

Республиканская олимпиада по химии Областной этап (2021-2022). Официальный комплект заданий 10 класса

Регламент олимпиады:

Перед вами находится комплект задач областной 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, смартчасами 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 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 сайтах <u>www.daryn.kz</u> и <u>www.kazolymp.kz</u>.

1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He _{4.003}
3	4											5	6	7	8	9	10
Li 6.94	Be 9.01											B 10.81	C 12.01	N 14.01	O 16.00	F 19.00	Ne 20.18
11	12											13	14	15	16	17	18
Na 22.99	Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al 26.98	Si 28.09	P 30.97	S 32.06	CI 35.45	Ar 39.95
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
39.10	40.08	44.96	47.87	50.94	52.00	54.94	55.85	58.93	58.69	63.55	65.38	69.72	72.63	74.92	78.97	79.90	83.80
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.95	Tc	Ru 101.1	Rh 102.9	Pd 106.4	Ag	Cd	In 114.8	Sn 118.7	Sb 121.8	Te 127.6	 126.9	Xe 131.3
55	56		72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	57-71	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	TI	Pb	Bi	Po	At	Rn
132.9	137.3		178.5	180.9	183.8	186.2	190.2	192.2	195.1	197.0	200.6	204.4	207.2	209.0	-	-	-
87	88	89-	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
Fr	Ra	89- 103	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	FI	Мс	Lv	Ts	Og
	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
								I						ı			
			57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
			138.9	140.1	140.9	144.2	-	150.4	152.0	157.3	158.9	162.5	164.9	167.3	168.9	173.0	175.0
			89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
			-	232.0	231.0	238.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Задача №1. Неизвестный фторид

1.1	1.2	1.3	Всего	Bec (%)
7	1	2	10	12

Плотность паров (кг/л) некого фторида в широком интервале температур выражается формулой:

$$\rho = 4.29 * 10^{-2} \times \frac{p}{T} + 1.23 * 10^{4} \times \frac{p}{T^{3}}$$

где p – давление (к Π а), а T – абсолютная температура (K).

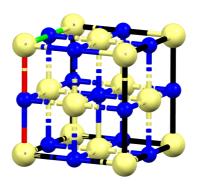
Известно, что один моль паров фторида при 75°C и 5атм занимает объем 1662мл.

- 1. Установите брутто-формулу этого фторида, если известно, что молекула фторида имеет октаэдрическую форму.
- 2. Предположите с помощью какой химической реакции можно получить этот фторид.
- 3. Изобразите структурную формулу фторида и предположите, где он может использоваться.

Задача №2. Кристаллические структуры

2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	Всего	Bec (%)
4	3	6	4	6	3	4	30	15

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, и покажите, как связан параметр ячейки a с радиусами катиона (r_+) и аниона (r_-) .

- **2**. Рассчитайте параметр ячейки NaCl, если плотность кристаллического NaCl равна $2.165 \, \text{г/cm}^3$.
- **3**. Радиус бромид-иона равен 1.82 Å. Рассчитайте радиус хлорид-иона и иона натрия, если плотность бромида натрия равна 3.226 г/см³.

Много совершенно непохожих друг на друга веществ часто имеют один тип кристаллической решетки. Так, например, вещества $\bf A$ и $\bf B$, 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 веществ $\bf A$ и $\bf B$.

	A	Б
a, Å	4.960	4.244
ρ , Γ/cm^3	13.61	5.38

4. Рассчитайте молярные массы веществ А и Б.

 ${f A}$ можно получить нагреванием металла в атмосфере метана. ${f B}$ — взаимодействием другого металла с одним из основных компонентов воздуха.

5. Определите формулы веществ **A** и **Б** и запишите уравнения реакций их получения.

Вещество $\bf A$ также можно получить взаимодействием с углем бинарного вещества $\bf B$, кристаллизующегося в структурном типе флюорита (фторида кальция). Побочным продуктом при этом является только газ легче воздуха.

6. Определите вещество В и запишите уравнение описанной реакции.

Вещество \mathbf{F} имеет красивый золотой блеск и высокую прочность, что позволяет использовать его в тонких ювелирных покрытиях и для покрытия режущих поверхностей. Один из способов — окисление поверхности металла, входящего в состав \mathbf{F} .

7. Какова толщина покрытия из вещества $\bf F$ на поверхности этого металла, если толщина слоя металла, подвергшегося окислению, равна 3 мкм? Плотность металла равна $4.506~\rm r/cm^3$. Считайте, что площадь поверхности при окислении не изменяется.

Задача №3. Термохимия

3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	Всего	Bec (%)
4	1	4	5	2	3	4	23	15

Реакция получения циклогексана путем гидрирования бензола на никелевом катализаторе является одним из важнейших процессов химической промышленности, а на ее долю приходится 11.4% мирового использования бензола. Реакция проходит в газовой фазе, поэтому одним из первых этапов данного гидрирования является перевод бензола из жидкой в газовую фазу.

Справочные данные:

	$C_6H_{6(r)}$	$C_6H_{12(\Gamma)}$	$H_{2(r)}$
$\Delta_{\rm f}$ H°, $\frac{\kappa \mathcal{J} \pi}{\text{моль}}$	82.98	-123.22	0
S°, <u>Дж</u> моль · К	269.4	298.4	130.7

Изменение энтальпии сгорания:
$$\Delta_c H^{\circ}\left(C_6 H_{6(\Gamma)}\right) = -3301.9 \frac{\kappa \text{Дж}}{\text{моль}}, \Delta_c H^{\circ}\left(C_6 H_{6(\varkappa)}\right) = -3268 \frac{\kappa \text{Дж}}{\text{моль}}$$

Необходимые формулы: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K$

- 1. Рассчитайте изменение энтальпии и внутренней энергии, работу и теплоту процесса испарения одного моль бензола при температуре 25°C.
- 2. Не проводя расчетов, определите знак (положительный/отрицательный) $\Delta_r S^\circ$ реакции гидрирования бензола. Объясните свой выбор.
- 3. Вычислите изменение энтальпии, энтропии, энергии Гиббса, а также значение константы равновесия реакции гидрирования бензола при 265°C.
- 4. При какой температуре выход реакции составит 70%? Примите, что реагенты поступают в реактор в соотношении $n(C_6H_6)$: $n(H_2)=1$: 10, а общее давление в реакторе равно 5 бар на протяжении всей реакции. При расчетах учитывайте, что $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ не зависят от температуры.
- 5. Как изменится (увеличиться/уменьшится/останется прежним) выход реакции гидрирования бензола, если ее проводить при:
 - а) давлении 1 бар, а не 5 бар?
 - b) температуре 340°С, а не 265°С?

Объясните свой ответ.

Водород в промышленности (например, для реакций гидрирования) иногда получают методом разложения метана до простых веществ. Константа равновесия данного процесса равна $1.3 \cdot 10^{-9}$ при 298К и 2.075 при 1000К.

6. Рассчитайте значение энтальпии образования газообразного метана, приняв, что $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ не зависят от температуры.

7. Вычислите выход реакции получения водорода из метана при температуре 1000К и давлении 0.01 бар.

Задача №4. Конформации органических молекул

4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	Всего	Bec (%)
2	4	2	2	4	14	13

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 ацикличных 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?

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



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

Экспериментально установлено, что заторможенная конформация стабильнее на 12 кДж моль^{-1} .

2. Определите какая доля (в %, с 4 значащими цифрами) этана будет находиться в заторможенной конформации при $25^{\circ}C$.

Для этой задачи будем считать, что заслоненный конформер дестабилизован 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.

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.

Изучение конформеров молекулы важно при предсказании продуктов той или иной реакции. Например, реакции Е2 протекают по анти-перипланарному механизму, иными словами, атом водорода и уходящая группа находятся в «анти» положении (угол между ними равен 180°).

5. Нарисуйте структуры А и В.

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 гиперконьюгация 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 гиперконьюгации равен примерно 4 кДж/моль, т.е. гиперконьюгация объясняет треть большей стабильности заторможенного конформера, а остальные 67% объясняются стерическим напряжением.

Задача №5. Синтез йомогина

Всего	Bec (%)
9	15

В активированных макрофагах (белых кровяных клетках, участниках иммунной системы) активен фермент синтазы монооксида азота (i-NOS), который, в некоторых случаях производит чрезмерно большое количество монооксида азота, что может приводить к нарушению гомеостаза и, в случае септического шока, к летальному исходу. Производное сесквитерпена, лактон йомогин (yomogin) способен

ингибировать i-NOS и тем самым является кандидатом для борьбы с эндотоксемией и воспалениями, связанными с чрезмерным выделением NO. **Йомогин** — это алкалоид, получаемый из медицинского растения *Artemisia princeps*. Лабораторный синтез **йомогина** начинается с образования енамина **A**. Образование енаминов — обратимый процесс, в ходе которого образуется енамин с наименее замещенной двойной связью.

Общая схема образования енаминов.

Синтез йомогина представлен ниже:

$$F \xrightarrow{1. \text{ MeSO}_2\text{CI, Py}} O \xrightarrow{\text{NH}} A \xrightarrow{1. \text{ ODEt}} O \xrightarrow{\text{NH}} B \xrightarrow{\text{K+ sBu}_3\text{BH'}} C \xrightarrow{\text{K-ce}, \text{ret}, \text{roud}} C \xrightarrow{\text{I. LDA}} E \xrightarrow{\text{I. MeSO}_2\text{CI, Py}} O \xrightarrow{\text{I. LDA}} E \xrightarrow{\text{I. MeSO}_2\text{CI, Py}} O \xrightarrow{\text{I. LDA}} D \xrightarrow{\text{TsOH}} D \xrightarrow{\text{TsOH}} D \xrightarrow{\text{TsOH}} O \xrightarrow{\text{TsOH}} O \xrightarrow{\text{NC}_1\text{cI}} O \xrightarrow{\text{NC}$$

Известно, что K-селектрид — источник гидрид-аниона (такой как $LiAlH_4$), который в силу крупных втор-бутильных групп в данном синтезе восстанавливает несопряженные карбонильные группы в степени окисления +2. С — продукт восстановления +20, который даже в отсутствии кислоты способен превращаться в +20. LDA — сильное ненуклеофильное основание. Ру — пиридин. DDQ — дихлородицианохинон — это мягкий окислитель. Известно, что в структуре йомогина есть фрагмент, напоминающий хиноновую структуру. TsOH — толуолсульфоновая кислота.

1. Расшифруйте синтез йомогина и нарисуйте структуры А-G и йомогина.

Коллегия составителей будет признательна если вы оставите обратную связь по задачам областного этапа на сайте opros.qazcho.kz