

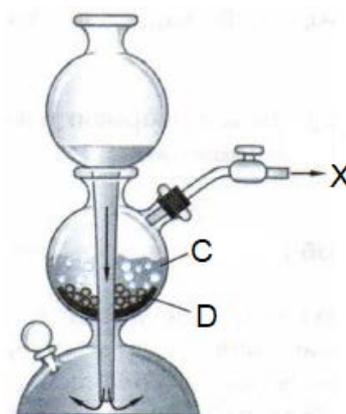
Вслед за Годом науки и технологий Президент РФ объявил 2022-2031 гг. Десятилетием науки и технологий. Задачей № 1 этого десятилетия является привлечение талантливой молодежи в сферу исследований и разработок. С 2022 по 2031 год в России будет идти работа по 18 различным инициативам и проектам. Инициатива "Наука побеждает" 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. «Рождающий А».

Мировое потребление вещества **X** составляет около 75 млн тонн. Из них более 75 % производится каталитической водяной конверсией природного газа (его основным компонентом является метан) 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:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{KMnO}_4(\text{водн})$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CO}$ . Не все из представленных веществ могут реагировать с **X**, реагирует лишь часть из них с образованием веществ **1** – черный порошок с  $\omega(\text{O}) = 27,59\%$  [9], **2** – красно-розовое 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**. Предложите свой список из пяти разноэлементных (напр.  $\text{KCl}$  и  $\text{NaBr}$ , но не  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ ) сложных веществ, которые могут реагировать с **X** при н.у. или при нагревании.

При нагревании **X** реагирует и со многими простыми веществами, в том числе выступая и в роли окислителя. Вам снова представляется список веществ:  $\text{Li}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{U}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{Al}$ . 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 С 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 1,000 г вещества 9 можно получить до 139,4 мл (н.у.) X. Долгое время считалось, что 10 нельзя получить взаимодействием простых веществ, однако в 1992 г. российские ученые осуществили данный синтез при огромном давлении (выше 20 тыс. атм) и при температуре более 500°C. Отметим, что в ряду соединений 5, 9, 6, 8 мольная доля атомов X убывает.

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 веществ 5 - 10 (уравнения реакций с условиями).

### **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 (массовые доли элементов в основном компоненте этого минерала составляют: X – 3,8 %, Al – 14,5 %, Si – 30,1 %). 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 кальция, образовавшихся в реакциях [4-6] и упаривают, получая кристаллы вещества W. Вещество W затем используют для получения нужных солей металла X, в том числе его хлорида [7], из которого затем электролизом 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  ${}^2_1\text{X} + {}^1_0n = {}^3_1\text{H} + {}^4_2\text{He}$ .

**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]. Напишите уравнение реакции получения металла X из его хлорида [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 одинарных.

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

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 °С 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.

5. 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**.

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

**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.

7. 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. Установите формулу и напишите уравнение реакции гидролиза сахарозы (при сжигании 10,0 г сахарозы в избытке кислорода образуется 7,86 л (н.у.) углекислого газа и 5,79 мл воды) [реакция 1]. Укажите тривиальные названия образующихся при этом продуктов. Попробуйте дать словесное определение скорости химической реакции, которая определяется следующими выражениями:

$$v(\text{средняя}) = -\Delta C(\text{сахароза})/\Delta t, \text{ где } \Delta C(\text{сахароза}) = C(\text{сахароза}) - C_0(\text{сахароза});$$

$$v(\text{мгновенная}) \sim C(\text{сахароза}), \text{ «}\sim\text{» – знак пропорциональности.}$$

Назовите закон, описывающий уравнение для  $v(\text{мгновенная})$ . 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  $\gamma$ )».

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 °С в течение 19 мин выход продуктов оказался равен 21,0 %, а при 38 °С (остальные параметры одинаковы) для получения такого же выхода потребовалось 8 мин 3 сек.

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

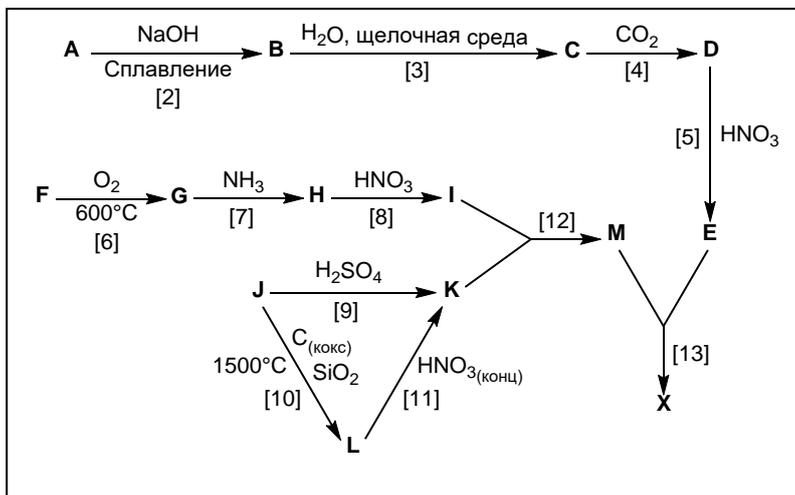
4. Используя формулы из п. 1, оцените значения констант скорости реакции гидролиза сахарозы при двух указанных температурах. Для оценки примените приближение, позволяющее считать, что скорость реакции в момент определения выхода примерно равна средней скорости на участке от начала реакции до этого момента.

5. Оцените молярные концентрации соляной кислоты и сахарозы в указанные моменты времени для обоих опытов, если исходные растворы были смешаны в объёмном 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 (протекает так, как написана). Приведите по одному примеру простых реакций для каждого из предложенных Вант-Гоффом типов реакций. Для этой цели удобно использовать, например, стадии реакции хлорирования метана.

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 (соль J с массовой долей кальция 38,71 %).



Если в реакцию [6] вступает 10 г вещества F, то в качестве одного из продуктов реакции образуется сернистый газ объемом 2,8 л. 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 %.

7. 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:** Бензилэтанойл 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-метилепокта-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:** Метилвый эфир 2-гидроксибензойной 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:** Метилвый 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-N**, образующихся в реакциях, описанных в таблице.

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

**4.** Приведите уравнение описанной в таблице реакции получения вещества **C**, расставьте коэффициенты.

