

Задачи на заключительный тур по химии
для Олимпиады «Океан знаний»-2025

*Факты, не объясняемые существующими теориями, наиболее дороги
для науки, от их разработки следует по преимуществу ожидать её
развития в ближайшем будущем.*

Александр Михайлович Бутлеров

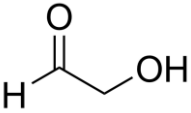
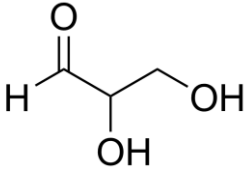
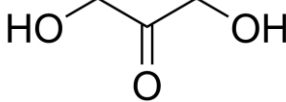
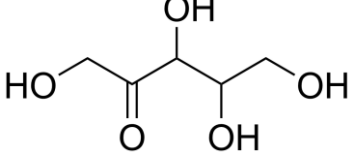
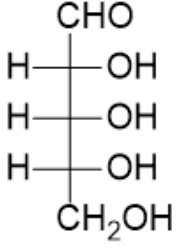
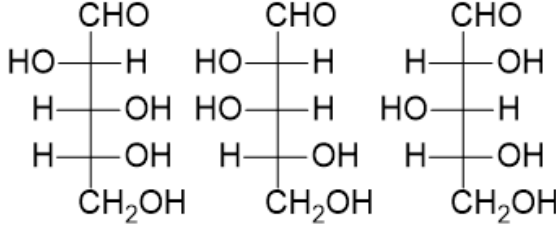
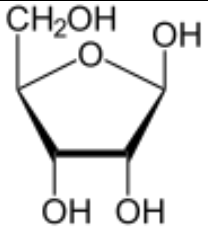
Задача 1 (14 баллов)

Вопрос о том, как именно зародилась жизнь на Земле, волнует множество учёных. С точки зрения химии необходимо объяснить, как из простых органических соединений смогли получиться такие сложные молекулы как, например, РНК. Известен ряд химических реакций, которые позволяют это сделать. Одна из них — реакция Бутлерова, при помощи которой можно получить углевод рибозу, входящую в состав нуклеотидов РНК, из формальдегида за пять стадий в слабощелочном растворе, например, гидроксида кальция. Конечно, продукты этой реакции представляют собой сложную смесь различных органических веществ, но мы сосредоточимся на объяснении появления рибозы из формальдегида.

На первой стадии реакции Бутлерова две молекулы формальдегида конденсируются в альдоспирт **А**, к которому затем присоединяется ещё одна молекула формальдегида с образованием альдоспирта **Б**, а он в свою очередь изомеризуется в соединение **В**, не обладающее оптической активностью. На четвёртой стадии к соединению **В** присоединяется альдоспирт **А** с образованием соединения **Г**, которое на последней стадии изомеризуется в рибозу.

1. Изобразите структурные формулы ациклических соединений **А-Г** на основе описанных стадий реакции Бутлерова. Указывать подробности их стереохимии и изображать их стереоизомеры не требуется.
2. Изобразите структуру ациклической D-рибозы и всех её оптических D-изомеров.
3. В состав РНК рибоза входит в форме β -фуранозного пятичленного гетероцикла. Изобразите эту циклическую форму рибозы учитывая её стереохимию.

Решение

A – 	1 балл за каждую верно изображённую структуру (4 балла)
Б – 	
В – 	
Г – 	
D-рибоза – 	2 балла за верно изображённую структуру с учётом стереохимии*. 1 балл за структуру без учёта стереохимии. (2 балла)
	По 2 балла за каждый верно изображённый изомер с учётом стереохимии. (6 баллов)
β-D-рибофураноза – 	2 балла за верно изображённую структуру с учётом стереохимии. 1 балл, если изображено без учёта стереохимии.
Всего	14 баллов

*Кроме проекций Фишера и Хеуорса допускается любое изображение, однозначно указывающее на стереохимию.

Задача 2 (14 баллов)

Смесь равных количеств SnO_2 и BaO_2 обработали избытком серной кислоты. Выпавший осадок отфильтровали. К раствору добавили подкисленный 1 м раствор перманганата калия. При этом выделился газ, объемом 2,24 л (н.у.), а перманганат калия прореагировал полностью. Напишите уравнения всех протекающих реакций. Вычислите: Массовые доли SnO_2 и BaO_2 в исходной смеси. Массу выпавшего осадка. Объем использованного раствора перманганата калия.

Решение

Решение	Количество баллов
Написано уравнение взаимодействия SnO_2 с серной кислотой. $\text{SnO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Sn}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (1)	1
Написано уравнение взаимодействия BaO_2 с серной кислотой. $\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{O}_2$ (2)	2
Написано уравнение $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{O}_2 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ (3)	2
По уравнению (3) вычислено количество вещества H_2O_2 , равное количеству вещества выделившегося кислорода: $n(\text{H}_2\text{O}_2) = n(\text{O}_2) = 2,24 \text{ л} / 22,2 \text{ л/моль} = 0,1 \text{ моль}$	2
По уравнению (2) вычислено количество вещества BaO_2 , равное количеству вещества пероксида водорода: $n(\text{BaO}_2) = 0,1 \text{ моль}$ По условию задачи $n(\text{SnO}_2)$ тоже 0,1 моль.	1
Найдены массы SnO_2 и BaO_2 в исходной смеси: $m(\text{BaO}_2) = 169 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ моль} = 16,9 \text{ г}$; $m(\text{SnO}_2) = 310,7 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ моль} = 31,07 \text{ г}$. Вычислена общая масса смеси и массовые доли отдельных веществ. Суммарная масса равна 47,97 г. $\omega(\text{SnO}_2) = 64,7\%$; $\omega(\text{BaO}_2) = 35,3\%$	2
По уравнению (2) вычислены количество вещества и масса осадка. $n(\text{BaSO}_4) = n(\text{BaO}_2) = 0,1 \text{ моль}$; $m(\text{BaSO}_4) = 233 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ моль} = 23,3 \text{ г}$	1
По уравнению (3) вычислено $n(\text{KMnO}_4) = 0,04 \text{ моль}$	1
Исходя из понятия молярной концентрации ($C = n/V$), вычислено: объем раствора перманганата калия равен 40 мл.	2

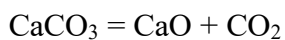
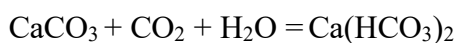
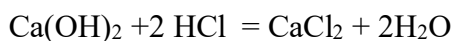
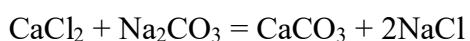
Задача 3 (24 балла)

Установите строение неизвестного соединения **X**, представляющего собой «переходное звено», связывающего между собой органическую и неорганическую химии. Напишите уравнения неорганических и схемы органических реакций, приведенных ниже. Расшифруйте формулы веществ **A–J** и **X**.

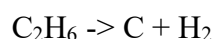
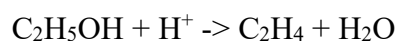
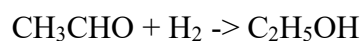
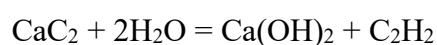


Решение

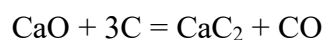
Соединение **X** –карбид кальция CaC_2 . Такой вывод вытекает из наличия характеристичных реакций в двух ветвях представленной цепи. Слева получение малорастворимого карбоната кальция из карбоната натрия возможно действием водорастворимой соли кальция. В данном случае это хлорид кальция (соединение **B**), поскольку оно получается действием HCl предположительно на гидроксид кальция (вещество **A**). Барботирование углекислого газа через карбонаты приводит и получению гидрокарбонатов, в данном случае кальция (соединение **C**). Последнее при нагревании разлагается вновь на карбонат кальция (соединение **D**). Карбонат кальция при прокаливании дает оксид кальция CaO (соединение **E**).



Гипотеза о том, что соединение **A** - гидроксид кальция, подтверждается из анализа правой ветки превращений. Взаимодействие с водой в присутствии солей ртути характерно для алкинов (реакция Кучерова). Наличие в качестве продуктов алкина и гидроксида кальция при воздействии на соединение **X** воды явно указывает на разложение карбида кальция, приводящее к ацетилену (вещество **F**) и Ca(OH)_2 . Продуктом реакции Кучерова является ацетальдегид (вещество **G**). Его восстановление молекулярным водородом приводит к получению этанола. Нагревание этанола в кислой среде является характерными условиями реакции дегидратации, что приводит к этену (вещество **H**). Гидрирование этена над катализатором дает этан (соединение **I**). Разложение этана при высокой температуре приводит к получению углерода (**J**) и выделению водорода.



Наконец, взаимодействие оксида кальция с углеродом приводит к целевому карбиду кальция.

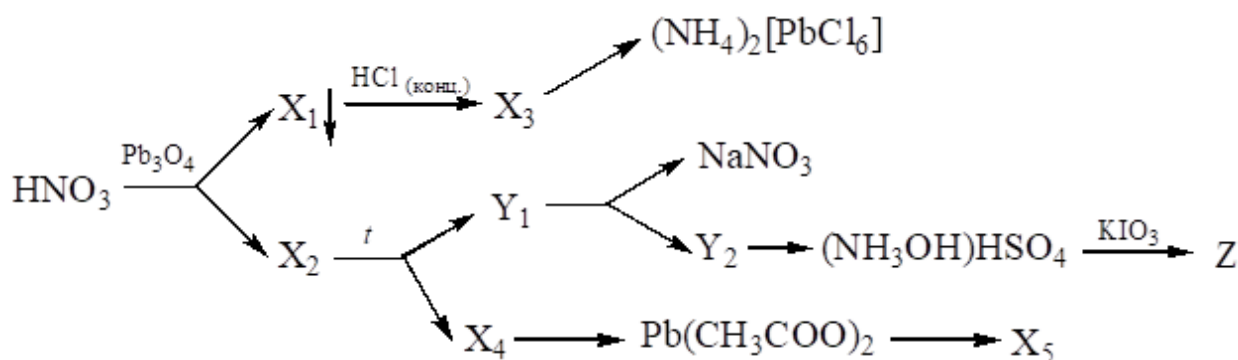


Разбалловка

За каждую правильно написанную схему реакций по 1 баллу (12 баллов). За установление строения неизвестных соединений **A–J** по 1 баллу (10 баллов). За установление строения соединения **X** 2 балла. Всего 24 баллов.

Задача 4 (23 балла)

Осуществите следующие превращения (укажите условия проведения реакций, число стадий должно быть минимальное):



где X_i – вещества, содержащие свинец; Y_i – вещества, содержащие азот; Z – вещество, содержащее йод.

К 110 мл раствора Y_2 ($\text{pH} = 8,55$, $K_{\text{иониз.}} = 4 \cdot 10^{-4}$) добавили избыток хлорида аммония. Смесь осторожно нагрели до полного удаления газа, а затем упарили и прокалили при 400°C . Оставшуюся соль растворили в 50 мл воды при температуре 20°C и подвергли электролизу с диафрагмой. Электролиз прекратили после выделения 0,4 л хлора (н.у.). Оставшийся раствор упарили до 13 г, охладили до 10°C и пропустили через него избыток CO_2 ; осадок отфильтровали, высушили и прокалили при 500°C^* . Считайте, что все реакции проходят количественно, а на растворимость не влияет наличие других солей в растворе.

Напишите уравнения всех реакций. Определите массу полученного карбоната натрия (округляйте все расчёты до тысячных). Установите, загрязнен ли полученный препарат хлоридом натрия.

* Растворимость NaHCO_3 при температуре 10°C равна 8,17 г в 100 г воды, NaCl – 35,7 в 100 г воды.

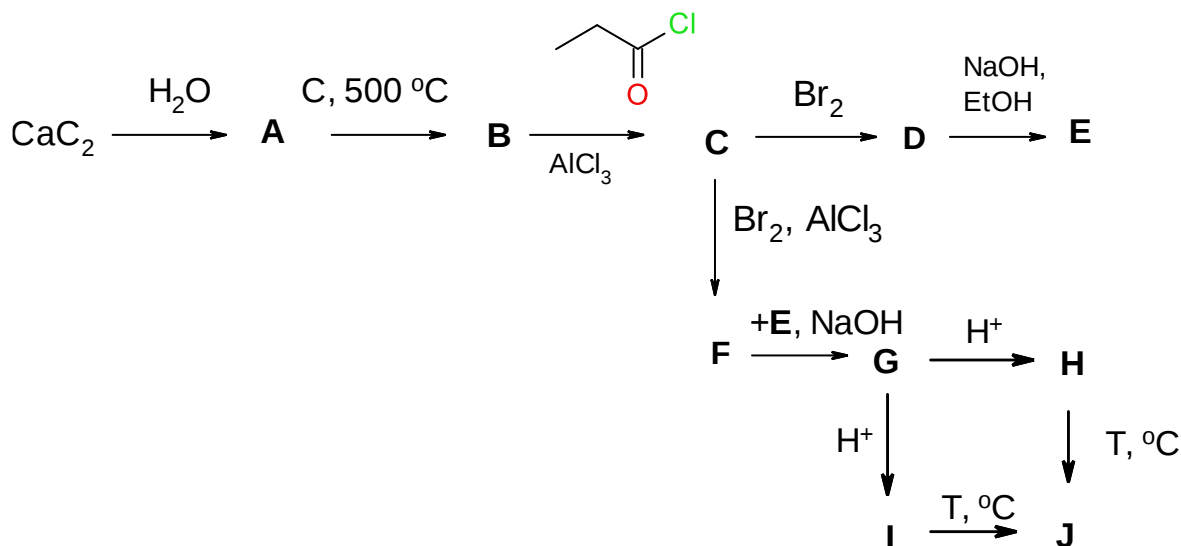
Решение:

$4\text{HNO}_{3(\text{разб.})} + \text{Pb}_3\text{O}_4 \rightarrow \underset{\text{X}_1}{\text{PbO}_2} + 2\underset{\text{X}_2}{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} + 2\text{H}_2\text{O}$	2
$\text{PbO}_2 + 4\text{HCl}_{(\text{конц.})} \rightarrow \underset{\text{X}_3}{\text{PbCl}_2} + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1
$\text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{насыщ. р-р})} \rightarrow (\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$	2
$2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{t} 2\underset{\text{X}_4}{\text{PbO}} + 4\underset{\text{Y}_1}{\text{NO}_2} + \text{O}_2$	1
$2\text{NO}_2 + 2\text{NaOH}_{(\text{р.})} \rightarrow \underset{\text{Y}_2}{\text{NaNO}_3} + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1

$\text{NaNO}_2 + 2\text{NaHSO}_3 \xrightarrow{\text{охлажд.}} \text{HON}(\text{SO}_3\text{Na})_2 + \text{NaOH}$ $\text{HON}(\text{SO}_3\text{Na})_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-t} (\text{NH}_3\text{OH})\text{HSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	2
$6(\text{NH}_3\text{OH})\text{HSO}_4 + 2\text{KIO}_3 + 12\text{KOH} \rightarrow 2\text{KI} + 3\text{N}_2\text{O} + 6\text{K}_2\text{SO}_4 + 21\text{H}_2\text{O}$ Z	2
$\underline{5\text{NaNO}_2} + \underline{2\text{KIO}_3} + \underline{\text{H}_2\text{SO}_4} \rightarrow \underline{\text{I}_2} + \underline{5\text{NaNO}_3} + \underline{\text{K}_2\text{SO}_4} + \underline{\text{H}_2\text{O}}$	1
$\text{PbO} + 2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O}$	1
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{KI} \rightarrow \text{PbI}_2 + 2\text{CH}_3\text{COOK}$ X ₅	1
1. $\text{NaNO}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_2 + \text{NaCl}$ 2. $\text{NH}_4\text{NO}_2 \xrightarrow{-t} \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 3. $\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{-t} \text{NH}_3 + \text{HCl}$ 4. $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{Cl}_2 + \text{H}_2 + 2\text{NaOH}$ 5. $\text{NaOH} + \text{CO}_{2(\text{изб})} \rightarrow \text{NaHCO}_3$ 6. $2\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{-t} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2
рОН = 5,45; $[\text{OH}^-] = 3,55 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $C(\text{NaNO}_2) = 0,504$ моль/л, $n(\text{NaNO}_2) = 0,055$ моль $n(\text{NaCl}) = 0,055$ моль $n(\text{Cl}_2) = 0,4/22,4 = 0,018$ моль $n(\text{NaOH}) = 0,036$ моль $n(\text{NaHCO}_3) = 0,036$ моль	3
$m(\text{NaCl})$ по реакции 1 = 3,22 г $m(\text{NaCl})$ прореагировало по реакции 4 = $2 \cdot n(\text{Cl}_2) \cdot M = 2,11$ г $m(\text{NaCl})$ осталось после электролиза = 1,11 г если 35,7 г NaCl растворяется в 100 г воды, то в 13 г растворится 4,64 г NaCl ! весь NaCl растворится, препарат не будет загрязнен NaCl	2
$m(\text{NaHCO}_3)$ по реакции 5 = 3,02 г если в 100 г воды растворяется 8,17 г NaHCO₃, то в 13 г воды растворится 1,06 г, т. е. 1,96 г NaHCO₃ выпадет в осадок; $n(\text{NaHCO}_3)_{\text{осадок}} = 0,023$ моль $n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ по реакции 6 = 0,012 моль $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1,27$ г	2
Всего баллов	23

Задача 5 (25 баллов)

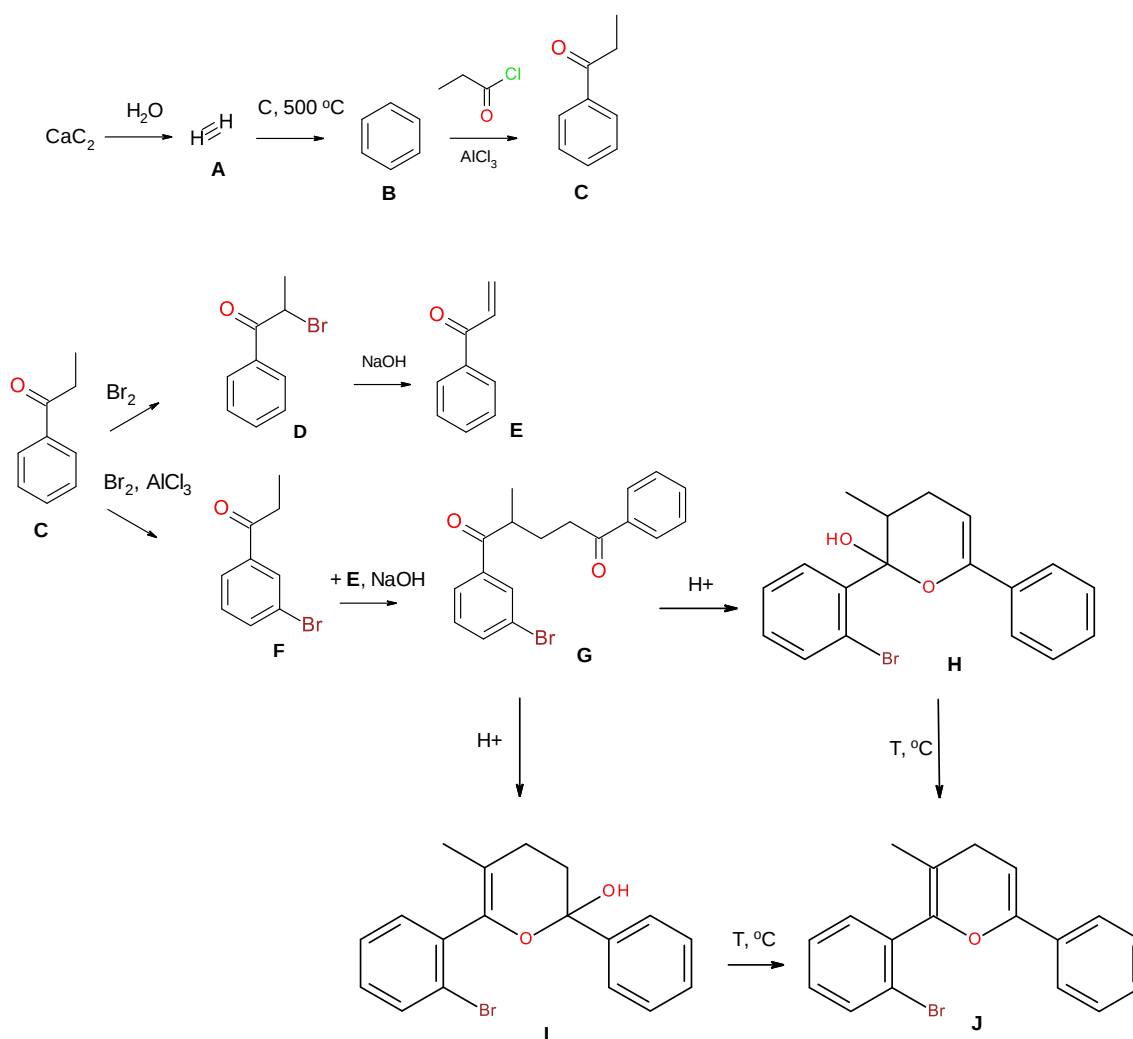
Ниже представлена цепочка превращений. Установите строение соединений **A-J**. Напишите схемы всех протекающих реакций. Обратите внимание, что соединения **H** и **I** являются изомерами. Как называется реакция между соединениями **E** и **F**? 25 баллов



Решение

При разложении карбида кальция образуется ацетилен (**A**). При его нагревании происходит тримеризация и образование бензола (**B**). Взаимодействие бензола с пропилхлоридом при катализе хлоридом алюминия (реакция Фриделя-Крафтса) приводит к получению 1-фенилпропанона-1 (фенилэтилкетона, **C**). Бромирование ароматических кетонов без катализатора приводит к внедрению брома по альфа-положению к кето-группе (**D**). Обработка последнего щелочью приводит к дегидрогалогенированию и образованию непредельного кетона **E**. Напротив, в присутствии кислот Льюиса происходит электрофильное бромирование в ядро в *мета*-положение относительно ацильного заместителя (ориентант второго рода) и образуется соединение **F**. Наконец, взаимодействие метиленактивных соединений с сопряженными енонами известно как реакция Михаэля, приводит к образованию соединения **G**.

Сложная часть задачи начинается с превращений соединения **G**. При действии на него кислоты происходит енолизация одной из кето-групп, далее происходит атака образовавшейся ОН-группы по второй карбонильной группе, что сопровождается замыканием шестичленного цикла. Поскольку 1,5-дикетонный основ несимметричен, то реализуется два альтернативных варианта замыкания (продукты **H** и **I**). Оба они претерпевают дегидратацию при нагревании, что приводит к образованию единственного продукта **J**.



Разбалловка

За структуру каждого соединения от **A** до **G** по 1 баллу (7 б), за схему каждой из соответствующих им реакции 1 балл (7 б). За название реакции Михаэля 1 балл. За структуры соединений **H** и **I** по 2 балла, за реакции их получения по 1 баллу. За структуру соединения **J** 2 балла и реакции его получения из **H** и **I** по 1 баллу. Всего 25 баллов.