



Республиканская олимпиада по химии
Областной этап (2021-2022).
Официальный комплект заданий 11 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, smart-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 **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 www.daryn.kz и www.kazolymp.kz.

**Областной этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект заданий 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

1.1	1.2	Всего	Вес (%)
9	3	12	12

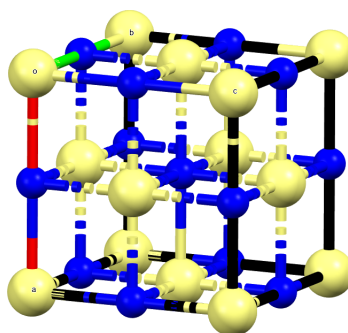
Массовая доля водорода в некоторой двухосновной кислоте равна 3.66%, а массовая доля кислорода – 58.54%.

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

Задача №2. Кристаллические структуры

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_-).

2. Рассчитайте параметр ячейки NaCl, если плотность кристаллического NaCl равна 2.165 г/см³.

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 **А** и **Б**, 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 **А**. Его можно получить нагреванием простого вещества – металла в атмосфере метана. Вещество **А** можно получить также взаимодействием с углем бинарного вещества **В**, кристаллизующегося в структурном типе флюорита (фторида кальция). Побочным продуктом при этом является только газ легче воздуха.

	А
$a, \text{Å}$	4.960
$\rho, \text{г/см}^3$	13.61

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

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

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 Å³ и $Z = 2$, а сам **Б** имеет плотность 5.38 г/см³.

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

Задача №3. Кинетика реакций разложения

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

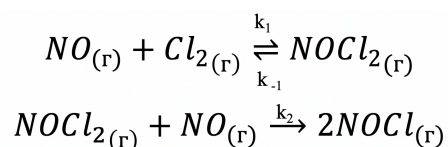
Для изучения кинетики разложения NOCl в газовой фазе в сосуд объемом 5 л при 200°C поместили 1 моль NOCl и измеряли среднюю молярную массу смеси в зависимости от времени. Через 31 секунду после начала реакции средняя молярная смеси составила 58.8 г/моль, а через 58 с – 55.6 г/моль.

1. Изобразите структурные формулы NOCl и NO.
2. Установите кинетический порядок и константу скорости данной реакции с указанием размерности (используйте М и с для выражения размерности при необходимости).

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

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

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 $[\text{Cl}_2]$.
5. При каком условии у данной реакции будет первый порядок по обоим реагентам? Запишите кинетическое уравнение для этого случая.

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 D₅₀ является временем, за которое погибает половина колонии.

Оказалось, что D₅₀ и D₉₀ 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?
7. Заполните пропуски в таблице с данными анализа.
8. Рассчитайте энергию активации процесса гибели *E.ChemOlympia* при хлорировании воды.

Задача №4. Конформации органических соединений

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?

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

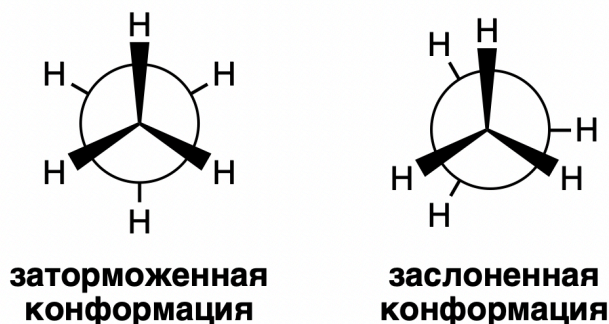


Рис 1. Проекция Ньюмана для связи C-C в этане

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

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

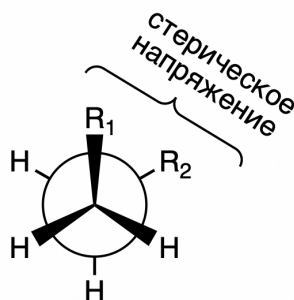
Для этой задачи будем считать, что заслоненный конформер дестабилизирован по отношению к заторможенному конформеру за счет некоего напряжения между двумя соседними атомами водорода. Таким образом, мы можем посчитать, что энергия дестабилизации двух атомов водорода (*примем*, что эта энергия не зависит 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.

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

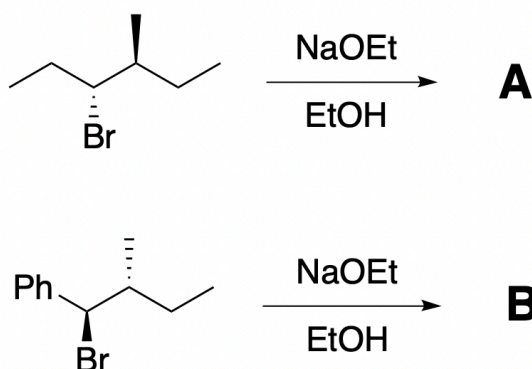


Конформация Гош

Если $R_1 = R_2 = CH_3$, 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.
6. Посчитайте относительные энергии конформеров бутана, нарисованных в п.4.
7. Нарисуйте самый стабильный конформер 2,3-диметилбутана.

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°).



8. 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

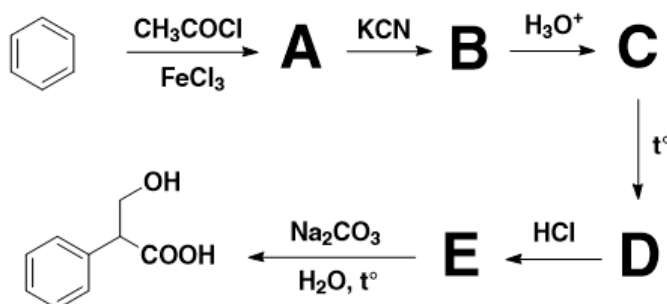
заключается в Кулоновском отталкивании электронных облаков двух атомов. Второе объяснение появилось с развитием квантовой химии: предполагалось, что гиперконъюгация в заторможенном конформере (между двумя коллинеарными связями С-Н) способствует его большей стабильности. Совместная работа китайских и 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

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

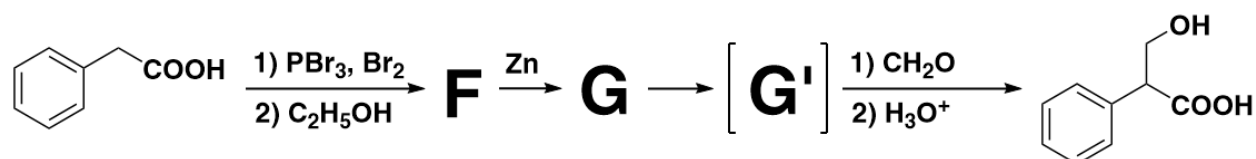
Троповая кислота – это рацемическая смесь 3-гидрокси-2-фенилпропановой кислоты, которая служит прекурсором физиологически активных тропановых алкалоидов – атропина и гиосциамина. Эти лекарственные препараты применяются при лечении отравлений нервнопаралитическими веществами и пестицидами, а также при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

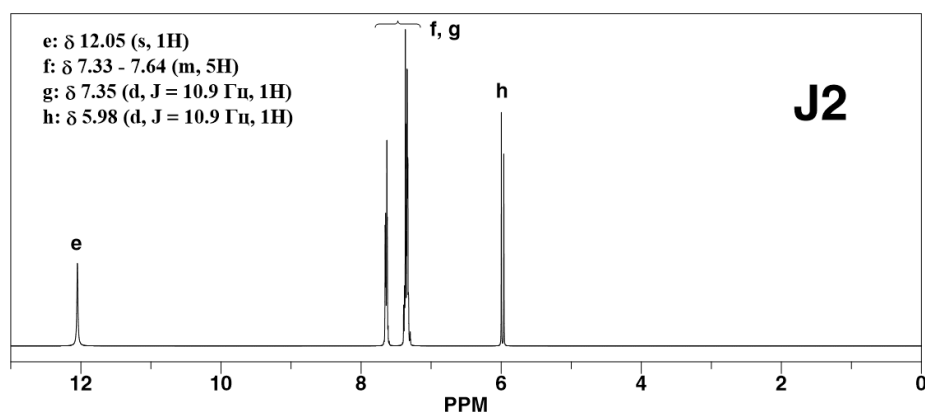
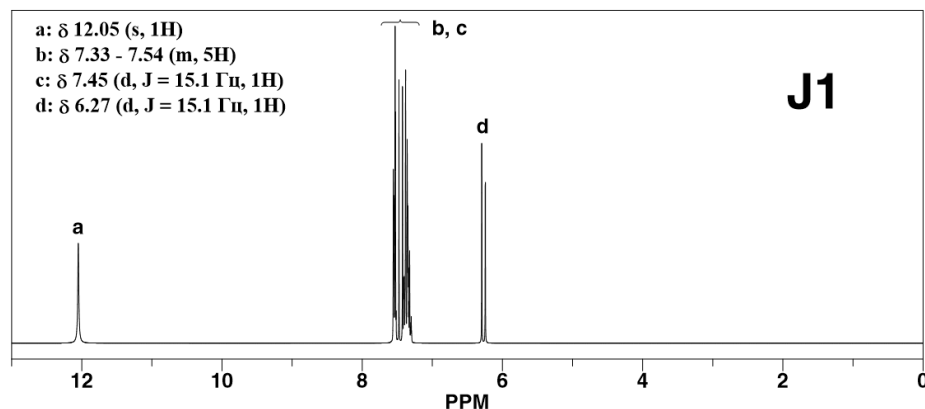
Альтернативно троповую кислоту можно синтезировать из фенилуксусной кислоты путем последовательных реакций Геля-Фольгарда-Зелинского с образованием F, окислительного присоединения, таутомеризации G в енолят Реформатского [G'], реакции Реформатского и снятия защитной группы.



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

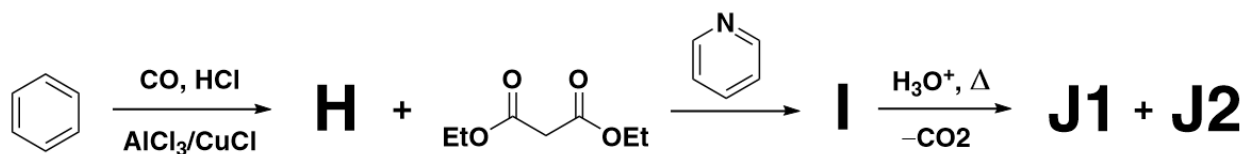
У вещества **D** есть два известных изомера **J1** и **J2**, смесь которых называется коричной кислотой. Коричная кислота обширно применяется в медицинской, парфюмерной и красительной промышленности.

3. Определите структуры **J1** и **J2**, соответствующие следующим ^1H -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.



4. Кратко поясните как вы распознали какой изомер соответствует **J1**, а какой **J2**.
5. Определите какой из изомеров **J1** или **J2** будет преобладать в природной коричной кислоте. Ответ обоснуйте.

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.

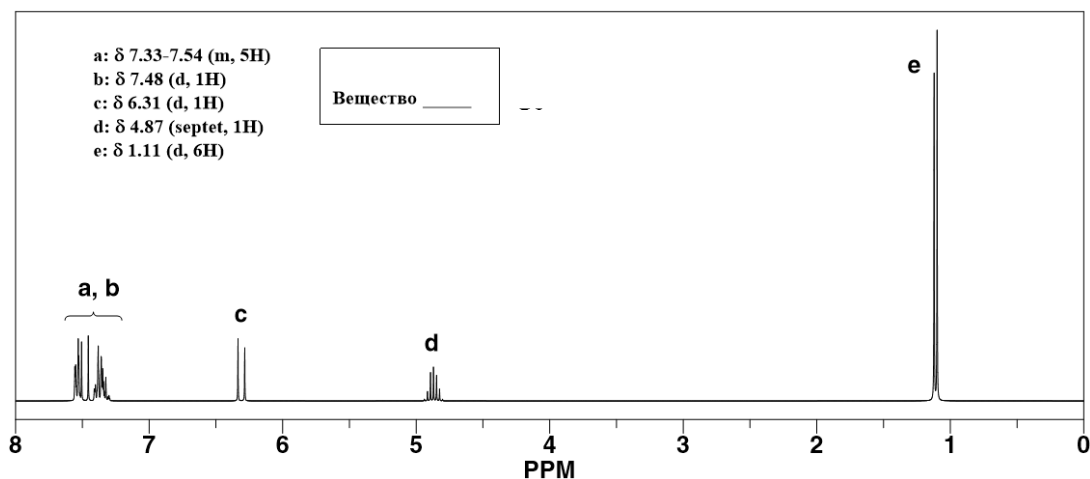
При нуклеофильной атаке енолят-иона на карбонильный углерод вещества **H** вначале образуется отрицательно заряженный интермедиат **[K]**. Затем **[K]** претерпевает внутримолекулярный перенос ацетильной группы образуя интермедиат **[L]**, который в дальнейшем преобразуется в **J1** и **J2**.

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

Вещество **J1** используется в парфюмерной промышленности для получения веществ **X**, **Y** и **Z** в результате реакций этерификации. Известно, что содержание углерода в веществах **X**, **Y** и **Z** составило 75.76, 75.76 и 74.98% соответственно. В структуре **Y** нет насыщенных вторичных атомов углерода.

7. Определите какому веществу **X**, **Y** или **Z** соответствует каждый из приведённых ниже ^1H -ЯМР спектров, нарисуйте структуру определённого вами вещества в отведённые для этого боксы, а также сопоставьте сигналы **a** – **p** с соответствующими атомами водорода в органических структурах.

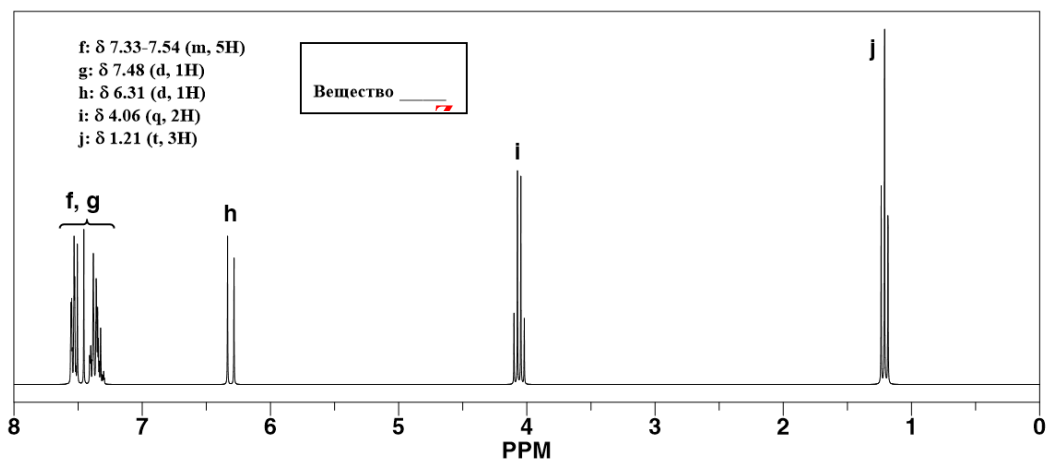
7-a.



Структура:

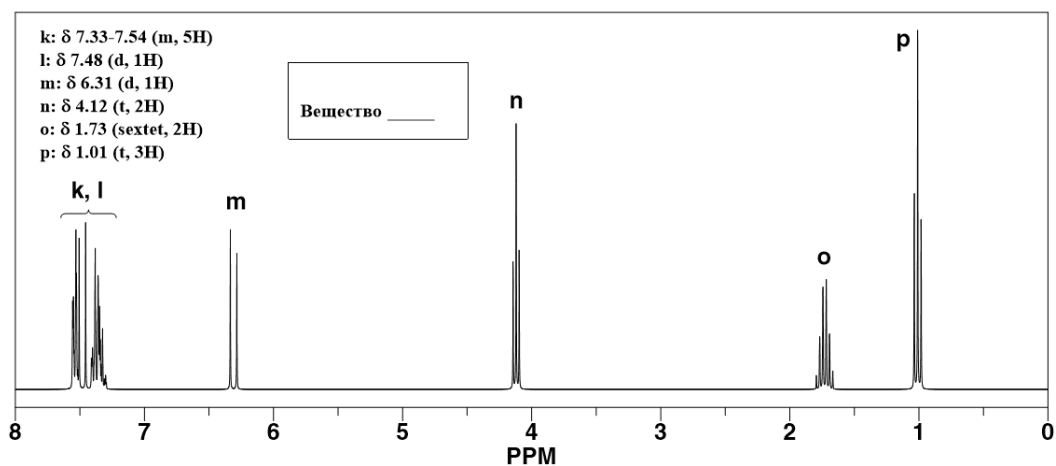
7-b.

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



Структура:

7-с.



Структура:

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