

## Пояснительная записка

Региональный этап Олимпиады по химии проводится в 2 тура. Для трех возрастных параллелей: 9-х, 10-х и 11-х классов подготовлен отдельный комплект заданий теоретического и практического туров. В задание теоретического тура входит 6 задач из различных разделов химии для каждой возрастной параллели участников. Проверке подлежат все 6 задач, при подсчете рейтинга участников в суммарном балле за теоретический тур учитываются баллы только ПЯТИ задач. Баллы за задачу с минимальным числом баллов не суммируются.

Задание экспериментального тура содержит теоретические вопросы и методику экспериментальной работы.

Длительность каждого тура составляет 5 (пять) астрономических часов.

Распределение тематики задач по классам представлено в таблице:

Задача Класс	1	2	3	4	5	6
<b>9</b>	Неорганическая химия				Физическая химия	
<b>10</b>	Неорганическая химия			Орг. химия	Физическая химия	
<b>11</b>	Неорг. химия		Органическая химия		Физическая химия	

### Одиннадцатый класс

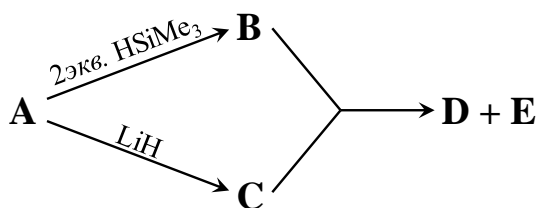
В зачет идут только ПЯТЬ задач из шести. Задача с минимальным числом баллов не учитывается при подсчете суммы баллов за теоретический тур.

#### Задача 11-1

Элементы **X**, **Y** и **Z** относятся к одной группе таблицы Менделеева. Самый легкий из них **X** имеет несколько аллотропных модификаций, плавится при очень высокой температуре, в кристаллическом виде почти ни с чем не реагирует, в аморфном виде реагирует с азотной кислотой при нагревании. Элемент **Z** проявляет металлические свойства, простое вещество имеет низкую температуру плавления. Молярные массы **X** и **Z** отличаются почти в 19 раз, а **Y** и **Z** примерно в 3 раза.

#### **Вопросы:**

- 1) Определите **X**, **Y** и **Z**.
- 2) Напишите уравнения реакций **X** с концентрированной азотной кислотой, а **Y** и **Z** с разбавленной.
- 3) В чем отличие поведения нитрата металла **Z** в высшей степени окисления от нитрата **Y**? В качестве иллюстрации приведите пример, химической реакции, которая могла бы протекать только для нитрата **Z**.
- 4) Какие свойства проявляет гидратированный оксид **Y** в высшей степени окисления в водном растворе в отличие от аналогичных соединений **X** и **Z**? Запишите уравнения реакций гидратированного оксида **Y**, иллюстрирующие это свойство.
- 5) Известно, что **X** и **Y** образуют гидриды сходного строения. Гидрид **Y** (**D**) получают из хлорида **A** в соответствии со следующей схемой:



Все вещества **A** – **E** содержат атомы **Y**, массовая доля **Y** в **E** равна 60.55%.

Запишите уравнения реакций, подробно опишите какие условия необходимо соблюдать при проведении этих реакций, выбор условий обоснуйте.

Изобразите строение **D**.

### Задача 11-2

Вещество **A** рассматривается в качестве потенциального материала анода. Однако из-за невысокой проводимости важна большая поверхность материала. Для получения **A** в качестве предшественников используются вещества **B** и **C**, которые при разложении в атмосфере азота дают **A**, наследующее структуру наночастиц исходных веществ (см. рис.), потеря массы составляет 29.27 % и 19.38 %, соответственно (*р-ция 1 и 2*).



Металл **X** растворяется в разбавленной азотной кислоте (*р-ция 3*), упаривание полученного раствора приводит к образованию красно-коричневого кристаллического вещества **D**. Выдерживание которого в эксикаторе над  $P_2O_5$  в течение недели ведет к потере массы 12.38% (вещество **E**). При медленном нагревании **E** можно получить **F**, потеря массы при этом составляет 28.26 %.

Наночастицы **B** получают по следующей методике: 1.45 г **D**, 0.37 г фторида аммония  $NH_4F$  и 1.5 г мочевины  $CO(NH_2)_2$  растворяют в 50 мл воды при перемешивании, затем раствор и подложку из никелевой пены помещают в стальной автоклав и нагревают 24 часа при 95 °С, далее автоклав охлаждают, подложку, покрытую розовыми нано-агломератами **B**, промывают дистиллированной водой и сушат при 60 °С.

При добавлении 16.5 мл 0.2 М раствора NaOH к 110 мл 0.025 М горячего раствора **D** выпадает сине-зеленый осадок **G** (*р-ция 4*), при добавлении небольшого избытка щелочи цвет осадка меняется на розовый (вещество **C**) (*р-ция 5*). Если **G** отфильтровать, промыть водой, спиртом и высушить при

60 °С, то при нагревании на воздухе выше 200 °С потеря массы составит 30.47% (р-ция б).

1. Определите вещества **X**, **A** – **G**. Состав веществ подтвердите расчетом.
2. Запишите уравнения реакций **1** – **6**.
3. Можно ли получить **A** при разложении **F** или **G**? Ответ обоснуйте. Запишите реакции разложения **F** и **G** в атмосфере азота.
4. Вещества **B**, **C** и **G** имеют слоистую структуру (подобно графиту). Расстояние между слоями **B**, **C** и **G** составляет 5.06 Å, 4.65 Å и 6.96 Å, соответственно. Соединения **H** и **G** относятся к одному классу и имеют сходную стехиометрию, однако расстояние между слоями для **H** равно 9.40 Å. Выскажите обоснованное предположение о составе **H**. Предложите метод синтеза **H**, запишите уравнение реакции, укажите условия её проведения.

### Задача 11-3

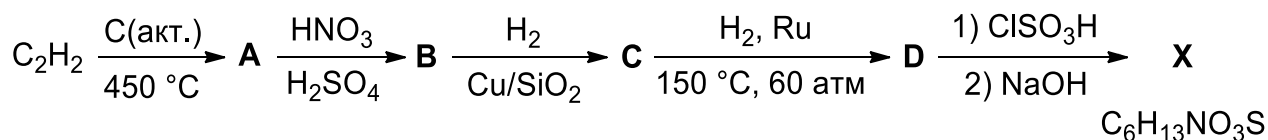
#### Сладкий яд

*О вкусах не спорят*

Вы когда-нибудь задумывались, какое вещество самое сладкое? Для многих людей понятие сладости обычно ассоциируется с сахаром или, точнее, с сахарозой, которая является углеводом и обеспечивает организм энергией. Однако иногда вместо сахара в пищевых продуктах, напитках и лекарственных препаратах используют натуральные и синтетические вещества иного химического строения, которые также обладают сладким вкусом, зачастую более сладким, чем сахар. Использование таких веществ (подсластителей) позволяет уменьшить калорийность продуктов, а также актуально для больных сахарным диабетом. Сладость подсластителей обычно оценивают относительно 2%-го раствора сахарозы. Например, сладость вещества равна  $x$ , если при уменьшении процентной концентрации его 2%-го раствора в  $x$  раз получается раствор, настолько же сладкий, как и 2%-й раствор сахарозы.

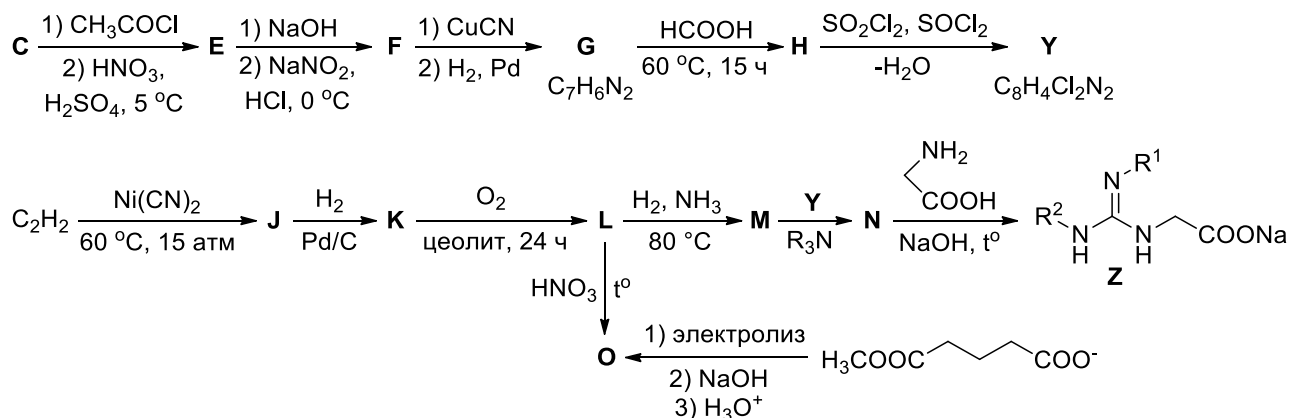
*ВсОШ по химии, региональный этап  
2018–2019 учебный год  
Задания экспериментального тура*

Не так давно одними из самых сладких веществ считались сахарин, аспартам и цикламат. Последний представляет собой натриевую соль вещества **X**, схема синтеза которого приведена ниже. Цикламат зарегистрирован как пищевая добавка E952, а его сладость превосходит сахарозу в 30 раз.



1. Приведите структурные формулы соединений **A – D** и **X**.

На сегодняшний день учёные обнаружили, что производные гуанидинуксусной кислоты демонстрируют гораздо более высокую сладость. Однако они являются токсичными и могут создавать дополнительный горький привкус, поэтому используются только для изучения рецептора сладкого вкуса, а не в пищевой промышленности. Ниже приведён синтез одного из гуанидиновых подсластителей **Z**, сладость которого в 170000 раз больше, чем у сахарозы.



2. Приведите структурные формулы соединений **E – O**, **Y** и **Z** (в структуре **Z** должны быть указаны заместители  $\text{R}^1$  и  $\text{R}^2$ ). Дополнительно известно, что вещество **L** содержит 12.68% кислорода по массе, а промышленный способ получения **J** из ацетиленов разработан выдающимся немецким химиком В. Реппе.

3. Почему на первой стадии синтеза **Y** необходимо использовать хлорангидрид уксусной кислоты? Что произойдет, если эту стадию пропустить, и сразу подействовать смесью азотной и серной кислот на соединение **C**?

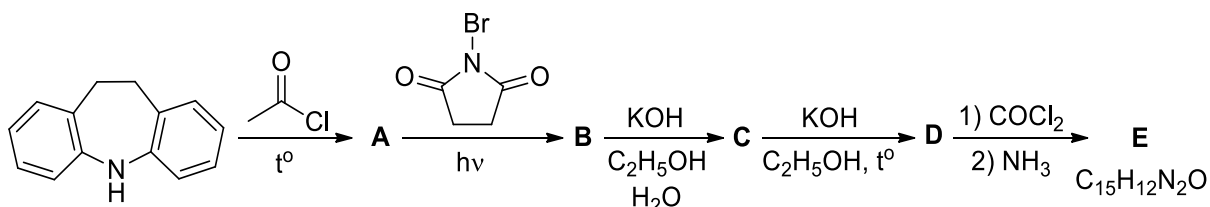
4. Какое количество (г) натриевой соли **X** необходимо взять, чтобы заменить одну чайную ложку сахара (5 г) в чашке чая (250 мл)? На сколько чашек чая могло бы хватить чайной ложки подсластителя **Z**, не будь он таким токсичным?

5. Как Вы считаете, какое свойство характерно для вещества **J** – ароматичность, антиароматичность или неароматичность? Ответ аргументируйте.

### Задача 11-4

#### Лекарства против эпилепсии

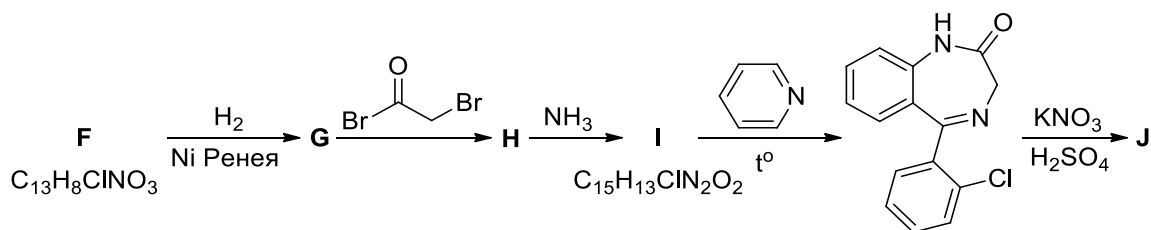
Эпилепсия – это хроническое заболевание, проявляющееся в предрасположенности человека к внезапным судорожным (эпилептическим) приступам. Причиной таких приступов является избыточное возбуждение нейронов головного мозга. Для лечения эпилепсии применяют противосудорожные препараты (антиконвульсанты), которые снижают частоту и длительность эпилептических приступов, а иногда и позволяют полностью их предотвратить. В настоящее время известно большое количество антиконвульсантов с разной химической структурой и механизмом терапевтического действия. Например, препарат карбамазепин блокирует активацию потенциалзависимых натриевых и кальциевых каналов, ограничивая тем самым распространение электрического импульса по нейронам. Карбамазепин (**E**) получают из дигидродибензазепина согласно схеме, приведённой ниже:



1. Приведите структурные формулы соединений **A** – **E**, если соединение **C** содержит по массе 81.68% углерода и 5.57% водорода.

Другим примером противозэпилептического препарата является клоназепам, который взаимодействует с ГАМК-А-рецепторным комплексом, по-

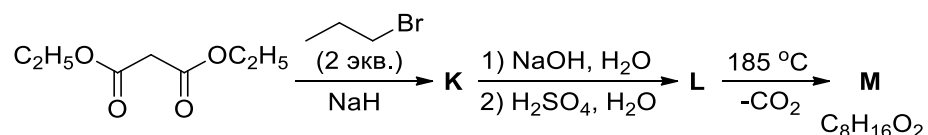
вышая его чувствительность к тормозному нейромедиатору  $\gamma$ -аминомасляной кислоте (ГАМК). Клоназепам (**Ж**) можно синтезировать по следующей схеме:



2. Приведите структурные формулы соединений **F** – **Ж**, если известно, что в структуре **Ж** присутствует одна нитрогруппа, а в соединении **F** все атомы водорода связаны с атомами углерода ароматических циклов.

3. Предложите одностадийный способ получения бромангида бромуксусной кислоты (реагента на второй стадии синтеза клоназепама) из уксусной кислоты.

Наиболее распространённым антиконвульсантом является вальпроевая кислота, механизм действия которой до сих пор до конца не установлен. Предполагается, что она одновременно блокирует потенциалзависимые натриевые каналы (аналогично карбамазепину) и повышает концентрацию ГАМК в головном мозге. Синтез вальпроевой кислоты (**М**) можно осуществить из диэтилового эфира малоновой кислоты по следующей схеме:



4. Приведите структурные формулы соединений **К** – **М**.

### Задача 11-5

#### Равновесие крекинга

При крекинге газообразного при н. у. насыщенного углеводорода **X** с целью получения другого газа **Y** образуется также нежелательная в этом процессе смесь изомеров **Z<sub>1</sub>** и **Z<sub>2</sub>** (иногда её называют МАРД по названиям её составляющих). Такую смесь можно также получить при растворении бинарного веще-

ства **A**, содержащего в своём составе магний, в соляной кислоте. Из 1.00 г **A** можно получить 267 мл смеси (при н. у.).

В присутствии различных катализаторов (например, активированного угля или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) также наблюдается равновесие в смеси **Z**<sub>1</sub> и **Z**<sub>2</sub>. Выделили два состава смеси при 5 °С и 270 °С. Ниже представлены массы осадков, образующихся при пропускании 100 мл (объём при н. у.) каждой из этих смесей через избыток  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ :

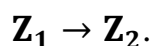
Смесь, выделенная при температуре	5 °С	270 °С
Масса осадка, г	0.5978	0.5376

Непрореагировавший газ оказался газом **Z**<sub>2</sub>.

1. Изобразите структурные формулы веществ **X**, **Y**, **Z**<sub>1</sub> и **Z**<sub>2</sub> (все они изо-логичны, т. е. содержат одинаковое число атомов углерода). Напишите формулу вещества **A**. Ответ обоснуйте.

2. Рассчитайте константы равновесия в смеси  $\text{MARD}$  при 5 °С и 270 °С.

3. Не производя расчётов, укажите и обоснуйте знаки  $\Delta_r H^\circ$  и  $\Delta_r S^\circ$  для прямой реакции



4. Качественно изобразите график зависимости константы равновесия в системе  $\text{MARD}$  от температуры. Разложением **Z**<sub>1</sub> и **Z**<sub>2</sub> при высоких температурах пренебрегите. Может ли **Z**<sub>2</sub> являться основным компонентом в смеси  $\text{MARD}$ , в которой при некоторой температуре установилось равновесие?

5. Рассчитайте термодинамические величины  $\Delta_r G^\circ$  для прямой реакции при 5 °С и 270 °С. Найдите значения  $\Delta_r H^\circ$  и  $\Delta_r S^\circ$ . При расчётах примите  $\Delta_r H^\circ$  и  $\Delta_r S^\circ$  не зависящими от температуры.

#### Справочные данные:

Формула для расчёта энергии Гиббса:  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ .

Связь энергии Гиббса с константой равновесия:  $\Delta_r G^\circ = -RT \cdot \ln(K_p)$ .



### Задача 11-6

#### Порядки реакций

Вещества **A**, **B**, **C**, **D**, **E** вступают в реакции разложения, одни в растворе, другие – в газовой фазе. Для первых начальная концентрация равна 0.20 моль/л, для вторых известно начальное давление – 30 кПа. При этих условиях период полураспада каждого вещества равен 2.5 мин.

Все реакции имеют целый или полуцелый кинетический порядок по реагенту. Определите порядок для каждой реакции, если известно, что:

1. Через 2.5 мин после начала реакции скорость реакции разложения вещества **A** оказалась в 2.83 раза меньше, чем в начале реакции.

2. Вещество **B** разлагается по уравнению:  $B_{(г)} \rightarrow X_{(г)} + Y_{(г)}$  при постоянном объёме. Через 5.0 мин общее давление стало равно 50 кПа.

3. При начальной концентрации 0.10 моль/л период полураспада вещества **C** составил 5.0 мин.

4. Вещество **D** практически закончилось через 5.0 мин.

5. Числа, выражающие давление вещества **E** (в кПа) через 5, 10, 15 мин после начала реакции, образуют геометрическую прогрессию.

Заполните таблицу:

Вещество	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
Порядок реакции разложения					

Ответ **обязательно** подтвердите вычислениями и/или рассуждениями.

#### **Справочная информация.**

Для реакции  $n$ -го порядка скорость реакции прямо пропорциональна  $n$ -й степени концентрации (давления) реагента.

Зависимость концентрации реагента от времени:

$$\ln C(t) = \ln C_0 - kt \quad \text{для реакции 1-го порядка}$$

$$\frac{1}{C(t)^{n-1}} = \frac{1}{C_0^{n-1}} + (n-1)kt \quad \text{для реакции } n\text{-го порядка } (n \neq 1)$$