

## Константы

Число Авогадро, $N_A$	$6.022 \times 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>
Элементарный заряд, $e$	$1.602 \times 10^{-19}$ Кл
Универсальная газовая постоянная, $R$	$8.314$ Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>
Постоянная Фарадея, $F$	$96\,485$ Кл моль <sup>-1</sup>
Постоянная Планка, $h$	$6.626 \times 10^{-34}$ Дж с
Температура в Кельвинах (К)	$T_K = T_{\circ C} + 273.15$
Ангстрем, Å	$1 \times 10^{-10}$ м
пико, п	$1 \text{ пм} = 1 \times 10^{-12}$ м
нано, н	$1 \text{ нм} = 1 \times 10^{-9}$ м
микро, мк	$1 \text{ мкм} = 1 \times 10^{-6}$ м

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 -



Республиканская олимпиада по химии

Областной этап (2023-2024).

Официальный комплект заданий 11-класса.

## Регламент олимпиады:

Перед вами находится комплект задач областного этапа республиканской олимпиады 2023-2024 года по химии. **Внимательно** ознакомьтесь со всеми нижеперечисленными инструкциями и правилами. У вас есть **4 астрономических часа (240 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, смарт-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 **титальной странице** предоставляем единую версию периодической таблицы. Используйте точные значения атомных масс, представленных в таблице.

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)**. Помните про существование значащих цифр.

В комплекте заданий дробная часть чисел в десятичной форме **отделяется точкой**.

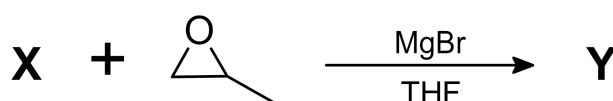
Если вы укажете только конечный результат решения без приведения соответствующих вычислений, то Вы получите **0 баллов**, даже если ответ правильный. Аналогично, любой ответ без приведенных объяснений так же может быть оценен в **0 баллов**, даже если он верный.

Решения этой олимпиады будут опубликованы на сайте [www.qazcho.kz](http://www.qazcho.kz) и [www.daryn.kz](http://www.daryn.kz). Рекомендации по подготовке к олимпиадам по химии есть на сайте [www.qazolymph.kz](http://www.qazolymph.kz).

## Задача №1. Здравствуй, Молли!

Всего	Вес(%)
5	9

Соединение **X** является прекурсором для психоактивного вещества под названием МДМА, более известного под своим сленговым именем — Экстази. Несмотря на то, что МДМА может усиливать депрессию и тревожность, его использование в клинических исследованиях увеличивается, так как в ограниченных дозах оно может быть полезно в психотерапии — в качестве помощи в лечении пациентов с ПТСР, алкоголизмом и социальной тревожностью, связанной с аутизмом. Молекулярная формула соединения **X** содержит в себе 7 атомов углерода и 2 атома кислорода, а степень ненасыщенности этого соединения равна 5-и. Также известно, что в соединении **X** есть два цикла, нет связи O—O и оно выдает 4 разных сигнала в ПМР (<sup>1</sup>H ЯМР). Напишите молекулярную формулу соединения **X** и нарисуйте его структуру. Также нарисуйте структуру продукта **Y** следующей реакции:



## Задача №2. Бесцветные жидкости

2.1	2.2	2.3	Всего	Вес(%)
16	3	2	21	11

В трех сосудах находятся растворы, которые были получены в ходе гидролиза одинакового кол-ва молей бесцветных жидкостей **A**, **B**, **C**, состоящие из трех элементов. Единственными продуктами гидролиза во всех случаях являются двухосновная кислота **D** и одноосновная кислота **E**. Если к растворам добавить избыток раствора нитрата бария, то в каждом сосуде образуется нерастворимый в кислотах белый осадок **F**. Добавление к фильтратам избытка раствора нитрата серебра приводит к образованию белого творожистого осадка **G**.

Соединение	Масса осадка <b>F</b>	Масса осадка <b>G</b>
<b>A</b>	9.33 г	11.49 г
<b>B</b>	18.65 г	11.47 г
<b>C</b>	27.97 г	11.48 г

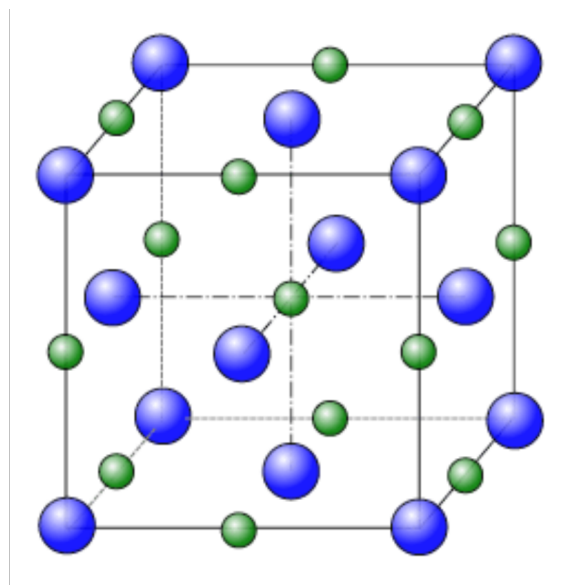
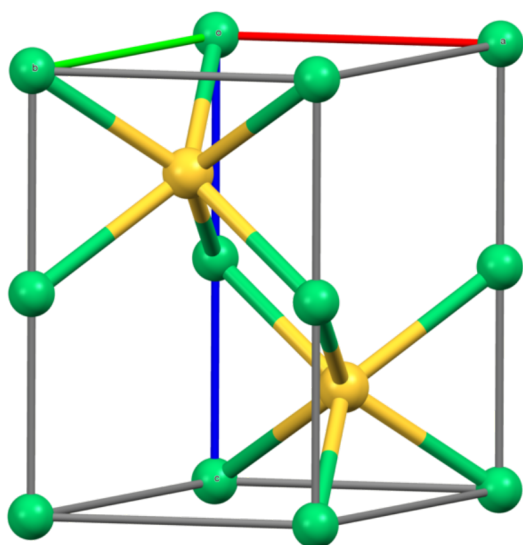
- Расшифруйте все неизвестные соединения, и нарисуйте структурные формулы соединений **A-C**, если известно что они не содержат атомы водорода.
- Напишите уравнения реакций гидролиза соединений **A-C**.
- Чему была бы равна масса осадка **G** в каждом случае, если бы вместо избытка раствора нитрата бария использовали 119 мл раствора хлорида бария с концентрацией 0.42 моль/л?

## Задача №3. Горный дух

3.1	3.2	3.3	3.4	Всего	Вес(%)
3	1	4	2	10	11

Переходный металл **X** был назван в честь горного духа, который по легенде подбрасывал искателям меди красный тяжелый (плотностью 7.91 г см<sup>-3</sup>) бинарный минерал **A**, содержащий **X**. При обжиге **A** в присутствии воздуха образуются бинарные вещества **B** и **B**. **B** (плотностью 6.795 г см<sup>-3</sup>) является зеленым порошком и содержит металл **X**, а **B** сначала улетучивается и затем конденсируется в белый порошок. Соединение **B** крайне токсично, его можно окислить в кислоту **Г** действием раствора перманганата калия в разбавленной серной кислоте. **B** реагирует с водным раствором цианида калия с образованием комплексного аниона **Д**, обладающим квадратным координационным окружением и оранжевым цветом.

Решить задачу поможет порошковый дифрактометр, с помощью которого были установлены углы и интенсивности дифракционных пиков **А** и **Б**, что после поиска базы данных дало структуры элементарных ячеек ниже:



**А** (слева) содержит простую гексагональную решетку из атомов металла **X** (зеленые сферы), в которую проникает плотно-упакованная гексагональная решетка атомов неметалла (желтые сферы).  $a, b$  — красное и зеленое,  $c$  — синее ребро,  $a = b = 3.6\text{Å}$ ,  $c = 5\text{Å}$ , угол между  $a$  и  $b$  составляет  $120^\circ$ ,  $c$  перпендикулярно плоскости. **Б** (справа) содержит две взаимопроницающие плотно-упакованные кубические решетки (зеленые сферы это **X**, синие — другой элемент), пик (111) при этом обладает большой интенсивностью что говорит о значительном различии числа электронов двух элементов, ребро изображенного справа куба составляет  $4.18\text{Å}$  (на самом деле **Б** принимает такую форму только при температуре выше  $250^\circ\text{C}$ , так что считайте что на дифрактометр положили еще горячий после обжига порошок).

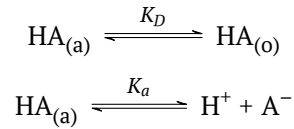
1. Определите число атомов металла и неметалла в элементарных ячейках в **А** и **Б**. Примите во внимание тот факт, что атомы на вершинах ячейки относятся к данной ячейке на  $1/8$ , так как каждая вершина является общей для 8 элементарных ячеек. По такой же логике, атомы на ребрах ячейки относятся к данной ячейке на  $1/4$ , на гранях — на  $1/2$ , а атомы полностью находящиеся внутри ячейки полностью относятся к этой ячейке.
2. Определите объемы элементарных ячеек в **А** и **Б**.
3. Рассчитайте молярные массы формульных единиц **А** и **Б** (например,  $\text{X}_2\text{Y}$  — это формульная единица, но  $\text{X}_4\text{Y}_2$  — нет) используя определение плотности, количества атомов в элементарных ячейках, а также объемы рассчитанные выше. Определите **А** и **Б**.
4. Запишите уравнение окисления **В** перманганатом и расшифруйте оставшиеся неизвестные вещества.

#### Задача №4. Экстракция

4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	Всего	Вес(%)
4	4	2	4	2	4	20	13

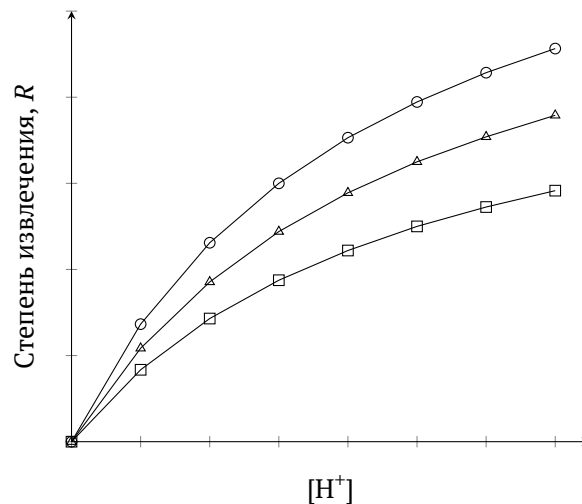
Для выделения какого-либо соединения из водного раствора часто используется жидкостная экстракция, суть которой заключается в добавлении в водный раствор органического растворителя, который не смешивается с водой. В результате система состоит из двух фаз: водной и органической, между которыми и распределяется интересующее соединение. Успешность экстракции количественно описывается степенью извлечения,  $R$ , которая представляет собой отношение кол-ва экстрагируемого соединения в органической фазе к его исходному кол-ву в растворе.

В этой задаче мы рассмотрим экстракцию некоторой одноосновной кислоты из водного раствора объемом  $V_a$  с помощью органического растворителя объемом  $V_o$ . Примите, что существует всего два равновесных процесса в системе:



1. Качественно объясните, как изменится степень извлечения кислоты при: а) увеличении; б) уменьшении рН водного раствора.
2. Выведите выражение для степени извлечения кислоты через константы равновесия, концентрацию протонов в растворе, и объемы водной и органической фаз.
3. Исходя из вашего ответа на предыдущий пункт, какого максимального значения степени извлечения можно достичь, варьируя только рН водного раствора?
4. Увеличить степень извлечения можно благодаря многократной последовательной экстракции. Выведите выражение для расчета общей степени извлечения кислоты после  $n$ -ной последовательной экстракции. Примите, что в каждой последовательной экстракции степень извлечения оказывается постоянной.
5. Какое минимальное количество последовательных экстракций потребуется для достижения более чем 80%-ного извлечения кислоты, если при каждой экстракции степень извлечения кислоты составляет 30%?

На графике ниже приведены зависимости степени извлечения трех одноосновных кислот от концентрации протонов в растворе, которые были получены в одинаковых условиях (экстракция из водного раствора неполярным органическим растворителем). Кривая с квадратными точками соответствует кислоте **A**, кривая с треугольными точками соответствует кислоте **B**, а кривая с круглыми точками соответствует кислоте **C**.

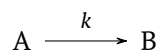


6. На основе вышеприведенного графика определите, какая кислота: а) наиболее полярна; б) наименее полярна. Ответ объясните.

## Задача №5. Кинетика без интегрирования

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	Всего	Вес(%)
3	2	1	3	4	2	5	20	13

Представьте себе простую реакцию, в которой некое соединение **A** превращается в соединение **B** согласно следующему уравнению:



Используя закон действующих масс, можно получить дифференциальное уравнение ниже.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (1)$$

Решив это уравнение, можно получить зависимость концентрации **A** от времени:

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}. \quad (2)$$

1. Подробно распишите вывод выражения в ур. 2, решив дифференциальное уравнение 1 методом разделения переменных.

Вывести уравнение 2 можно и не решая дифференциальное уравнение 1 напрямую. Можно заменить величины  $d[A]$  и  $dt$  на  $\Delta[A]$  и  $\Delta t$ , то есть рассматривать произвольные изменения в концентрации и времени, а не только бесконечно малые. А позже, используя тот факт, что уравнение 1 справедливо только для бесконечно малых  $\Delta[A]$  и  $\Delta t$ , можно будет вывести уравнение 2.

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A] \quad (3)$$

Разделим процесс превращения **A** в **B** на стадии. В каждой стадии концентрация вещества **A** будет уменьшаться вдвое ( $[A]_0 \rightarrow [A]_0/2 \rightarrow [A]_0/4 \rightarrow \dots$ ).

2. Используя уравнение 3, выразите время, за которое пройдет первая стадия, от  $k$ . В качестве приближения значения  $[A]$  используйте среднее арифметическое значений концентрации в начале и в конце стадии.
3. Тем же способом выразите время, за которое пройдет вторая стадия. Сравните это значение со значением из предыдущего пункта.

Перейдем на более общий случай, в котором за одну стадию концентрация **A** изменяется от  $[A]_0$  до  $[A]_0 \cdot \left(1 - \frac{1}{M}\right)$ .

4. Для первой стадии, выразите  $\Delta[A]$ ,  $[A]$  и  $\Delta t$  через  $k$ ,  $M$  и  $[A]_0$ .

Поскольку мы заменили бесконечно малое  $dt$  на произвольное  $\Delta t$ , точность всех этих выражений не так велика, как хотелось бы. Но эти выражения становятся более точными с увеличением количества стадий, поскольку в таком случае значение  $M$  становится бесконечно большим, а длительность каждой стадии — бесконечно малым ( $\Delta t \rightarrow 0$ ).

5. Учитывая то, что выражение для  $\Delta t$  остается идентичным для всех стадий в случае из п. 4, выразите концентрацию **A** после  $n$  стадий и покажите, что при  $n \rightarrow \infty$  ( $M \rightarrow \infty$ ) это выражение принимает такой же вид, как и в уравнении 2.

Можно заметить, что время  $\Delta t$ , рассчитанное в п. 2, является периодом полураспада вещества **A**. Но выражение для него отличается от привычного вам выражения для периода полураспада, которое можно вывести из уравнения 2. Это также является последствием замены  $dt$  на произвольное  $\Delta t$ . В таком случае, при определенном значении  $M$ , не стремящимся к бесконечности, концентрацию **A** можно выразить как

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-\kappa_M t}, \quad (4)$$

где  $\kappa_M$  — это просто параметр уравнения.

6. Подставив  $[A]_0/2$  вместо  $[A]$  в уравнении 2, выразите период полураспада  $A$ ,  $\tau_{1/2}$ , через  $k$ . Во сколько раз действительное значение периода полураспада превышает значение, оцененное вами в п. 2? Если у вас не получилось выразить  $\Delta t$  в п. 2, примите его равным  $1/2k$ .
7. Используя выражение для концентрации  $A$  после  $n$  стадий из п. 5 и уравнение 4, выведите выражение для параметра  $\kappa_M$  в виде  $\kappa_M = k \cdot f(M)$ , где  $f(M)$  является некой функцией от  $M$ . Покажите, что при  $M \rightarrow \infty$ , параметр  $\kappa_M$  становится равен константе скорости реакции,  $k$ .

#### Примечания

- i. В решении этой задачи можете принять за данное следующий предел:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{1}{x}\right)^x = e^{-1} = \frac{1}{e}.$$

- ii. Также, вам может понадобиться правило Лопиталья: Если  $\lim_{x \rightarrow a} f(x)$  и  $\lim_{x \rightarrow a} g(x)$  оба равны 0 или оба равны  $\infty$ , справедливо, что

$$\lim_{x \rightarrow a} \frac{f(x)}{g(x)} = \lim_{x \rightarrow a} \frac{f'(x)}{g'(x)},$$

где  $f'(x)$  и  $g'(x)$  являются производными  $f(x)$  и  $g(x)$ , соответственно.

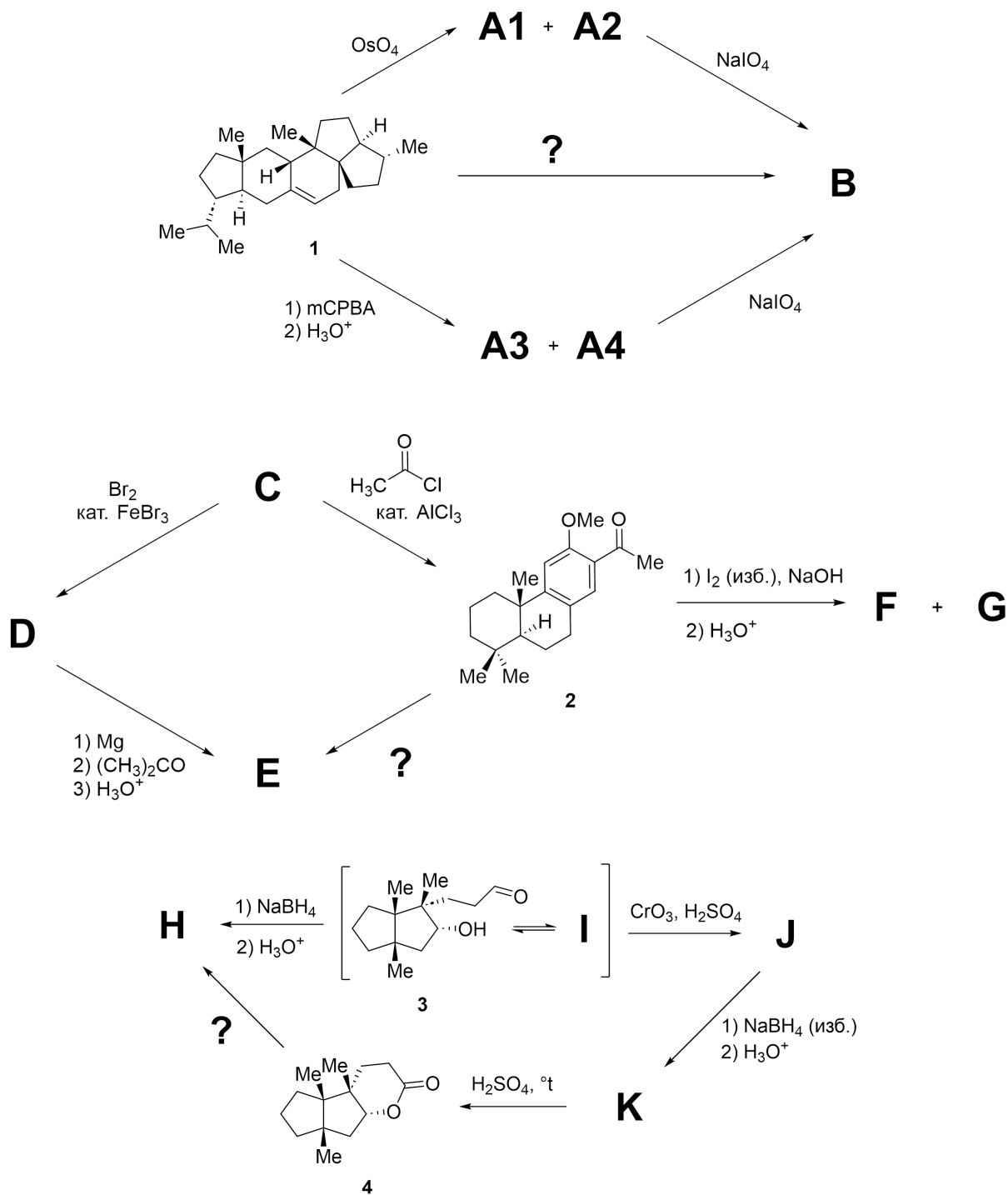
### Задача №6. Органический синтез

6.1	6.2	6.3	Всего	Вес(%)
12	3	3	18	13

В предоставленной таблице указано содержание углерода, водорода и кислорода по массе в каждом из зашифрованных соединений на схеме ниже. Известно, что:

- структуры **A1–A4** являются стерео-изомерами;
- вещества **F, J и K** реагируют с раствором гидрокарбоната натрия с выделением пузырьков газа;
- при прибавлении реактива Толленса к веществам **B и I** наблюдается эффект серебряного зеркала;
- вещество **З**, аналогично глюкозе, находится в равновесии со своей изомерной циклической формой;
- mCPBA: мета-хлорпероксибензойная кислота; “Me–” — краткое обозначение метильной группы  $\text{CH}_3-$ ;

	$\omega_C, \%$	$\omega_H, \%$	$\omega_O, \%$
<b>A1–A4</b>	80.16	11.30	8.54
<b>B</b>	80.59	10.82	8.59
<b>C</b>	83.67	10.14	6.19
<b>D</b>	64.10	7.47	4.74
<b>E</b>	79.70	10.19	10.11
<b>F</b>	75.46	8.67	15.87
<b>G</b>	3.05	0.26	-
<b>H</b>	74.29	11.58	14.14
<b>I</b>	74.95	10.78	14.26
<b>J</b>	70.56	9.30	20.14
<b>K</b>	69.96	10.07	19.97



- Нарисуйте структуры зашифрованных органических веществ на представленной выше схеме с учётом стереохимии.
- Соотнесите подходящие реактивы и условия протекания реакций в местах помечанных вопросительным знаком «?»:



- I. Реакция 1  $\rightarrow$  В;  
II. Реакция 2  $\rightarrow$  Е;  
III. Реакция 4  $\rightarrow$  Н.
- a)  $O_2, NaOH$ ;  
b)  $H_2, Pd/C$ ;  
c) (1)  $LiAlH_4$ , (2)  $H_3O^+$ ;  
d)  $Zn, HCl$   
e) (1)  $NaBH_4$ , (2)  $H_3O^+$ ;  
f)  $OsO_4$ ;  
g) (1)  $O_3$ , (2)  $Me_2S$ ;  
h)  $NaOCH_3, CH_3OH$ ;  
i)  $Pb(O_2CCH_3)_4$ ;  
j) (1)  $CH_3MgI$ , (2)  $H_3O^+$ .

3. Из предоставленного ниже списка выберите все правильные утверждения (учтите, что за каждые два неправильных ответа сторает один правильный):

- A. A1 и A2 являются энантиомерами;  
B. A1 и A2 являются диастереомерами;  
C. A1 и A2 являются эпимерами;  
D. A3 и A4 являются энантиомерами;  
E. A3 и A4 являются диастереомерами;  
F. A3 и A4 являются эпимерами;  
G. A1 и A3 являются энантиомерами;  
H. A1 и A3 являются диастереомерами;  
I. A1 и A3 являются эпимерами;  
J. В этой задаче присутствует реакция Кучерова;  
K. В этой задаче присутствует реакция Лебедева;  
L. В этой задаче присутствует реакция Фриделя-Крафтса;  
M. В этой задаче присутствует реакция Дильса-Альдера;  
N. В этой задаче присутствует реакция окисления по Джонсу;