



**Республиканская олимпиада по химии**  
Областной этап (2021-2022).  
Официальный комплект решений 11 класса

## Инструкции и рекомендации для проверки работ:

Как вы можете заметить, перед каждой задачей есть таблица разбалловки, в которой указано общее количество баллов за задачу (столбец «Всего») и вес задачи (столбец «Вес (%)»). Финальный балл за задачу рассчитывается следующим образом:

$$\text{балл за задачу} = \frac{\text{кол-во правильных очков ученика} \times \text{вес задачи}}{\text{общее кол-во баллов за задачу (Всего)}}$$

Обратите внимание, что общее количество баллов за каждую задачу не суммируется к 70 или 100 баллам. А вот «Вес» задач суммируется именно к 70. Система «внутренних баллов» и «весов» упрощает процесс проверки (т.к. предотвращает необходимость выдачи дробных баллов) и позволяет лучше корректировать сложность задач в контексте всей олимпиады.

Для вашего удобства мы создали шаблон таблицы оценивания в формате «Excel» с готовыми формулами – достаточно вбить внутренние баллы и файл сам посчитает итоговый результат каждого ученика. Будем сильно признательны, если вы отправите заполненный файл на почту [results@gazcho.kz](mailto:results@gazcho.kz). Полученные результаты будут использованы исключительно для обезличенных статистических исследований.

Шаблон оценивания можно скачать по этому адресу: <https://gazcho.kz/problems/>

Решения этой олимпиады опубликованы на сайте [www.gazcho.kz](http://www.gazcho.kz)

Рекомендации по подготовке к олимпиадам по химии есть на сайте [www.kazolymp.kz](http://www.kazolymp.kz).

**Областной этап республиканской олимпиады по химии 2022.**  
**Комплект решений теоретического тура. 11 класс.**

1																		18							
1 H 1.008		2																13		14	15	16	17	2 He 4.003	
3 Li 6.94		4 Be 9.01																5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18		
11 Na 22.99		12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95							
19 K 39.10		20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80							
37 Rb 85.47		38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3							
55 Cs 132.9		56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -							
87 Fr -		88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -							

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

### Задача №1. Неизвестная двухосновная кислота (Загрибельный Б.)

1.1	1.2	Всего	Вес (%)
9	3	12	12

Массовая доля водорода в некоторой двухосновной кислоте равна 3.66%, а массовая доля кислорода – 58.54%.

1. Определите формулу этой двухосновной кислоты, если известно, что она состоит из атомов трех элементов, а её молярная масса меньше 100. Определите формулу кислоты, укажите её название.

Общая формула кислоты примет следующий общий вид:  $H_xO_y\Xi_z$

*1 б за вывод общей формулы кислоты*

Массовые доли элементов в кислоте вычисляются по следующим формулам:

$$w(H) = \frac{Ar(H) * x}{Ar(H) * x + Ar(O) * y + Ar(\Xi) * z} = \frac{x}{x + 16y + \Xi z} = 0.0366$$

$$w(O) = \frac{Ar(O) * y}{Ar(H) * x + Ar(O) * y + Ar(\Xi) * z} = \frac{16y}{x + 16y + \Xi z} = 0.5854$$

Таким образом получаем систему из двух уравнений и одного неравенства для четырех неизвестных:

$$\begin{cases} \frac{x}{x + 16y + \Xi z} = 0.0366 & (1) \\ \frac{16y}{x + 16y + \Xi z} = 0.5854 & (2) \\ x + 16y + \Xi z < 100 & (3) \end{cases}$$

*По 1 б за вывод каждого из элементов системы – всего 3 б*

Преобразуем (1) в уравнение (4) относительно  $x$ :

$$x = 0.6078y + 0.038\Xi z \quad (4)$$

и подставляем результат в уравнение (2), получая путем преобразований уравнения относительно  $y$  и  $\Xi$ :

$$\Xi = \frac{10.332y}{z} \quad (5)$$

$$y = 0.0968\Xi z \quad (6)$$

Подставляем результат (4) и (6) в неравенство (3) и получаем преобразованное неравенство (7):

$$Э < \frac{37.8}{z} \quad (7)$$

Комбинируя уравнение (5) и неравенство (7) получаем неравенство (8) относительно  $y$ :

$$y < 3.66 \quad (8)$$

Исходя из понимания химической природы  $y$ , все возможные значения (целые и положительные), которые может принимать  $y$  – это 1, 2 и 3.

Теперь проанализируем исходы уравнения (5), если принять возможные значения  $y$ :

$$y = 1, Э = 10.332/z$$

$$y = 2, Э = 20.664/z$$

$$y = 3, Э = 31/z$$

Очевидно, что  $z$  тоже сильно ограничен в значениях сверху, поэтому имеет смысл проверить целые и положительные значения  $z$  начиная от 1.

$$y = 1, z = 1, Э = 10.332 - \text{элемента с таким атомным весом нет.}$$

$$y = 2, z = 1, Э = 20.664 - \text{элемента с таким атомным весом нет.}$$

$$y = 3, z = 1, Э = 31 - \text{это фосфор, Р.}$$

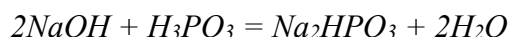
Тогда значение  $x$  из (4):  $x = 3$

Таким образом формула кислоты –  $H_3O_3P = H_3PO_3$  – фосфористая кислота.

*4 б за математически обоснованное установление формулы кислоты, 1 б за название кислоты – всего 5 б (всего за пункт 9 баллов)*

2. Напишите уравнение реакции кислоты с избытком раствора едкого натра и уравнение реакции с сернокислым раствором перманганата калия.

Уравнение реакции фосфористой кислоты с избытком раствора едкого натра:



*1 б за верное уравнение с коэффициентами. 0 баллов если указано образование  $Na_3PO_3$*

Уравнение реакции фосфористой кислоты с сернокислым раствором перманганата калия:

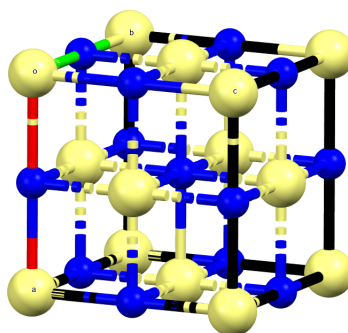


2 б за верное уравнение с коэффициентами

## Задача №2. Кристаллические структуры (Курамшин Б.)

2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	Всего	Вес (%)
4	3	6	4	4	6	27	13

Один из распространенных структурных типов бинарных веществ атомного состава 1:1 – структурный тип NaCl. На рисунке ниже представлена элементарная ячейка данного структурного типа. *Элементарная ячейка* – фрагмент пространства, параллельным переносом которого по трем направлениям получается кристаллическая решетка вещества. Помните, что традиционно атомы изображают на некотором расстоянии друг от друга, хотя в действительности кристалл упаковывается так, что каждый атом касается нескольких соседних (число шаров, которых касается данный шар, называется его координационным числом).



1. Ячейку обычно описывают параметром ячейки (в данном случае – ребро куба,  $a$ ), и числом формульных единиц вещества в одной ячейке ( $Z$ ).

Определите, сколько формульных единиц NaCl содержится в одной элементарной ячейке, каково координационное число ионов натрия и хлора, и покажите, как связан параметр ячейки  $a$  с радиусами катиона ( $r_+$ ) и аниона ( $r_-$ ).

Атомов натрия – 8 в вершинах (по  $1/8$ , поскольку каждый атом делится восемью элементарными ячейками), 6 в гранях (по  $1/2$ , поскольку каждый атом делится гранью пополам), итого 4 атома.

Атомов хлора – 12 в ребрах (по  $1/4$ , поскольку атом на ребре делится между 4 элементарными ячейками), 1 в центре, итого 4 атома (как и должно быть в соответствии с формулой NaCl).

Значит, в ячейке всего 4 формульных единицы NaCl,  $Z = 4$ .

верное  $Z$  – 2 балла

(неверное  $Z$ , но верный подсчет атомов Na или Cl – 1 балл)

На ребре кубика укладывается полный диаметр атома хлора и, с концов ребра, два радиуса атома натрия. Значит,  $a = 2r_- + 2r_+$ .

верное выражение или эквивалентное ему

– 2 балла

2. Рассчитайте параметр ячейки NaCl, если плотность кристаллического NaCl равна 2.165 г/см<sup>3</sup>.

Если параметр ячейки равен  $a$ , то объём 1 кубика равен  $a^3$ . Поскольку в каждом кубике всего  $Z$  формульных единиц NaCl, то объём  $a^3 N_A$  соответствует  $Z$  моль NaCl, то есть  $ZM$  грамм NaCl. То есть:

$$\rho = \frac{ZM}{N_A a^3} \Rightarrow a = \sqrt[3]{\frac{ZM}{N_A \rho}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot (35.45 + 22.99)}{6.02 \cdot 10^{23} \cdot 2.165}} = 5.64 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 5.64 \text{ \AA} \quad 3 \text{ балла}$$

3. Радиус бромид-иона равен 1.82 Å. Рассчитайте радиус хлорид-иона и иона натрия, если плотность бромида натрия равна 3.226 г/см<sup>3</sup>.

Из плотности NaBr можно аналогично рассчитать параметр ячейки:

$$a = \sqrt[3]{\frac{ZM}{N_A \rho}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot (79.9 + 22.99)}{6.02 \cdot 10^{23} \cdot 3.226}} = 5.96 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 5.96 \text{ \AA} \quad 2 \text{ балла}$$

$$5.96 = 2r(\text{Na}^+) + 2 \cdot 1.82, \text{ значит } r(\text{Na}^+) = 1.16 \text{ \AA}. \quad 2 \text{ балла}$$

$$\text{Из параметра ячейки NaCl: } 5.64 = 2 \cdot 1.16 + 2r(\text{Cl}^-), \text{ значит } r(\text{Cl}^-) = 1.66 \text{ \AA}. \quad 2 \text{ балла}$$

Много совершенно непохожих друг на друга веществ часто имеют один тип кристаллической решетки. Так, например, вещества **A** и **B**, не имеющие друг с другом общих элементов, кристаллизуются в структурном типе NaCl, но имеют другой параметр ячейки.

В таблице ниже представлены параметры ячейки и плотность вещества **A**. Его можно получить нагреванием простого вещества – металла в атмосфере метана. Вещество **A** можно получить также взаимодействием с углем бинарного вещества **B**, кристаллизующегося в структурном типе флюорита (фторида кальция). Побочным продуктом при этом является только газ легче воздуха.

Областной этап республиканской олимпиады по химии 2022.  
Комплект решений теоретического тура. 11 класс.

	<b>А</b>
$a, \text{\AA}$	4.960
$\rho, \text{г/см}^3$	13.61

4. Рассчитайте молярную массу вещества **А** и определите его формулу.

Используем ту же формулу, но теперь – для вычисления молярной массы.

$$\rho = \frac{ZM}{N_A a^3} \Rightarrow M_A = \frac{1}{Z} \rho_A N_A a_A^3 = \frac{1}{4} \cdot 13.61 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot (4.96 \cdot 10^{-8})^3 = 249.9 \text{ г/моль}$$

**2 балла**

Нагреванием в метане теоретически можно получить карбид либо гидрид. Для гидрида молярная масса слишком велика. Если это карбид с формулой ЭС, то на элемент приходится  $249.9 - 12 = 237.9 \text{ г/моль}$  – это уран, **А = UC**.

**2 балла**

5. Определите формулу вещества **В** и запишите уравнения двух реакций синтеза **А**.

В структурном типе флюорита кристаллизуются вещества с соотношением атомов 1:2. То обстоятельство, что с углем это вещество дает газ легче воздуха говорит в пользу оксида, **В = UO<sub>2</sub>**.



**Формула вещества – 2 балла**

**уравнения реакций – по 1 баллу**

Вещество **Б** имеет красивый золотой блеск и используется как материал для покрытия режущих поверхностей. Один из вариантов получения пленки **Б** на поверхности – окисление поверхности металла, входящего в состав **Б**, газом, являющимся одним из основных компонентов воздуха. Известно, что при окислении поверхности металла толщиной 3.00 мкм образуется слой **Б** толщиной 3.24 мкм, причем площадь поверхности при окислении можно считать не изменяющейся.

Известно, что элементарная ячейка металла, входящий в состав **Б**, имеет объём  $35.29 \text{ \AA}^3$  и  $Z = 2$ , а сам **Б** имеет плотность  $5.38 \text{ г/см}^3$ .

6. Определите параметр ячейки **Б**, молярную массу **Б** и его формулу.



Выразим отношение толщины слоя металла  $h_1$  к толщине слоя оксида или нитрида  $h_2$ , с учетом равенства площадей, которые они занимают:

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{V_1 / S}{V_2 / S} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{m_1 \rho_2}{\rho_1 m_2} = \frac{n_1 M_1 \rho_2}{n_2 M_2 \rho_1}$$

Если вещество имеет структуру NaCl, то его формула – либо MO, либо MN, то есть  $M_2 = M_1 + x$ , где  $x$  – либо 14, либо 16. Количества оксида или нитрида при такой формуле будут равны количеству металла ( $n_1 = n_2$ ), а плотность металла выразим через его молярную массу.

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{M_1 \rho_2 V_{\text{яч}} N_A}{(M_1 + x) Z M_1}, \text{ то есть } \frac{3}{3.24} = \frac{5.38 \cdot 35.29 \cdot 10^{-24} \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{(M_1 + x) \cdot 2}$$

или  $M_1 + x = 61.7$

При  $x = 16$  (оксид) разумных вариантов нет, при  $x = 14 - M_1 = 47.7$  – это титан.

Формула Б – TiN.

параметр ячейки Б:

$$\rho = \frac{ZM}{N_A a^3} \Rightarrow a = \sqrt[3]{\frac{ZM}{N_A \rho}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 61.8}{6.02 \cdot 10^{23} \cdot 5.38}} = 4.24 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 4.24 \text{ \AA}$$

4 балла за определение нитрида титана

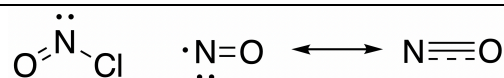
2 балла за определение параметра ячейки

### Задача №3. Кинетика реакций разложения (Черданцев В.)

3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	Всего	Вес (%)
2	6	3	3	2	2	4	2	24	15

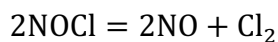
Для изучения кинетики разложения NOCl в газовой фазе в сосуд объемом 5 л при 200°C поместили 1 моль NOCl и измеряли среднюю молярную массу смеси в зависимости от времени. Через 31 секунду после начала реакции средняя молярная смеси составила 58.8 г/моль, а через 58 с – 55.6 г/моль.

- Изобразите структурные формулы NOCl и NO.



По 1 баллу за каждую структуру = 2 балла

2. Установите кинетический порядок и константу скорости данной реакции с указанием размерности (используйте М и с для выражения размерности при необходимости).



	NOCl	NO	Cl <sub>2</sub>
До начала реакции	1	0	0
Через время t	1 – 2x	2x	x

$$n_0 = 1 - 2x + 2x + x = 1 + x$$

$$\begin{aligned} M_{\text{ср}} &= x(\text{NOCl}) \cdot M(\text{NOCl}) + x(\text{NO}) \cdot M(\text{NO}) + x(\text{Cl}_2) \cdot M(\text{Cl}_2) = \\ &= \frac{1 - 2x}{1 + x} \cdot 65.5 + \frac{2x}{1 + x} \cdot 30 + \frac{x}{1 + x} \cdot 71 = \frac{65.5}{1 + x} \end{aligned}$$

$$x = \frac{65.5}{M_{\text{ср}}} - 1$$

$$n(\text{NOCl}) = 1 - 2x = 1 - \frac{131}{M_{\text{ср}}} + 2 = \frac{3 \cdot M_{\text{ср}} - 131}{M_{\text{ср}}}$$

Подставим значения средней молярной массы для двух времен:

Время	31 с	58 с
n(NOCl)	0.772	0.644

По 2 балла за каждое количество вещества = 4 балла

Подставим полученные значения в кинетические уравнения для 0, 1 и 2 порядков и найдем порядок, у которого обе полученные константы равны.

$$0 \text{ порядок: } [A] = [A]_0 - kt$$

$$1 \text{ порядок: } \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$2 \text{ порядок: } \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = 2kt$$

$$[A]_0 = \frac{n}{V} = \frac{1}{5} = 0.2, [A]_1 = \frac{0.772}{5} = 0.1544, [A]_2 = 0.1288$$

	0 порядок	1 порядок	2 порядок
--	-----------	-----------	-----------

**Областной этап республиканской олимпиады по химии 2022.  
Комплект решений теоретического тура. 11 класс.**

$k_1$	$1.47 \cdot 10^{-3}$	$8.35 \cdot 10^{-3}$	<b><math>2.38 \cdot 10^{-2}</math></b>
$k_2$	$1.23 \cdot 10^{-3}$	$7.59 \cdot 10^{-3}$	<b><math>2.38 \cdot 10^{-2}</math></b>

Таким образом, можно сделать вывод, что у реакции второй порядок.

$$k = 2.38 \cdot 10^{-2} \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$$

1 балл за установление порядка и 1 балл за установление константы (0.5 балла без указания размерности) = 2 балла

3. Через какое время после начала реакции плотность газовой смеси будет равна 1.952 г/л (60°C, 100 кПа)?

$$pV = nRT = \frac{m}{M}RT$$

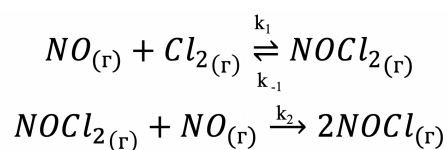
$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} \Rightarrow M = \frac{\rho RT}{p} = \frac{1.952 \cdot 8.314 \cdot 333}{100} = 54 \text{ г/моль (1 балл)}$$

$$n(\text{NOCl}) = \frac{3 \cdot M_{\text{ср}} - 131}{M_{\text{ср}}} = 0.574 \text{ моль}$$

$$[\text{NOCl}] = \frac{0.574}{5} = 0.1148 \text{ моль/л (1 балл)}$$

$$\frac{1}{[\text{NOCl}]} - \frac{1}{[\text{NOCl}]_0} = 2kt \Rightarrow t = \frac{\frac{1}{0.1148} - \frac{1}{0.2}}{2 \cdot 2.38 \cdot 10^{-2}} = 76 \text{ с (1 балл)}$$

При более низких температурах протекает обратная реакция, механизм которой представлен ниже:



4. Используя квазистационарное приближение, выведите кинетическое уравнение для данного механизма. Ответ должен быть выражен через  $k_1, k_{-1}, k_2, [\text{NO}]$  и  $[\text{Cl}_2]$ .

Нестабильной частицей, к которой можно применить квазистационарное приближение, является  $\text{NOCl}_{2(\text{г})}$ :

$$\frac{d[\text{NOCl}_2]}{dt} = k_1[\text{NO}][\text{Cl}_2] - k_{-1}[\text{NOCl}_2] - k_2[\text{NOCl}_2][\text{NO}] = 0 \text{ (1 балл)}$$

Откуда выходит, что

$$[\text{NOCl}_2] = \frac{k_1[\text{NO}][\text{Cl}_2]}{k_{-1} + k_2[\text{NO}]} \quad (1 \text{ балл})$$

$$r = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NOCl}]}{dt} = k_2[\text{NOCl}_2][\text{NO}] = \frac{k_1 k_2 [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]}{k_{-1} + k_2[\text{NO}]} \quad (1 \text{ балл})$$

5. При каком условии у данной реакции будет первый порядок по обоим реагентам? Запишите кинетическое уравнение для этого случая.

Если  $k_2[\text{NO}] \gg k_{-1}$  (большая концентрация NO, например в начале реакции, или  $k_2 > k_{-1}$ ), то  $k_{-1} + k_2[\text{NO}] \approx k_2[\text{NO}]$ . Тогда кинетическое уравнение приобретает следующую форму:

$$r = \frac{k_1 k_2 [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]}{k_2 [\text{NO}]} = k_1 [\text{NO}] [\text{Cl}_2]$$

Данное кинетическое уравнение отвечает условию наличия первого порядка у обоих реагентов.

2 балла за соотношение  $k_2[\text{NO}] \gg k_{-1}$  и правильное кинетическое уравнение

Однако, хлор и его производные используются не только для получения важных промышленных реагентов, но и для обеззараживания воды. Основными веществами, используемыми в данных целях, являются гипохлорит натрия и кальция, а также хлорамин.

В биохимическую лабораторию привезли образец воды, содержащий колонию редких ~~вымысленных~~ бактерий *E.ChemOlympia* для анализа скорости гибели этих бактерий при хлорировании воды. Для проведения анализа Юный Биохимик добавил большой избыток хлорирующего агента в образцы воды с разным количеством бактерий при разных температурах. Данные анализа приведены ниже:

	$D_{50}$	$D_{90}$
5°C	5.8 мин	—
25°C	—	3.1 мин

*Примечание:* для описания скорости гибели популяции используют  $D_n$ , показывающее время, за которое погибает n% колонии. Например, значение  $D_{50}$  является временем, за которое погибает половина колонии.

Оказалось, что  $D_{50}$  и  $D_{90}$  в случае *E.ChemOlympia* не зависят от изначального количества бактерий в колонии.

6. Какой кинетический порядок процесса гибели *E.ChemOlympia* согласуется с наблюдениями Юного Биохимика?

Поскольку  $D_{50}$  (условно “период полураспада”) и  $D_{90}$  не зависят от изначального количества бактерий в колонии, то кинетический порядок процесса гибели *E.ChemOlympia* равен одному.

2 балла за правильный порядок

7. Заполните пропуски в таблице с данными анализа.

Используем кинетическое уравнение для первого порядка  $\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$ .

В случае  $D_{50}$  погибла половина колонии  $\Rightarrow [A] = 0.5[A_0]$

В случае  $D_{90}$  погибло 90% колонии  $\Rightarrow [A] = 0.1[A_0]$

Для 5°C:

$$k_5 = \frac{\ln 0.5}{-5.8} = 0.1195 \text{ мин}^{-1}$$

$$D_{90} = t = \frac{\ln 0.1}{-0.1195} = \mathbf{19.3 \text{ мин (2 балла)}}$$

Для 25°C:

$$k_{25} = \frac{\ln 0.1}{-3.1} = 0.7428 \text{ мин}^{-1}$$

$$D_{50} = t = \frac{\ln 0.5}{-0.7428} = \mathbf{0.93 \text{ мин (2 балла)}}$$

8. Рассчитайте энергию активации процесса гибели *E. ChemOlympia* при хлорировании воды.

Если записать уравнение Аррениуса  $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$  для двух температур и выразить  $E_a$ , то получится следующее выражение:

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{8.314 \cdot 278 \cdot 298}{278 - 298} \ln \frac{0.1195}{0.7428} = 62.9 \text{ кДж/моль}$$

**2 балла за правильное значение энергии активации**

#### **Задача №4. Конформации органических соединений (Моргунов А.)**

4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	Всего	Вес (%)
2	4	2	2	3	3	2	4	22	14

Одним из важнейших фундаментальных понятий органической химии является связь структур и свойств молекул. Однако, важно помнить, что в органической химии важны не только качественные характеристики связей (например, то, что в молекуле этана каждый атом углерода связан с другим атомом углерода и тремя атомами водорода), но и количественные. Сегодня мы рассмотрим конформации ациклических углеводородов.

Конформация молекулы – пространственное расположение атомов, обусловленное поворотом вокруг одной или нескольких одинарных молекул. Например, в молекуле этана возможно *непрерывное* вращение вокруг связи углерод-углерод.

1. Сколько конформеров может быть у этана?

Поскольку вращение вокруг связи углерод-углерод непрерывное, мы имеем дело с непрерывным распределением двухгранных углов. Иными словами, этан имеет **бесконечное** число конформеров (2 балла).

Два особенных конформера этана: заторможенный (на англ. *staggered*) и заслоненный (на англ. *eclipsed*).

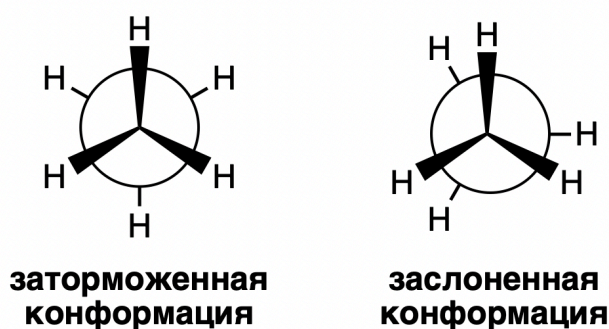


Рис 1. Проекция Ньюмана для связи C-C в этане

Экспериментально установлено, что заторможенная конформация стабильнее на 12 кДж моль<sup>-1</sup>.

2. Определите какая доля (в %, с 4 значащими цифрами) этана будет находиться в заторможенной конформации при 25°C.

Заметим, что процесс перехода от заслоненной (СЛ) к заторможенной (ТР) конформации можно смоделировать обычной обратимой реакцией. Тогда:



$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{ТР}]}{[\text{СЛ}]} = \frac{\chi(\text{ТР})}{\chi(\text{СЛ})}$$

Где  $\chi$  – мольная доля.

При этом,  $K_{\text{равн}} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G}{RT}\right)$

Тогда:

$$\frac{\chi(\text{ТР})}{\chi(\text{СЛ})} = \exp\left(\frac{-12000 \text{ Дж/моль}}{8.314 \text{ ДжК/моль} \cdot 298.15 \text{ К}}\right) = 0.007899$$

Учитывая то, что

$$\chi(\text{ТР}) + \chi(\text{СЛ}) = 1$$

$$\chi(\text{ТР}) = 0.9922$$

$$\chi(\text{СЛ}) = 0.0078$$

Или 99.22% этана будет находиться в заторможенной конформации.

1 балл за использование идеи о равновесии / расчет через константу равновесия

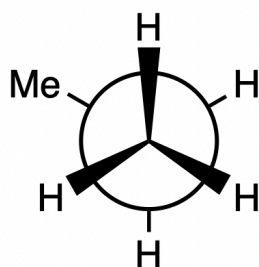
1 балл за использование формулы  $\Delta_r G = -RT \ln K$

2 балла за финальный ответ с 4 значащими цифрами. 0.5 балла если ответ 99%, 99.2% или 100%.

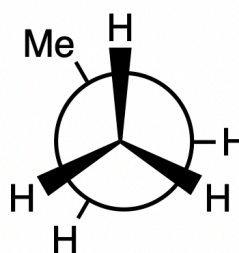
Всего 4 балла.

Для этой задачи будем считать, что заслоненный конформер дестабилизирован по отношению к заторможенному конформеру за счет некого напряжения между двумя соседними атомами водорода. Таким образом, мы можем посчитать, что энергия дестабилизации двух атомов водорода (*примем*, что эта энергия не зависит от соединения) в заслоненной конформации равна 4 кДж/моль.

3. Нарисуйте заслоненный и заторможенный конформер пропана.



заторможенная  
конформация



заслоненная  
конформация

По 1 баллу за каждый конформер, всего два балла

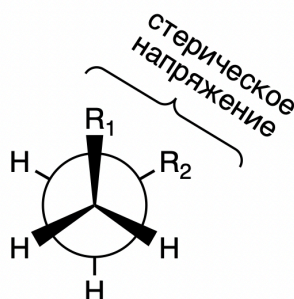
Известно, что заторможенный конформер пропана на 14 кДж/моль стабильнее заслоненного конформера.

4. Посчитайте энергию дестабилизации атома водорода и метильной группы в заслоненной конформации пропана.

В заслоненной конформации у нас три дестабилизирующих взаимодействия: Н-Н, Н-Н и Н-СН<sub>3</sub>. Учитывая то, что энергия дестабилизации Н-Н равна 4 кДж/моль, энергия дестабилизации Н-СН<sub>3</sub> равна:  $14 - 4 - 4 = 6$  кДж/моль

1 балл за правильное рассуждение, 1 балл за верный ответ.

В более крупных молекулах, возможен второй вид напряжения, который проявляется в т.н. скошенных конформациях или конформациях «Гош» (с англ. *gauche*).

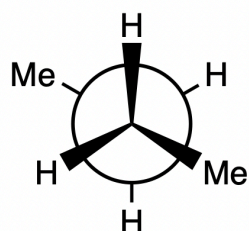


Конформация Гош

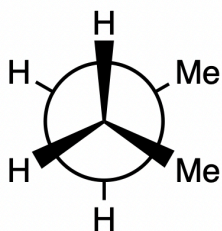
Если  $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ , стерическое напряжение равно 3.8 кДж/моль. Если две метильные группы находятся друг напротив друга в заслоненной конформации, энергия дестабилизации равна 11 кДж/моль.

5. Нарисуйте заслоненные, заторможенный и Гош конформеры бутана.

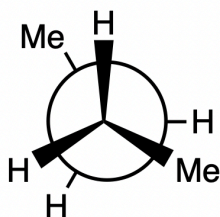




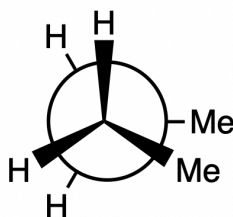
заторможенная  
конформация



конформация  
Гош



заслоненная  
конформация 1



заслоненная  
конформация 2

За каждую конформацию по 0.5 балла. Дополнительный балл если верно указаны все 4 разных конформера. Всего до 3 баллов.

6. Посчитайте относительные энергии конформеров бутана, нарисованных в п.4.

Энергия заторможенной конформации равна 0 по определению (в данной задаче) (0.5 балла)

Энергия конформации Гош равна энергии одного Гош взаимодействия, т.е. 3.8 кДж/моль (0.5 балла)

Энергия заслоненной конформации 1: (1 балл)

$$6 + 6 + 4 = 16 \text{ кДж/моль}$$

Если ученик получил неправильное значение Н-СН<sub>3</sub> взаимодействия в п.4 и использовал неправильное значение в этом пункте, но при этом суть расчета верна (два взаимодействия Н-СН<sub>3</sub> и одно Н-Н) – полный 1 балл за ответ.

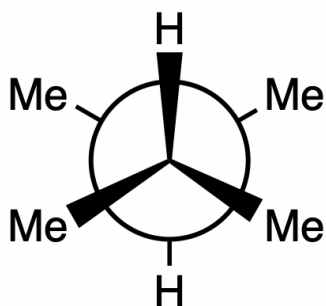
Энергия заслоненной конформации 2: (1 балл)

$$11 + 4 + 4 = 19 \text{ кДж/моль}$$

Всего 3 балла

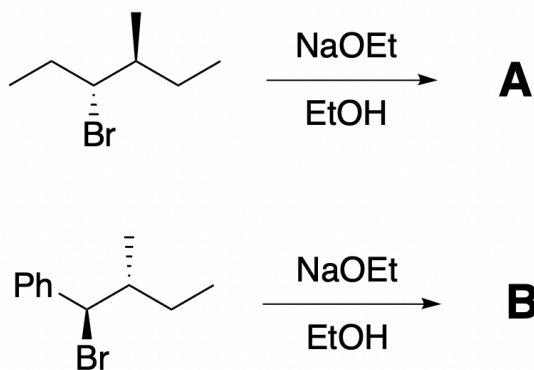
7. Нарисуйте самый стабильный конформер 2,3-диметилбутана.

Самый стабильный конформер – заторможенный, в котором минимизированы Гош взаимодействия. В случае 2,3-диметилбутана минимальное количество Гош взаимодействий: 4. Тогда наиболее стабильный конформер:



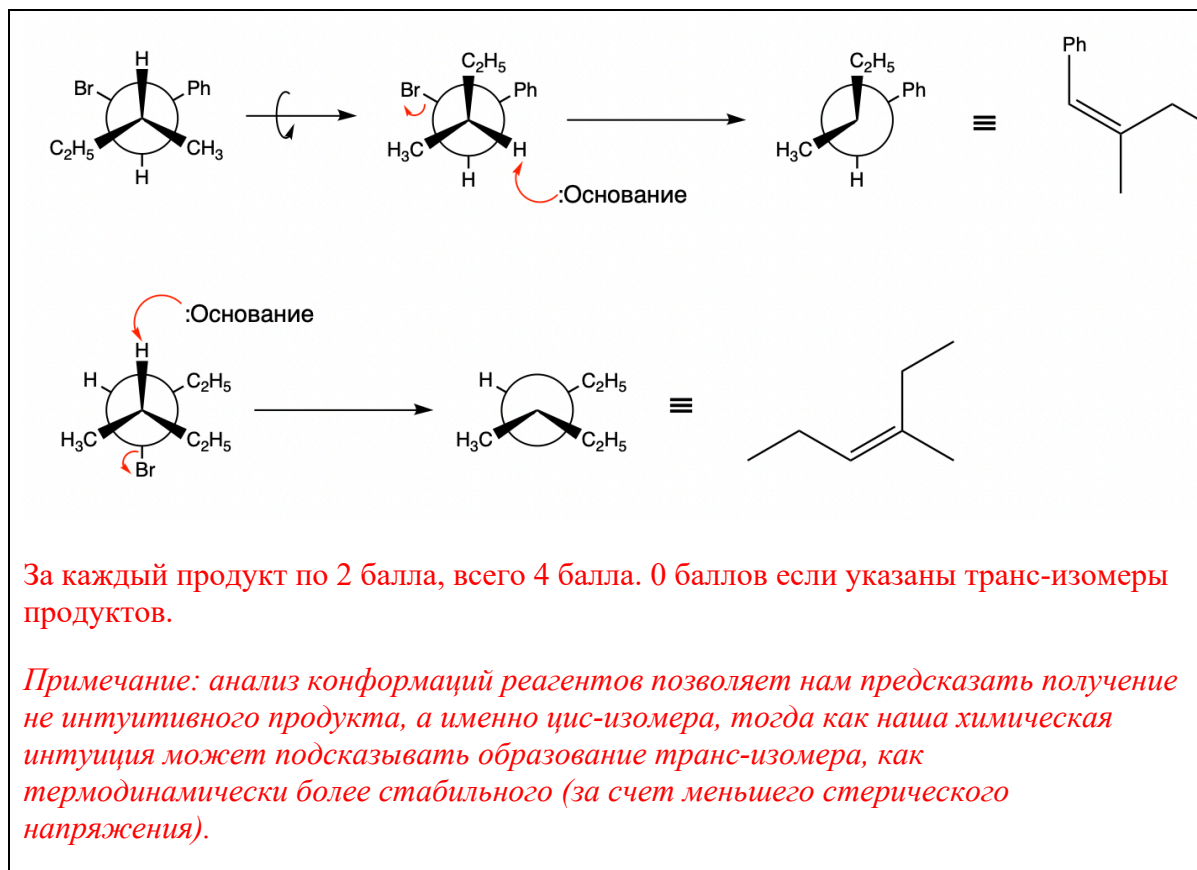
2 балла за верный конформер

Изучение конформеров молекулы важно при предсказании продуктов той или иной реакции. Например, реакции E2 протекают по анти-перипланарному механизму, иными словами, атом водорода и уходящая группа находятся в «анти» положении (угол между ними равен  $180^\circ$ ).



8. Нарисуйте структуры **A** и **B**.

Суть задачи – перерисовать реагенты в проекции Ньюмана по связи C(Br)-C(H) в анти-конформации.



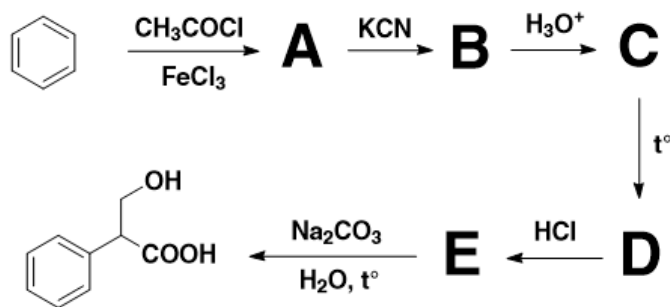
**Историческая справка:** Причина большей стабильности заторможенного конформера долгое время была поводом для дискуссий. Первое (и наиболее известное) объяснение – т.н. стерическое напряжение (с англ. *steric hindrance*) между двумя атомами водорода в заслоненной конформации. Предполагается, что природа стерического напряжения заключается в Кулоновском отталкивании электронных облаков двух атомов. Второе объяснение появилось с развитием квантовой химии: предполагалось, что гиперконъюгация в заторможенном конформере (между двумя коллинеарными связями С-Н) способствует его большей стабильности. Совместная работа китайских и американских ученых, опубликованная в 2004 году (DOI: 10.1002/ange.200352931), показала, что вклад гиперконъюгации равен примерно 4 кДж/моль, т.е. гиперконъюгация объясняет треть большей стабильности заторможенного конформера, а остальные 67% объясняются стерическим напряжением.

### Задача №5. Органический синтез (Молдагулов Г.)

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	Всего	Вес (%)
5	3	4	2	1.5	7	7.5	30	16

Троповая кислота – это рацемическая смесь 3-гидрокси-2-фенилпропановой кислоты, которая служит прекурсором физиологически активных тропановых алкалоидов – атропина и гиосциамина. Эти лекарственные препараты применяются при лечении отравлений нервнопаралитическими веществами и пестицидами, а также при лечении замедленного сердечного ритма и уменьшения слюноотделения во время хирургических операций.

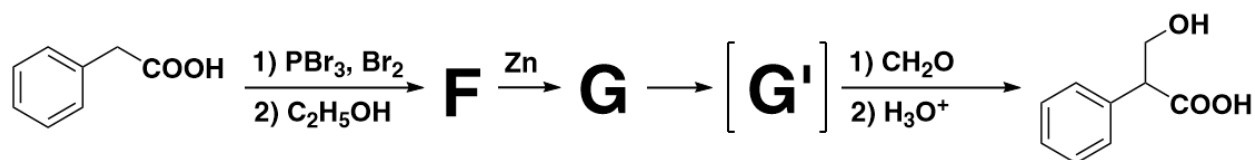
Ниже представлен один из синтезов троповой кислоты



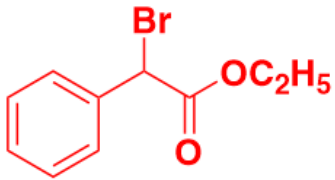
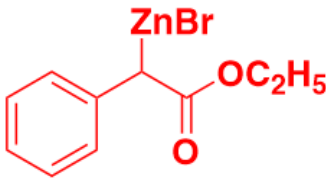
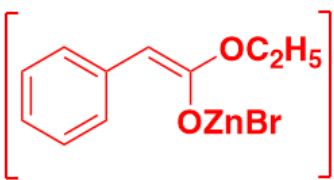
1. Приведите структуры зашифрованных веществ А – Е. Известно, что содержание углерода в соединениях С и D составило 65.05 и 72.96% соответственно, а присоединение хлороводорода к D протекает против правила Марковникова.

<p><b>A</b></p>	<p><b>B</b></p>	<p><b>C</b></p>
<p><b>D</b></p>	<p><b>E</b></p> <p>По 1 баллу за определение структур А--Е. Итого 5 баллов за пункт.</p>	

Альтернативно троповую кислоту можно синтезировать из фенилуксусной кислоты путем последовательных реакций Геля-Фольгарда-Зелинского с образованием F, окислительного присоединения, таутомеризации G в енолят Реформатского [G'], реакции Реформатского и снятия защитной группы.

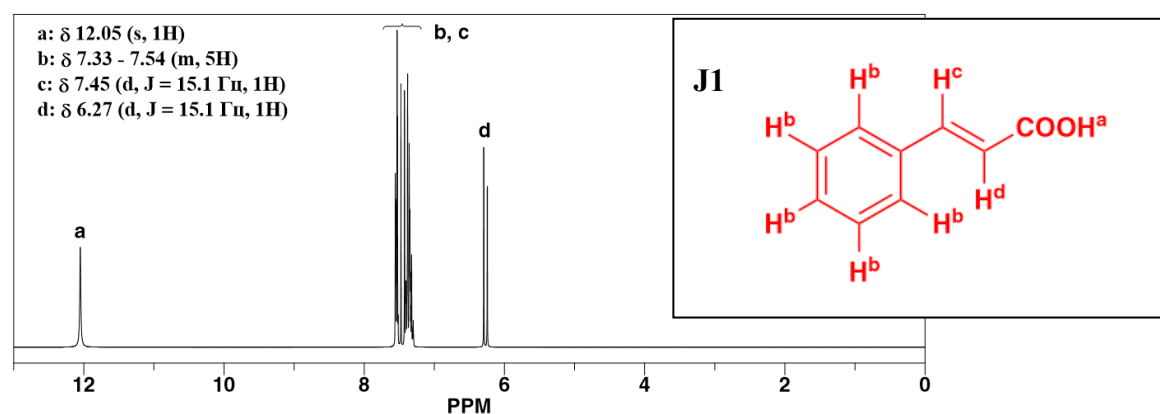


2. Приведите структуры зашифрованных веществ **F**, **G** и **[G']**.

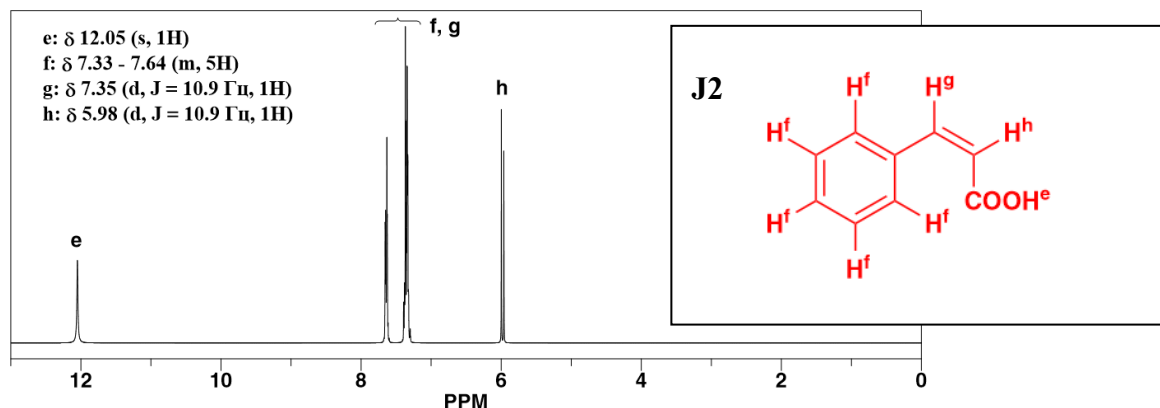
<b>F</b>	<b>G</b>	<b>[G']</b>
 <p>По 1 баллу за определение структур <b>F</b>, <b>G</b> и <b>G'</b>. Итого 3 балла за пункт.</p>		

У вещества **D** есть два известных изомера **J1** и **J2**, смесь которых называется коричной кислотой. Коричная кислота обширно применяется в медицинской, парфюмерной и красительной промышленности.

3. Определите структуры **J1** и **J2**, соответствующие следующим <sup>1</sup>H-ЯМР спектрам, и сопоставьте сигналы **a** – **h** с соответствующими атомами водорода в органических структурах. Известно что константа спаривания *J* между протонами **c** и **d** составила 15.1 Гц, а между **g** и **h** 10.9 Гц.



Областной этап республиканской олимпиады по химии 2022.  
Комплект решений теоретического тура. 11 класс.



0.5 балла за каждую правильную структуру.

1.5 балла за правильное сопоставление пиков вещества **J1**.

1.5 балла за правильное сопоставление пиков вещества **J2**.

Итого 4 балла за пункт.

Если хоть один из атомов водорода неверно соотнесен с пиком – 0 баллов.

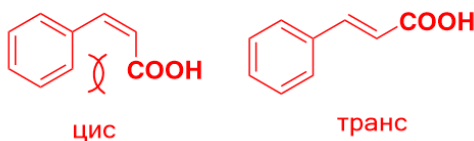
4. Кратко поясните как вы распознали какой изомер соответствует **J1**, а какой **J2**.

В транс-изомере эффект спаривания наблюдается в большей мере ( $J = 15.1$  Гц) ввиду параллельного расположения магнитных моментов протонов **c** и **d** относительно друг друга, а в цис-изомере их расположение близко к перпендикулярному, что приводит к меньшему ( $J = 10.9$  Гц) эффекту спаривания.

За полное правильное рассуждение присуждается 2 балла. Итого 2 балла за пункт. За иные выводы присуждается 0 баллов.

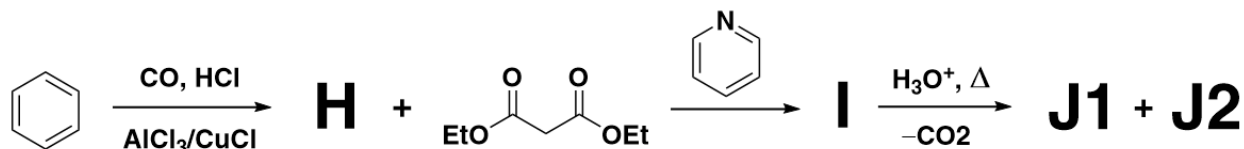
5. Определите какой из изомеров **J1** или **J2** будет преобладать в природной коричной кислоте. Ответ обоснуйте.

Два больших по размеру заместителя у двойной связи затрудняют образование цис-изомера из-за стерического отталкивания, соответственно содержание транс-изомера, в котором заместители расположены на максимальном удалении друг от друга, будет больше.



За правильное рассуждение о стерическом отталкивании между большими заместителями испытываемом в цис-изомере присуждается полных 1.5 балла. Итого 1.5 балла за пункт. За иные выводы присуждается 0 баллов.

Ниже представлены две схемы синтеза коричной кислоты. Первый – по реакции Кнёвенагеля с использованием диэтилмалоната:



И второй – по реакции Перкина с использованием уксусного ангидрида:

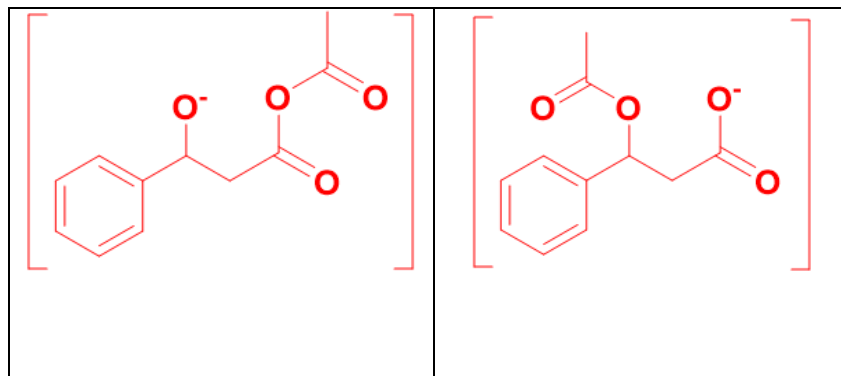


Известно, что вещества **H** и **I** содержат 79.23 и 67.73% углерода по массе соответственно, а пиридин и ацетат натрия выступают в качестве основания.

При нуклеофильной атаке енолят-иона на карбонильный углерод вещества **H** вначале образуется отрицательно заряженный интермедиат **[K]**. Затем **[K]** претерпевает внутримолекулярный перенос ацетильной группы образуя интермедиат **[L]**, который в дальнейшем преобразуется в **J1** и **J2**.

6. Приведите структуры зашифрованных веществ **H** и **I**, а также изомерных интермедиатов **[K]** и **[L]**.

<p><b>H</b></p>	<p><b>I</b></p>
<p><b>[K]</b></p>	<p><b>[L]</b></p>



По 1.5 баллу за правильные структуры **Н** и **И**.

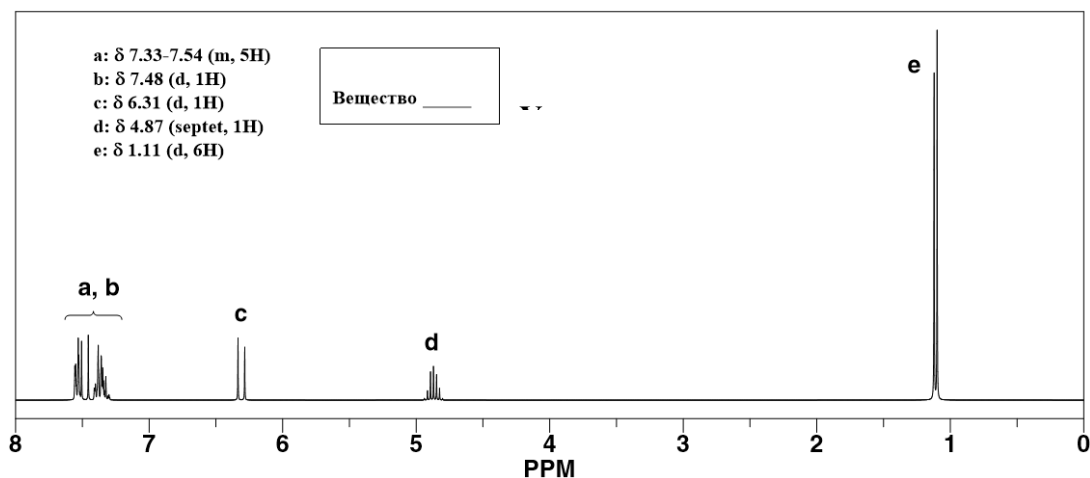
По 2 балла за правильные структуры **[К]** и **[Л]**.

Итого 7 баллов за пункт.

Вещество **Ж1** используется в парфюмерной промышленности для получения веществ **Х**, **У** и **З** в результате реакций этерификации. Известно, что содержание углерода в веществах **Х**, **У** и **З** составило 75.76, 75.76 и 74.98% соответственно. В структуре **У** нет насыщенных вторичных атомов углерода.

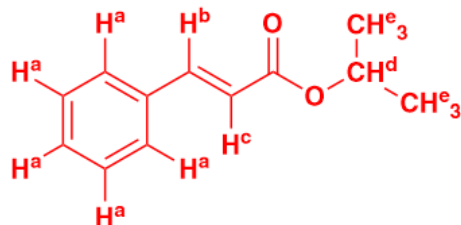
7. Определите какому веществу **Х**, **У** или **З** соответствует каждый из приведённых ниже  $^1\text{H}$ -ЯМР спектров, нарисуйте структуру определённого вами вещества в отведённые для этого боксы, а также сопоставьте сигналы **а – р** с соответствующими атомами водорода в органических структурах.

7-а.





Структура:



Структура Y

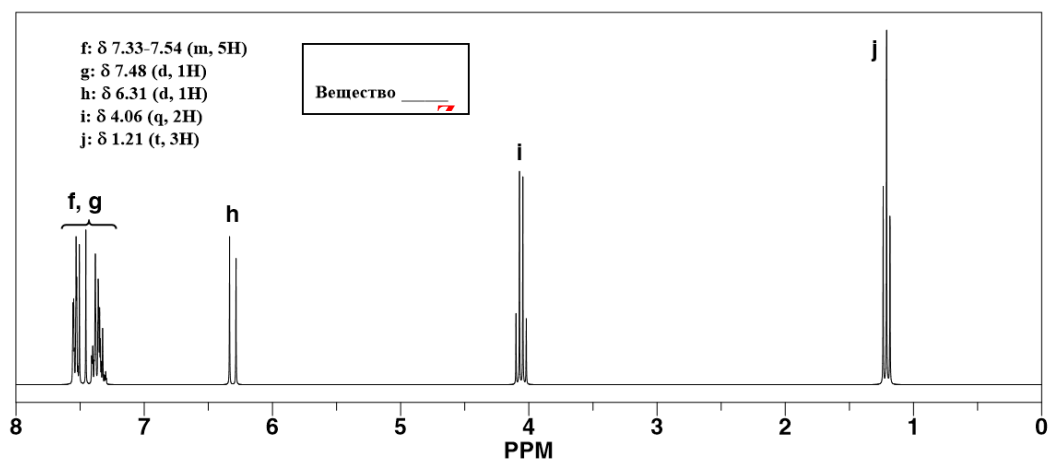
0.5 балла за правильный ответ на ЯМР спектре.

1 балл за правильную структуру.

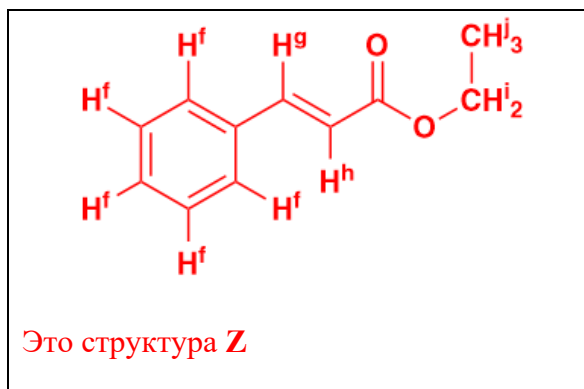
1.5 балла за правильное сопоставление пиков.

Итого 2.5 балла за пункт.

7-b.



Структура:



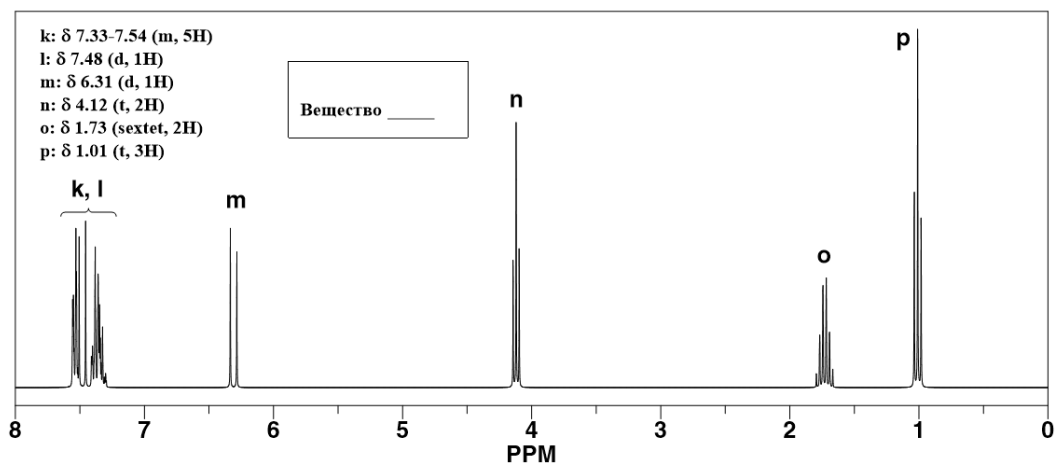
0.5 балла за правильный ответ на ЯМР спектре.

1 балл за правильную структуру.

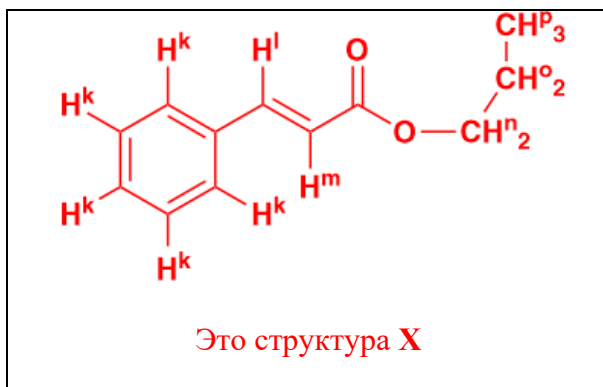
1.5 балла за правильное сопоставление пиков.

Итого 2.5 балла за пункт.

7-с.



Структура:



0.5 балла за правильный ответ на ЯМР спектре.

1 балл за правильную структуру.

1.5 балла за правильное сопоставление пиков.

Итого 2.5 балла за пункт.