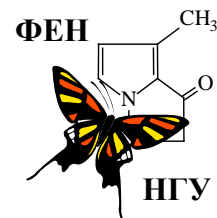




61-я Всесибирская открытая олимпиада школьников
отборочный этап 2022-2023 уч. года
Задания по химии
11 класс



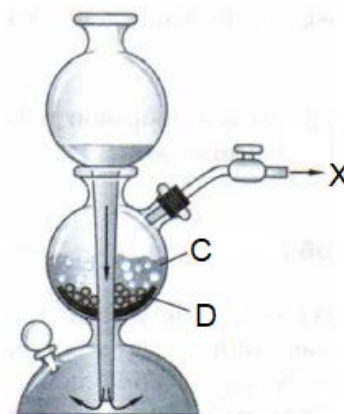
Вслед за Годом науки и технологий Президент РФ объявил 2022-2031 гг. Десятилетием науки и технологий. Задачей № 1 этого десятилетия является привлечение талантливой молодежи в сферу исследований и разработок. С 2022 по 2031 год в России будет идти работа по 18 различным инициативам и проектам. Инициатива "Наука побеждать" направлена на создание новых и совершенствование имеющихся механизмов выявления талантливой молодежи посредством проведения олимпиад, конкурсов и иных интеллектуальных соревнований. В рамках этой инициативы уже в этом году планируется привлечь к участию в таких состязаниях более 7 млн школьников.



Методическая комиссия ВООШ по химии надеется на то, что участие в нашей олимпиаде окажется для Вас важнейшим шагом на нелегком пути в настоящую науку и посвящает предлагаемый Вам комплект заданий Десятилетию науки и технологий.

Задание 1. «Рождяющий А».

Мировое потребление вещества **X** составляет около 75 млн тонн. Из них более 75 % производится каталитической водяной конверсией природного газа при температурах порядка 1000 °С [реакция 1], а почти все остальное – паровой конверсией угля [2]. Для увеличения выхода **X** после проведения реакций [1] и [2] полученный газ пропускают над оксидным катализатором (например, $\text{CuO}+\text{ZnO}+\text{Al}_2\text{O}_3$) при температуре 200-250 °С, проводя т.н. «реакцию водно-газового сдвига» [3]. Наиболее чистый **X** получают электролизом вещества **A** [4]. Такой **X** представляет собой газ 99,7–99,8 % чистоты, а в виде примеси он содержит только воздух. Для очистки этот газ пропускают через башню с активной медью при нагревании [5], а затем через трубу с хлоридом кальция [6] или пентаоксидом фосфора [7]. Такой **X** можно применять для большинства лабораторных целей, так как присутствие незначительного количества газа **B** редко служит помехой.



1. Напишите формулы веществ **X**, **A**, **B** и уравнения реакций [1] – [7]. Что представляет собой «активная медь»?

При помощи аппарата, представленного на рисунке, **X** обычно получают в лабораторных условиях посредством взаимодействия сложного вещества **C** с металлом **D** [8]. При этом из 13 г **D** можно получить до 4,88 л **X** (объем **X** измерен при 25 °С и 1 атм). Помимо этого, в результате реакции [8] образуется раствор вещества **E** с массовой долей металла в веществе 40,5 %.

2. Напишите формулы веществ **C** – **E** и уравнение реакции [8]. Назовите фамилию человека, который придумал аппарат, изображенный на рисунке. Чем этот аппарат так удобен не только для получения **X**, но и для получения некоторых других газов?

Газ **X** в основном проявляет свойства восстановителя, но при этом почти всегда реагирует только при нагревании. Вам представлен список реагентов: Al_2O_3 , CuO , I_2 , $\text{KMnO}_4(\text{водн})$, Fe_2O_3 , CO . Не все из представленных веществ могут реагировать с **X**, реагирует лишь часть из них с образованием веществ 1 – черный порошок [9], 2 – простое вещество [10], 3 – бесцветный газ [11], 4 – бесцветный газ [12]. Известно, что 1 является компонентом распространенного минерала, а плотности газов 3 и 4 измеренные при одинаковых условиях, отличаются в 8 раз (у 4 плотность больше).

3. Из представленных выше веществ выберите те, которые могут реагировать с газом **X**, напишите уравнения этих реакций [9] – [12] и формулы образующихся продуктов 1 – 4.

При нагревании **X** реагирует и со многими простыми веществами, в том числе выступая и в роли окислителя. Вам снова представляется список веществ: Li , S , Si , U , P , Hg . И снова не все из представленных веществ могут реагировать с **X**, однако можно получить соответствующие бинарные соединения 5 - 10 другими способами. Вещества 5, 6, 7 представляют собой бесцветные ядовитые газы, 5 можно получить по реакции [13], посредством взаимодействия вещества **C** со спёком песка с магнием [14], газ 6 причастен к почернению серебряных изделий на воздухе [15]. Чистый 7 не имеет запаха, однако запах технического 7 обычно описывают как запах тухлой рыбы или чеснока. Вещества 8, 9, 10 представляют собой твердые

порошки. **8** используют для синтеза весьма распространенного в органической химии восстановителя с массовой долей атомов самого легкого элемента в нем 10,53 %. **9** можно использовать для получения экстремально чистого **X** посредством реакции разложения, при этом из 2 моль вещества **9** можно получить до 3 моль **X**. Вещество **10** термически нестабильно и разлагается уже выше -125°C . Отметим, что среди бинарных соединений **5-10** есть две пары веществ с равными мольными долями (соотношениями) элементов.

4. Напишите формулы соединений **5-10** и отметьте среди них те, которые можно получить посредством взаимодействия простых веществ. Напишите уравнения реакций [13] – [15]. Приведите рациональные лабораторные способы получения соединений (уравнения реакций с условиями), которые нельзя получить взаимодействием простых веществ.

Задание 2. «Такой нужный X».

Прогнозируемый многими учеными рост производства металла **X** связан с созданием его сплавов с алюминием, все более активно использующимся в авиационной и космической технике. Легирование алюминия металлом **X** позволяет не только снизить массу, но и увеличить прочность, а также коррозионную стойкость материала. На самом деле это довольно удивительно, поскольку металл **X** является достаточно активным металлом. Он напрямую взаимодействует с молекулярным азотом [реакция 1], кислородом [2], водой [3]. Его химические свойства аналогичны как свойствам мягкого серебристого металла **Y**, находящегося в одной подгруппе с металлом **X** в соседних клетках, так и свойствам легкого ковкого металла **Z**, обладающего диагональным сходством с элементом **X**.

Исходным сырьем для получения металла **X** и его соединений обычно служит алюмосиликатный минерал сподумен (двойной метасиликат алюминия-металла **X**). По одной из технологических схем измельченный минерал прокаливают с избытком негашеной извести при 1200°C [4], а образующийся плав обрабатывают водой [5, 6]. Раствор образовавшегося в ходе реакции [6] вещества **W** отфильтровывают от малорастворимых соединений, образовавшихся в реакциях [4-6] и упаривают, получая кристаллы этого вещества. Вещество **W** используют для получения нужных солей металла **X**, в том числе его хлорида [7], из которого затем получают сам металл **X** [8].

Помимо легких сплавов, металл **X** и его соединения имеют множество разнообразных областей применения в человеческой деятельности. Вот список некоторых из них

А. Электроэнергетика. Портативные химические источники тока (батарейки) на основе металла **X** способны создавать напряжение до 3,6 В, что выше, чем у любых других батареек. Аккумуляторы такого типа используются в кардиостимуляторах, компьютерах и других портативных устройствах.

В. Термоядерная энергетика. Один из изотопов **X**, вступая в реакцию с тепловым нейтроном, может давать тритий по реакции ${}^2_1\text{X} + {}^1_0\text{n} = {}^3_1\text{H} + {}^4_2\text{He}$.

С. Пиротехника. Нитрат металла **X** применяется для окрашивания пламени в карминово-красный цвет.

1. Установите элемент **X** и вещество **W**, укажите, какие числа скрываются под вопросительными знаками в ядерной реакции.

2. Напишите уравнения реакций [1-7]. Предложите способ получения металла **X** из его хлорида (уравнение реакции [8] и условия ее проведения).

3. Какие металлы скрыты в условии задачи под буквами **Y** и **Z**? Будет ли различаться поведение этих металлов в реакциях с азотом, кислородом, водой? Напишите уравнения соответствующих шести реакций [9-14]. Если реакция не идет, обязательно укажите на это. В какой цвет окрашивают пламя соли металла **Y**?

Д. Органический синтез. Комплексная соль **V**, в которой есть катион металла **X** и комплекс алюминия (массовая доля алюминия в комплексном анионе 87,1 %), является сильным восстановителем и часто используется в органических реакциях. Так, например, соль **V** может восстановить полярные кратные связи до одиарных.

4. Установите состав соли **V**, подтвердите его расчетом. Назовите эту соль.

5. Изобразите структурную формулу вещества, образующегося после обработкой водой продукта взаимодействия соли **V** с ацетоном ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$).

Также в органическом синтезе часто используются **X**-органические соединения состава **RX** – крайне реакционноспособные соединения. Образуются такие соединения при взаимодействии металла **X** с алкилгалогенидами в безводных растворителях, например, в тетрагидрофуране. Даже в инертных растворителях и при низких температурах не получается долго сохранять растворы этих веществ, поэтому такие растворы используют сразу после получения.

Вещество **U**, полученное в результате реакции **X** с соответствующим *n*-алкилбромидом [15], содержит 75 масс. % **C**. При 0°C за 17 часов в растворе **U** в тетрагидрофуране остается только половина от его исходного

количества, а при 20 °С период «полураспада» U в том же растворе составляет всего 107 минут.

6. Установите состав вещества U , назовите это вещество и изобразите его структурную формулу. Напишите уравнение реакции [15]. Оцените, за какое время разложится половина этого вещества в его растворе в тетрагидрофуране при температуре 40 °С.

Е. Медицина. Малорастворимый карбонат металла X является одним из наиболее широко используемых препаратов, помогающих при различных типах аффективных расстройств психики. Утверждается, что терапевтическое действие ионов X основано на конкуренции как с ионами металла Y , так и металла Z .

7. Как может малорастворимый карбонат быть достаточно биодоступным для человека? Какие превращения [16] в теле человека могут увеличить его растворимость?

Соли металла X сравнительно токсичны, поэтому пациенты регулярно сдают анализы на содержание катионов металла X в плазме крови. При сильном отклонении концентрации, как в большую, так и в меньшую сторону необходима корректировка дозировки.

Допустим, некоторый пациент принимает по 600 мг карбоната металла X 2 раза в сутки на протяжении длительного промежутка времени. Через 12 часов после приема препарата (в момент, когда пациент должен принимать следующую дозу) в его плазме крови измерили концентрацию ионов металла X : $C(t)=0,70$ ммоль/л. В таком приближении, что всасывание препарата в кровь происходит намного быстрее, чем его выведение, количество ионов металла X в плазме крови подчиняется следующему уравнению:

$$n(t) = (n_0 + \Delta n) * 2^{\left(-t/\tau_{1/2}\right)},$$

где $n(t)$ – количество ионов в плазме крови спустя время t после приема препарата, n_0 – количество до приема препарата, Δn – количество ионов металла, всосавшихся в кровь в результате очередного приема. Можно считать, что длительный прием препарата приводит к тому, что n_0 непосредственно перед приемом препарата является постоянной величиной.

8. Попробуйте оценить биодоступность препарата (долю принимаемого препарата, попадающего в плазму крови), с учетом того, что период его полувыведения $\tau_{1/2}$ составляет около 24 часов. Объем плазмы крови 5 л.

Е. Производство напитков. Этот пункт тесно связан с предыдущим (про медицинское применение соединений элемента X). Например, в 1929 году в США была начата продажа напитка 7UP, содержащего в составе цитрат металла X (его формула $X_3C_6H_5O_7$), к концу 1940-х годов эта рецептура была изменена. Точный состав напитка неизвестен, но, по некоторым оценкам, содержание этого цитрата в напитке было не менее 100 мг/л.

9. Допустим, что биодоступность цитрата металла X сравнима с его карбонатом. Вычислите, сколько бутылок напитка 7UP объемом 355 мл необходимо было употреблять в день человеку, чтобы добиться терапевтического эффекта, аналогичного употреблению 1200 мг карбоната металла X в день?

Задание 3. «Повелитель времени»

«Doctor Who? Doctor Who? Doctor Who?»
«Доктор Кто», телесериал BBC.



«Доктор Кто» – самый продолжительный научно-фантастический сериал в мире. Сериал взял свое начало практически 60 лет назад, в 1963 году, а его новые серии выпускаются и по сей день. Доктор – эксцентричный повелитель времени, который сражается с несправедливостью, путешествуя на своей старой машине времени под названием ТАРДИС, часто в сопровождении спутников.

Сегодняшнее путешествие приведет Доктора в гости ко многим знаменитым ученым – основоположникам химической кинетики и катализа, а его спутником выступите Вы, дорогой участник Всесибирской олимпиады.

Первое совместное путешествие привело Вас в 1850 год в гости к Людвигу Вильгельми, который только что опубликовал свою работу «Закон действия кислот на тростниковый сахар», где показал, что скорость гидролиза (реакции с водой) сахарозы прямо пропорциональна молярной концентрации сахара и зависит от кислотности среды (концентрации кислоты в растворе).

1. Напишите формулу и уравнение реакции гидролиза сахарозы (массовая доля углерода в ней 42,11 %, а мольная – 26,67 %) [реакция 1]. Укажите тривиальные названия образующихся при этом продуктов. Попробуйте дать словесное определение скорости химической реакции, которая определяется следующим выражением:

$$v(\text{средняя}) = -\Delta C(\text{реагент})/(\text{стех.коэф.} * \Delta t), \text{ где } \Delta C(\text{реагент}) = C(\text{реагент}) - C_0(\text{реагент}).$$

$C(\text{реагент})$ – концентрация реагента в момент времени t , $C_0(\text{реагент})$ – начальная концентрация реагента.

Запишите другое уравнение ($v(\text{мгновенная}) = ?$), определяющее скорость реакции гидролиза сахарозы в момент времени, когда ее концентрация равна $C(\text{реагент})$. Как называется закон, описывающий это уравнение? В чем заключается различие между понятиями «средняя» и «мгновенная» скорость?

Далее ТАРДИС перенесла Вас с Доктором в 1884 год к знаменитому ученому Якобу Хендрику Вант-Гоффу, который предложил конкретный коэффициент пропорциональности между скоростью реакции и молярными концентрациями реагирующих веществ – константу скорости реакции. Также Вант-Гофф предложил простое эмпирическое правило, учитывающее влияние температуры на константу скорости реакции (теперь оно известно как правило Вант-Гоффа): «При изменении температуры на 10 градусов константа скорости гомогенной реакции может изменяться в 2-4 раза (коэффициент γ) в зависимости от природы реагирующих веществ и выбранного интервала температур».

Для проведения дальнейших опытов необходимо приготовить 20 % по массе ($\rho = 1,08$ г/мл) раствор сахарозы и раствор соляной кислоты с концентрацией 4 моль/л ($\rho = 1,07$ г/мл).

2. В каком соотношении (массовом для сахарозы и объемном для соляной кислоты) необходимо смешать твердую сахарозу с водой и концентрированную соляную кислоту ($\omega(\text{HCl}) = 36,5 \%$, $\rho = 1,18$ г/мл) с водой для получения таких растворов?

При проведении реакции гидролиза сахарозы при 27°C в течение 19 минут выход продуктов оказался равен 21,0 %, а при 38°C (остальные параметры одинаковы) за 6 минут проведения реакции выход продуктов составил 16,5 %.

3. Используя формулы из п. 1, оцените значения констант скорости реакции гидролиза сахарозы при двух указанных температурах. Для оценки примените приближение, позволяющее считать, что скорость реакции в момент определения выхода примерно равна средней скорости на участке от начала реакции до этого момента.

4. Оцените температурный коэффициент γ реакции гидролиза сахарозы. Является ли функция $k(T)$ линейной? Как Вы думаете, от каких величин, помимо температуры, зависят рассчитанные Вами константы скорости этой реакции?

5. Оцените молярные концентрации соляной кислоты и сахарозы в указанные моменты времени для обоих опытов, если исходные растворы были смешаны в объемном соотношении 1 : 1.

Помимо своего правила, Вант-Гофф предложил классификацию *простых реакций* на моно-, би- и тримолекулярные, в зависимости от числа молекул, при взаимодействии которых происходит превращение.

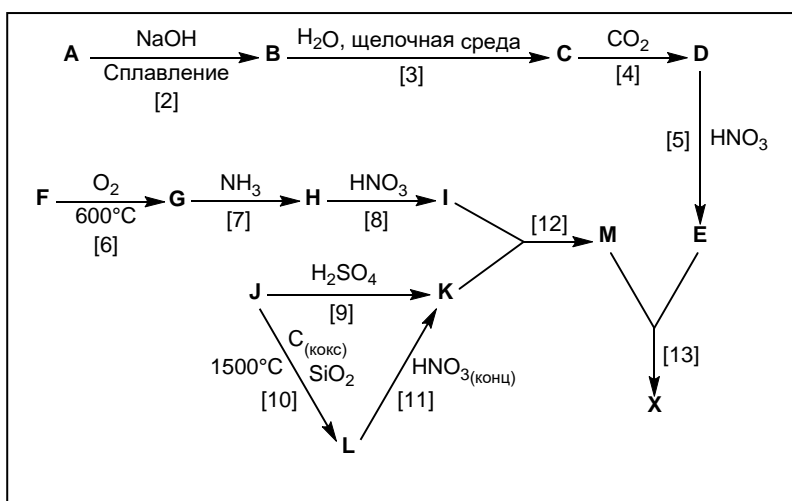
6. Предложите определение *сложной реакции*, если простая реакция представляет собой одностадийное превращение. Приведите по одному примеру простых реакций для каждого из предложенных Вант-Гоффом типов реакций. Как Вы думаете, почему не бывает тетра- и других полимолекулярных реакций? Является ли реакция гидролиза сахарозы простой?

7. Как Вы думаете, является ли реакция гидролиза сахарозы каталитической, или нет? Ответ обоснуйте. Попробуйте дать определение явлению *катализа*. Можно ли увеличить равновесный выход целевого продукта, добавив в систему катализатор?

В своем последнем на сегодня путешествии Вы посетили современную лабораторию в федеральном университете Висозы (Бразилия). В 2013 году большая работа в этой лаборатории была посвящена исследованию эффективности различных гетерополисоединений в качестве катализаторов окисления серосодержащих соединений пероксидом водорода. Справа представлена схема получения вещества **X** (синтезирован Оно по реакции [13], 1983 г.), являющегося одним из самых эффективных катализаторов. Исходные вещества являются основными компонентами природных минералов глинозема (бинарное **A**, массовая доля кислорода в котором составляет 47,06 %), молибдена (бинарное **F**) и фосфорита (**J**).

Если в реакцию [6] вступает 10 г вещества **F**, то в качестве одного из продуктов реакции образуется бесцветный газ объемом 2,8 л и плотностью 2,86 г/л (н. у.). В веществе **H** соотношение атомов азота и атомов кислорода равно 1 : 4, а металл находится в высшей степени окисления. При продолжительном выдерживании в вакууме над H_2SO_4 вещество **I** теряет 10 % своей массы. **M** и **E** реагируют в соотношении 1 : 1 с образованием вещества **X**, массовая доля фосфора в котором равна 1,676 %.

8. Напишите формулы веществ **A** – **X** и уравнения реакций [2] – [13].



Задание 4. «Благовония».

«Там, где начинаются благовония, заканчивается обыденность и начинается красота».

Аристотель

Ароматерапия – это разновидность альтернативной медицины, в которой используются эфирные масла различных растений. Они представляют собой летучие маслоподобные жидкости с характерным запахом или вкусом. В данной задаче мы не будем касаться медицинских или этических аспектов применения эфирных масел, а всё внимание сконцентрируем на их составе. Химические соединения, которые накапливаются в разных частях растений, извлекаются из них в виде эфирных масел различными способами (экстракция, прессование, анфлераж и т.д.). По химическому составу компоненты эфирных масел могут относиться к разным классам органических соединений (спирты, терпены, сложные и простые эфиры и др.). Содержание эфирных масел в различных растениях может составлять от сотых долей до нескольких процентов. Вашему вниманию представлен кроссворд, в котором зашифрованы тривиальные названия некоторых компонентов эфирных масел: *анетол, бензилацетат, карвон, куминаль, лимонен, ментол, ментон, метилсалицилат, метилтуйат, мирцен, циннамаль, эвгенол*.



По горизонтали:

1: 4-Изопропилбензальдегид; содержится в эфирных маслах тмина, кассии, эвкалипта. Приятный запах позволяет использовать его как в парфюмерии, так и в других косметических продуктах.

5: 4-(проп-2-ен-1-ил)-2-метоксифенол; является главным компонентом эфирных масел гвоздики (до 85%), колюрии (70-80%) и применяется для составления парфюмерных композиций.

7: 2-Изопропил-5-метилциклогексан-1-ол; выделяют из эфирного масла мяты или получают синтетически. Он является одним из компонентов препарата «Валидол». Соединение представляет собой прозрачное кристаллическое вещество, которое стимулирует холодовые терморцепторы кожи и слизистых оболочек.

8: Бензилэтаноат или бензиловый эфир уксусной кислоты; содержится в масле жасмина (5-25%). Обладает приятным сладким ароматом и используется для придания аромата жасмина или яблока различным косметическим средствам и средствам личной гигиены, таким как лосьоны, кремы для волос.

9: (*транс*)-3-Фенилпропеналь или коричный альдегид; выделен из эфирного масла корицы. Применяется как компонент пищевых эссенций, отдушек для мыла и используется как фунгицид.

11: 1-Метил-4-(проп-1-ен-2-ил)циклогекс-1-ен; может существовать в виде двух энантиомеров (пространственные или стереоизомеры). (*R*)-энантиомер обладает запахом цитрусовых и содержится в кожуре лимона, апельсина и других цитрусовых. (*S*)-энантиомер имеет запах хвои.

12: 7-Метил-3-метиленокта-1,6-диен; приятно пахнущая маслянистая жидкость, используется в синтезе душистых веществ (мирценаля, линалоола, гераниола).

По вертикали:

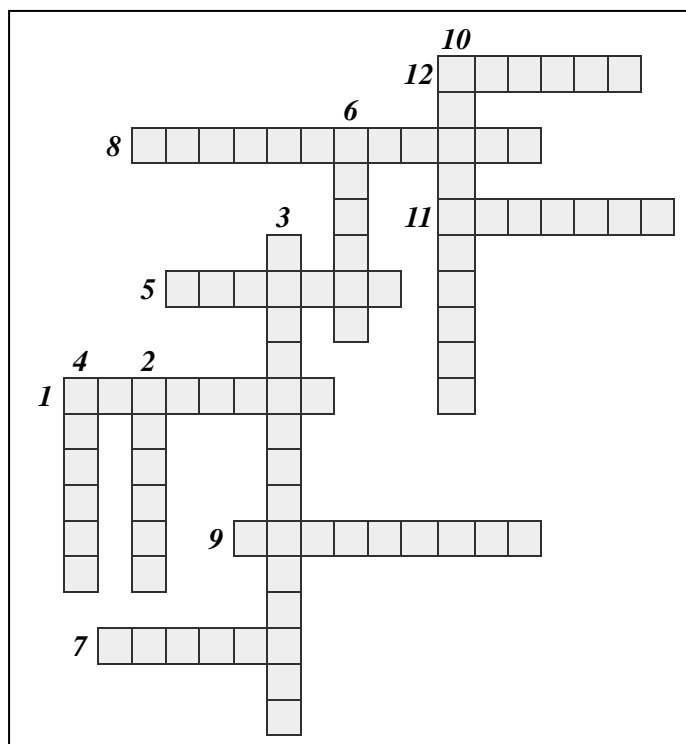
2: 2-Изопропил-5-метилциклогексан-1-он; бесцветная вязкая жидкость с запахом мяты и горьким вкусом. Используется в синтезе ментола.

3: Метилловый эфир 2-гидроксibenзойной кислоты; является основным компонентом масла, которое получают из листьев гаультерии. В индийских племенах отвар из листьев гаультерии пили как обезболивающее средство.

4: 2-Метил-5-(проп-1-ен-2-ил)циклогекс-2-ен-1-он; содержится в укропном масле (до 40%). Существует в виде двух стереоизомеров, из которых (*S*)-изомер определяют запах семян тмина и укропа, а (*R*)-энантиомер пахнет колосистой мятой.

6: (*транс*)-1-Метокси-4-(проп-1-ен-1-ил)бензол; содержится в масле фенхеля (50-90%), обладает сладким вкусом и запахом аниса.

10: Метилловый эфир 5,5-диметил-1,3,6-циклогептатриен-1-карбоновой кислоты; обладает древесным ароматом, содержится в эфирном масле дерева туя.



1. Разгадайте кроссворд, представив ответ в виде соответствия: № соединения – тривиальное название.
2. По номенклатурным названиям веществ **1-12**, приведенных в описаниях к кроссворду, изобразите их структурные формулы в виде: № соединения – структурная формула.
3. Вещества **1-12** содержат разные функциональные группы. Приведите структурные формулы органических продуктов **A-S**, образующихся в реакциях, описанных в таблице.

Субстрат (исх. вещ-во)	Реагенты, условия	Продукт	Субстрат (исх. вещ-во)	Реагенты, условия	Продукт
1	Избыток водного раствора перманганата калия, подкисленного серной кислотой	A	5	H ₂ (изб.), Pd, 25 °C, 1 атм	K
9		B	6	H ₂ (изб.), Pd, 25 °C, 1 атм	L
11		C	12	H ₂ (изб.), Pd, 25 °C, 1 атм	M
3	1. LiAlH ₄ , 2. HCl, H ₂ O	D + E	2	Zn (амальгама), HCl	N
9	Br ₂ (1 экв.)	F	1	CH ₃ MgI	O
11	Br ₂ (изб.)	G	2	CH ₃ MgI	P
3	NaOH, H ₂ O, нагревание	H + E	5	CH ₃ MgI	R + S
8	NaOH, H ₂ O, нагревание	I + J			

4. Приведите уравнение описанной в таблице реакции получения вещества **C**, расставьте коэффициенты.
5. В описании к кроссворду для некоторых соединений было указано на существование пространственных изомеров. Используя клиновидные проекции, изобразите пространственные формулы следующих веществ.
 - 5.1. Соединения **2** (его полное название - (2*S*, 5*R*)-2-изопропил-5-метилциклогексан-1-он).
 - 5.2. Двух стереоизомеров для вещества **4** с указанием *S*- и *R*-энантиомеров.
 - 5.3. Для соединения **7** (без обозначения конфигурации хиральных центров) возможно существование 8 стереоизомеров. Приведите пространственную формулу для одного из них: (1*S*, 2*S*, 5*R*)-2-изопропил-5-метилциклогексан-1-ола.
 - 5.4. Двух стереоизомеров для вещества **11** с указанием *S*- и *R*-энантиомеров.

Примечание: для изображения структурных формул в пространстве используют клиновидные проекции. Их использование показано ниже на примере энантиомеров бутанола-2. Три атома углерода лежат в плоскости листа. Прерывистое обозначение связи используется для отображения атома водорода, который находится за плоскостью листа. Сплошное обозначение связи используется для отображения спиртовой группы, которая находится перед плоскостью листа.

