-16 по 1 б.	1*7 = 7 б.
3. Структурные формулы интермедиатов и веществ 19-20 по 1 б.	1*4 = 4 б.
4. Структурные формулы полимеров P₁-P₄ и продуктов озонлиза по 1 б.	1*6 = 6 б.
Всего:	26 баллов.