

Республиканская олимпиада по химии

Заключительный этап (2021-2022). Официальный комплект заданий 10 класса.

Содержание

Регламент олимпиады	3
Периодическая таблица	4
Задача №1. Химический блиц (8%)	5
Задача №2. В чем сила? (11%)	5
Задача №3. Масс-спектрометрия в органической химии (8%)	7
Задача №4. Кристаллохимия (10%)	8
Залача №5. Учимся понимать кинетику (11%)	10

Регламент олимпиады:

Перед вами находится комплект задач республиканской олимпиады 2022 года по химии. Внимательно ознакомьтесь со всеми нижеперечисленными инструкциями и правилами. У вас есть 5 астрономических часов (300 минут) на выполнение заданий олимпиады. Ваш результат – сумма баллов за каждую задачу, с учетом весов каждой из задач.

Вы можете решать задачи в черновике, однако, не забудьте перенести все решения на листы ответов. Проверяться будет только то, что вы напишете внутри специально обозначенных квадратиков. Черновики проверяться не будут. Учтите, что вам не будет выделено дополнительное время на перенос решений на бланки ответов.

Вам разрешается использовать графический или инженерный калькулятор.

Вам запрещается пользоваться любыми справочными материалами, учебниками или конспектами.

Вам **запрещается** пользоваться любыми устройствами связи, смартфонами, смарт-часами или любыми другими гаджетами, способными предоставлять информацию в текстовом, графическом и/или аудио формате, из внутренней памяти или загруженную с интернета.

Вам **запрещается** пользоваться любыми материалами, не входящими в данный комплект задач, в том числе периодической таблицей и таблицей растворимости. На **странице 3** предоставляем единую версию периодической таблицы.

Вам **запрещается** общаться с другими участниками олимпиады до конца тура. Не передавайте никакие материалы, в том числе канцелярские товары. Не используйте язык жестов для передачи какой-либо информации.

За нарушение любого из данных правил ваша работа будет автоматически оценена в **0 баллов**, а прокторы получат право вывести вас из аудитории.

На листах ответов пишите **четко** и **разборчиво**. Рекомендуется обвести финальные ответы карандашом. **Не забудьте указать единицы** измерения **(ответ без единиц измерения будет не засчитан)**. Соблюдайте правила использования числовых данных в арифметических операциях. Иными словами, помните про существование значащих цифр.

Если вы укажете только конечный результат решения без приведения соответствующих вычислений, то Вы получите ${\bf 0}$ баллов, даже если ответ правильный.

Решения этой олимпиады будут опубликованы на сайте www.qazcho.kz.

Рекомендации по подготовке к олимпиадам по химии есть на сайте www.kazolymp.kz.

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021-2022. Комплект заданий теоретического тура. 10 класс.

1																	18
H 1.008	2											13	14	15	16	17	He 4.003
3 Li 6.94	Be 9.01											5 B 10.81	C 12.01	7 N 14.01	8 0 16.00	9 F 19.00	Ne 20.18
Na 22.99	Mg _{24.31}	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	Si 28.09	P 30.97	S 32.06	Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	Ca 40.08	Sc 44.96	Ti 47.87	V 50.94	Cr 52.00	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.93	Ni 58.69	Cu 63.55	Zn 65.38	Ga 69.72	Ge 72.63	33 As 74.92	Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
Rb 85.47	38 Sr 87.62	Y 88.91	$\mathop{Zr}_{91.22}^{40}$	Nb 92.91	Mo 95.95	Tc	Ru 101.1	Rh 102.9	Pd 106.4	Ag 107.9	Cd 112.4	In 114.8	Sn 118.7	Sb 121.8	Te 127.6	53 I 126.9	Xe 131.3
Cs 132.9	Ba 137.3	57- 71	Hf 178.5	Ta 180.9	74 W 183.8	Re 186.2	Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	Hg 200.6	Tl 204.4	Pb 207.2	Bi 209.0	Po	At	Rn
Fr	R _a	89- 103	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og Og
			La 138.9	Ce 140.1	Pr 140.9	$\mathop{Nd}_{\scriptscriptstyle{144.2}}^{\scriptscriptstyle{60}}$	Pm	Sm 150.4	Eu 152.0	Gd 157.3	Tb 158.9	$\overset{66}{\mathrm{Dy}}_{_{162.5}}$	Ho 164.9	Er 167.3	Tm 168.9	70 Yb 173.0	Lu 175.0
			Ac -	90 Th 232.0	Pa 231.0	U 238.0	Np	Pu	Am	Cm	97 Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Задача №1. Химический блиц

1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	Всего	Bec(%)
2	3	3	4	4	2	3	21	8

Предлагаем вам сделать небольшую интеллектуальную разминку и решить следующие задачи.

- 1. Установите формулу оксида, в котором массовая доля кислорода равна 56.36%.
- 2. Запишите уравнения реакций разложения а) нитрата калия, б) нитрата цинка, в) нитрата серебра.
- 3. Запишите уравнения реакций перманганата калия с нитритом калия в а) серной кислоте, б) воде, в) гидроксиде калия.
- 4. На полное восстановление 7.57 г смеси оксидов железа (II) и меди потребовалось 2.24 л молекулярного водорода (при н. у.). Определите массовые доли оксидов в исходной смеси.
- 5. ``Нужно больше олеума'' подумал химик. Какую массу 20% (по массе) олеума необходимо добавить к 50 г 98% (по массе) серной кислоты, чтобы получить олеум с массовой долей в 1.804%?
- 6. Запишите полную электронную конфигурацию атома меди.
- 7. Определите степени оксиления каждого атома в следующих веществах: а) $K_4[Fe(CN)_6]$, б) $Na_2Cr_2O_7$, в) I_2 .

Задача №2. В чем сила?

2.1	2.2	2.3	2.4	Всего	Bec(%)
6	8	4	5	23	11

Некоторые химические элементы обладают уникальными свойствами – можно только поражаться многообразию и красоте их соединений. Но, к сожалению, бывают и трудности. Например, по совершенно необъяснимой причине, некоторые химики, переболев коронавирусной инфекцией, начинают говорить либо только правду (таких мы назовем рыцарями), либо только ложь (таких мы назовем лжецами).

Однажды собралась компания из пяти химиков, переболевших коронавирусом. Это Антон (**A**), Богдан (**B**), Малена (**M**), Дильназ (**Д**), Тания (**T**). Среди них есть два рыцаря. Они обсуждали соединения элемента **X**. Если химики говорят об

окислительно-восстановительных свойствах соединений, образованных из \mathbf{X} , они говорят о процессах, в которых \mathbf{X} изменяет свою степень окисления.

А.: Соединение **2** (содержит 32.84% **X** по массе) образуется в результате реакции **X** с желто-зеленым газом **1**, состоящим из одного элемента.

Д.: Ну, вообще-то, газ **1**, состоящий из одного элемента, – светло-зеленый. Но да, реагируя с **X** он образует **2** (содержит 34.90% **X** по массе).

М.: Ребята, вы серьезно? При комнатной температуре **1** – темно-красная жидкость (которая при испарении образует коричневый газ, но все же это жидкость), которая состоит из одного элемента и реагируя с **X** образует **2** (содержит 18.90% **X** по массе).

Б.: Господа! Заметим, что **2** способно к автопротолизу. Разве это не примечательно?

М.: Я бы сказала примечательно то, что темно-красная жидкость **1** может вступать в реакцию с хлоридом натрия с образованием желто-зеленого газа. Магия химии, ничем не меньше!

А.: Х образует оранжевый оксид **3**, массовая доля **X** в котором ровно 52.00%!

Д.: Глупости! Массовая доля **X** в высшем оксиде **3** составляет 56.01%.

Т.: Хотя бы давайте согласимся, что растворяясь в кислотах, высший оксид **3** образует оранжевые растворы, а растворяясь в щелочах – желтые.

Б.: Еще чего! Растворы **3** в кислотах --- светло-желтые, а в щелочах и вовсе бесцветные!

Д.: Если растворить **3** в гидроксиде натрия, получится соль **4** (содержащая 27.70% **X** и 37.50% натрия по массе), которая, вопреки ожиданиям, не проявляет сильных окислительных свойств. Поразительно, да?

А.: Ну как же так: **4** – сильный и широко применяемый окислитель.

Т.: Зачем вводить людей в заблуждение? Продукт растворения **3** в гидроксиде натрия, соединение **4** известный восстановитель!

Д.: А вы знали, что соединение **3** катализирует одну из стадий важнейшего промышленного процесса?

М.: Конечно, ведь соединение 3 катализирует процесс Борна-Габера.

А.: Элемент **X** в нулевой степени окисления образует гомолептический октаэдрический парамагнитный комплекс **5** (23.63% **X** по массе), в состав которого входит ядовитый газ **6** с плотностью по водороду равной 14.

Б.: Да, плотность по водороду газа **6** равна 14, но какой же он ядовитый? Это же основной компонент воздуха!

Д.: Вообще-то массовая доля **X** в гомолептическом (XL₆) октаэдрическом комплексе **5** слегка меньше и составляет 23.25%.

- 1. Определите, кто в этой компании лжет, а кто рыцарь. Приведите вашу аргументацию и покажите ваши расчеты. *Подсказка*: попробуйте допустить, что человек говорит правду (или ложь) приводит ли такое допущение к противоречиям? *Подсказка*: попробуйте сначала найти всех лжецов.
- 2. Определите элемент **X** и соединения **1-5**.
- 3. Приведите уравнения реакций, к которым ссылались рыцари в этой компании.

К компании присоединяется Санжар, который утверждает, что 1 моль соединения **3** содержит нечетное кол-во моль атомов, и **3** вступает в кислотно-основную реакцию с концентрированной азотной кислотой, образуя нитрат **7** (35.14% **X** по массе). А вот с концентрированной серной кислотой, **3** вступает в окислительно-восстановительную реакцию, образуя очень красивый синий раствор соли **8** (31.25% **X** по массе).

4. Кем является Санжар – лжецом или рыцарем? Если лжецом – обоснуйте, если рыцарем – укажите формулы 7 и 8.

Задача №3. Масс-спектрометрия в органической химии

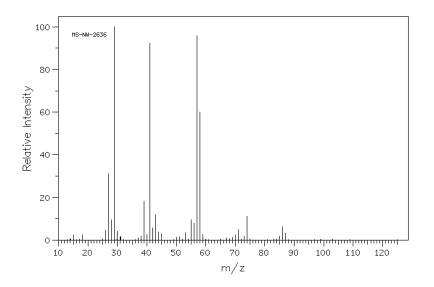
3.1	3.2	Всего	Bec(%)
6	4	10	8

Теория становится материальной силой, как только она овладевает массами. Карл Маркс. К критике гегелевской философии права

Суть масс-спектрометрического анализа заключается в переводе молекул образца в ионизированную форму с последующим разделением и регистрацией образующихся при этом положительных или отрицательных ионов.

Одним из важнейших преобразований ионов является перегруппировка Мак-Лафферти. Она протекает благодаря миграции атома водорода от γ -атома углерода через шестичленное переходное состояние:

- 1. Для каких соединений произойдет перегруппировка Мак-Лафферти и для каких она будет подавлена? Ответ предоставьте схематически. Считайте, что катион-радикальный центр расположен на атоме кислорода.
 - (а) пентаналь
 - (b) гептен-5-он-2
 - (с) бутанон-2
 - (d) деканон-4
 - (е) октен-4-он-3
- 2. Какому из изомерных соединений (пентаналь или 2-метилбутаналь) принадлежит указанный масс-спектр электронной ионизации? Ответ обоснуйте.



m/z	I, %	m/z	I, %
18.0	2.3	51.0	1.5
26.0	4.5	53.0	3.6
27.0	31.1	55.0	9.4
28.0	9.4	56.0	7.8
29.0	100.0	57.0	95.8
30.0	4.0	58.0	60.0
31.0	1.7	59.0	2.7
37.0	1.1	67.0	1.1
38.0	1.9	69.0	1.3
39.0	18.4	70.0	2.3
40.0	2.7	71.0	4.9
41.0	92.4	73.0	1.8
42.0	5.8	74.0	11.1
43.0	11.9	85.0	1.8
45.0	3.0	86.0	6.3
50.0	1.4	87.0	3.2

Задача №4. Кристаллохимия

4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	Всего	Bec(%)
4	4	6	4	4	10	8	40	10

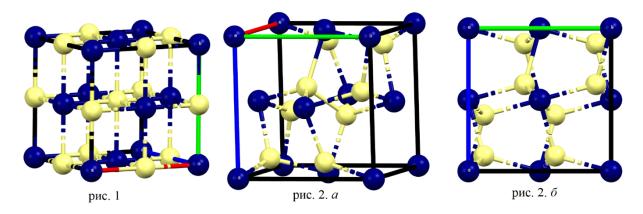
При взаимодействии металла $\bf A$ с неметаллом $\bf B$ можно получить вещества $\bf B$ или $\bf \Gamma$, которые могут применяться как полупроводники и вещества, поглощающие микроволновое излучение.

Также синтез можно провести в гидротермальном реакторе при температурах выше 100° С. Для этого смешивают водный раствор вещества $\mathbf{\mathcal{J}}$ с раствором, полученным растворением $\mathbf{\mathcal{S}}$ в растворе NaOH (реакция 1), затем добавляют к смеси гидразин (N_2H_4) и нагревают в закрытой бомбе. В этой смеси при температурах $100\text{-}120^{\circ}$ С образуется чистый $\mathbf{\Gamma}$ (реакция 2), а при температуре 180° С через 6 часов кипячения образуется чистый $\mathbf{\mathcal{B}}$ (реакция 3). Реакции 2 и 3

протекают сложно: в них гидразин играет роль восстановителя, один из продуктов **реакции 1** --- роль окислителя, а Д --- источник металла **A**. Известен массовый состав вещества Д.

	$\omega(\mathbf{A})$	$\omega(\mathbf{C})$	$\omega(0)$	$\omega(\mathbf{H})$
2	26.28%	22.98%	45.92%	4.82%

На рисунках 1 и 2.a показаны элементарные ячейки кристаллических решеток **В** и Γ , соответственно. На рисунке 2. δ показан также вид сверху, совпадающий с видом спереди и сбоку, на ячейку Γ . Сиреневые атомы --- Λ , оранжевые --- δ .



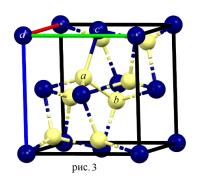
- 1. Сколько атомов **A** и атомов **B** расположено в одной элементарной ячейке вещества **B**? вещества Γ ?
- 2. Каково координационное число **A** в веществе **B**? в веществе Γ ?
- 3. Используя плотности и параметр ячеек **B** и **Г**, определите молярные массы элементов **A** и **Б**, запишите формулы **B** и **Г** и укажите степени окисления элементов в них.

	a, A	$ ho$, Γ CM $^{-3}$
В	5.440	5.52
Γ	6.417	5.35

- 4. Какова электронная конфигурация металла **A** в **B**? Приведите пример еще одного элемента в устойчивой степени окисления с такой же электронной конфигурацией.
- 5. Приведите пример хотя бы одного природного вещества, изоструктурного ${\bf B}$, и хотя бы одного природного вещества, изоструктурного ${\bf \Gamma}$.
- 6. Определите формулу вещества Д и напишите уравнения реакций 1--3.

7. Подробное рассмотрение структуры Γ показывает, что 2 атома \mathbf{b} (на рис. 3 помечены a и b) расположены на диагонали куба и равноудалены от вершин куба, образующих её концы. Известно, что расстояние от атома a до ближайшего атома элемента \mathbf{A} (помечен c) составляет 2.379Å, а угол dacпри атоме а равен 75.8°.

Рассчитайте длину связи **Б-Б** (то есть расстояние ab) в веществе Γ .



Задача №5. Учимся понимать кинетику

5.1.1	5.1.2	5.1.3	5.1.4	5.2.1	5.2.2	5.2.3	5.2.4	5.2.5	Всего	Bec(%)
2	6	3	3	2	3	5	4	4	32	11

Подзадача 1. Реакция второго порядка.

Однозначно, многие из Вас знакомы с различными порядками реакций. Для элементарных реакций (тех, в механизме которых замешана лишь одна стадия и отсутствуют вещества отличные от самих реагентов) скорость реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ.

Допустим, для реакции первого порядка:

$$egin{aligned} \mathbf{A} & \xrightarrow{\mathbf{k}} \mathbf{продукты} \\ v_1 &= k \cdot [A] = -rac{dA}{dt} \end{aligned} \tag{1}$$

1. Выведите зависимость концентрации вещества А от времени, решив дифференциальное уравнение (1).

Давайте рассмотрим наипростейший пример для реакции второго порядка типа

$$A+B \xrightarrow{k}$$
 продукты

Тогда вывод кинетического уравнения будет выглядить следующим образом:

$$k \cdot [\mathbf{A}] \cdot [\mathbf{B}] = -\frac{d[\mathbf{A}]}{dt}$$

Рассмотрим случай, когда начальные концентрации $[A]_0$ и $[B]_0$ равны. Так как $[A]_0 = [B]_0$, а стехиометрические коэффициенты говорят о том, что они расходуются одинаково, мы можем сказать, что [A] = [B] в любой момент времени.

Тогда:

$$k[\mathbf{A}]^2 = -\frac{d[\mathbf{A}]}{dt}$$
$$-kdt = [\mathbf{A}]^{-2}d[\mathbf{A}]$$
$$-k\int_0^{t_1}dt = \int_{[\mathbf{A}]_0}^{[\mathbf{A}]_1}[\mathbf{A}]^{-2}d[\mathbf{A}]$$
$$\frac{1}{[\mathbf{A}]_1} = \frac{1}{[\mathbf{A}]_0} + kt_1$$

Вот мы и вывели уравнение для реакции второго порядка при равных концентрациях реагентов. А что, если концентрации не равны?

2. Выведите кинетическое уравнение для случая, когда $[A]_0 \neq [B]_0$, при этом не забывайте, что A и B расходуются с одинаковой скоростью из-за равных стехиометрических коэффициентов.

Подсказки: вам может пригодиться записать выражение для [B] через [B]₀, [A]₀, [A]. Также, для решения дифференциального уравнения Вам пригодится метод неопределенных коэффициентов, при котором интеграл сложной дроби разбивается на интегралы более простых дробей. Иными словами, любую дробь слева можно разбить на сумму дробей справа:

$$\frac{1}{(x-a)(x-b)} = \frac{A}{x-a} + \frac{B}{x-b}$$

- 3. Некоторый индикатор окрашивает раствор в красный цвет при концентрации вещества А равному 0.01моль π^{-1} . Через какое время с начала реакции раствор потеряет свою окраску, если смешали 0.50моль π^{-1} раствор А с 0.80моль π^{-1} раствором В? Константа скорости реакции 0.59с $^{-1}$.
- 4. Какой порядок реакции будет наблюдаться если $[A]_0\gg [B]_0$ (при этом $[B]_0\gg 1$)?

Подзадача 2. Применение квазистационарного приближения.

Наверняка, многие из Вас знакомы с схемой ферментативного катализа «ключ-замок». Однако, это простейшая схема ферментативного катализа. В задание ниже мы рассмотрим неконкурентное ингибирование.

1. В чем отличие конкурентного ингибирования от неконкурентного с точки зрения строения фермента?

Схему неконкурентного ингибирования можно записать следующим образом:

$$E + S \xrightarrow[k_{-1}]{k_1} ES \xrightarrow{k_2} E + P$$

$$E + I \xrightarrow[K_I]{K_I} EI$$

- 2. При каком соотношении констант возможно написать квазистационарное приближение для фермент-субстратного комплекса?
- 3. Используя квазистационарное приближение для фермент-субстратного комплекса и уравнение материального баланса для всех форм фермента, выведите кинетическое уравнение. Напомним, что $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$

Фермент CYP2C9 участвует в катализе окисления ксенобиотиков – веществ, чужеродных для организма. Например, чтобы пометить ненасыщенные жирные кислоты для взаимодействия с другими ферментами, CYP2C9 катализирует реакцию эпоксидирования.

- 4. Запишите продукты реакции взаимодействия линолевой кислоты (цис,цис-9,12-октадекадиеновая кислота) с СҮР2С9. Продуктом не может являться соединение, содержащие сразу две эпоксидные группы.
- 5. Ингибиторами фермента СҮР2С9 являются нифедипин, транилципропин, фенилизотиоцианат, и др. Они принимаются внутрь, чтобы снизить метаболическую активность ферментов против конкретных медицинских препаратов. Сравните скорость реакции эпоксидации при концентрациях ингибитора в крови [I] = 0 и [I] = 0.5моль π^{-1} , если концентрация субстрата в конкретный момент времени 0.183моль π^{-1} , а концентрация всех форм фермента 6ммоль π^{-1} .

Данные: $k_1 = 0.0042$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$; $k_{-1} = 0.00019$ с $^{-1}$; $k_2 = 0.089$ с $^{-1}$; $K_I = 1.89$