



**Комплект задач
Beyond Olympiad #1
по Химии
I тур
10 класс
29 июня 2021**

Регламент олимпиады

На выполнение олимпиады Вам дается 4 часа. Начало олимпиады: 10:00 по времени Алматы, конец олимпиады – 14:00. По завершении ваши решения необходимо отправить с помощью платформы Gradescope.com. (Инструкции по отправке см. ниже)

Инструкция по выполнению и оформлению:

Выполнять задания Вы можете в любом порядке, при этом **необходимо**

- Оформлять каждую задачу на отдельном листе
- Вверху листа писать номер задачи, но при этом **запрещается** писать ваше имя, фамилию, инициалы или какие-либо другие личные идентификаторы
- Если решение задачи требует больше одного листа, то в конце страницы следует написать (Продолжение задачи номер ___ на следующей странице). При этом вверху следующей страницы необходимо пометить, что это является продолжением определенной задачи
- **Рекомендуется** придерживаться понятного и разборчивого почерка, избегать излишних зачеркиваний

Инструкции по отправке решений:

Необходимо завершить выполнение заданий не позднее 14:00 по времени Алматы. По окончании работы, вам необходимо объединить сканы ваших решений в один pdf-файл. Отметим, что в Google Play и AppStore есть множество приложений (PDF scanner, scanner app, scanbot и другие), предназначенных для этих целей. PDF-файл необходимо загрузить на сайт Gradescope.com. Код курса: **P536BW**.

Памятка участнику:

- Из канцелярских принадлежностей **разрешаются**: карандаши, ручки, ластик, линейка.
- **Разрешается** пользоваться калькулятором (простым, инженерным, графическим), периодической таблицей (на пятой странице) и таблицей растворимости.

- Ответы **следует** округлять до четырех значащих цифр.
- **Строго запрещается** пользоваться помощью посторонних людей и дополнительной литературой, включая интернет-источники и учебные пособия.
- Попытки списывания и нарушения академической честности будут наказаны **баном** на ask.bc-pf.org сроком на год.

Результаты будут оглашены в течении 21 дня после окончания Олимпиады.

При наличии вопросов по проведению олимпиады следует также писать на почту olympiads@bc-pf.org или в официальные аккаунты соц. сетей Beyond Curriculum.

Организаторы, составители задач и жюри олимпиады:

- Абдугафарова Кибриянур, выпускница GALAXY IS
- Есенгазин Азамат, студент NU
- Копенов Нурлыхан, студент KAIST
- Мельниченко Даниил, студент KAIST
- Молдагулов Галымжан, студент KAIST
- Нурпейсов Олжас, студент KAIST
- Турсын Нуржан, студент PTE

Желаем успехов!

Данный комплект состоит из 6 задач:

Задача 1. Сталь и чугун.....	6
Задача 2. Электрохимия.....	7
Задача 3. Неизвестный металл	9
Задача 4. Оптическая изомерия и S _N 2 реакции	10
Задача 5. Немного химической термодинамики.....	13
Задача 6. Пинцетный комплекс.....	15

Номер задачи	Максимальный балл за задачу	Вес задачи
1	8	11
2	8	14
3	29	18
4	20	18
5	14	19
6	15	20

Что означает эта таблица?

Исходя из этой таблицы, Вы можете видеть, что каждая задача имеет свой удельный вес. То есть, один балл одной задачи не эквивалентен одному баллу другой задачи. Внутри каждой задачи подсчитывается ваш балл, согласно разбалловке составителя, затем по пропорции находится ваш окончательный балл за задачу.

Удельный вес каждой задачи согласован каждым членом жюри.

Периодическая таблица

1 H 1.008												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. Сталь и чугун

В древности освоение техники получения железа из железной руды послужило началом железного века. Для восстановления различных оксидов железа углем обычно требуется температура около 1400°C , которой в древнее время нельзя было достичь с помощью обычного костра. Позже люди освоили сыродутные печи, с помощью которых можно было получать 'железо'. Материал, который обычно называют 'железом', как правило является сталью или чугуном, представляющими из себя сплавы железа с углеродом. При содержании углерода от 0.3% до 2.14% по массе сплав называют сталью, а при содержании углерода выше 2.14% его называют чугуном.

Так, в лаборатории завалялась смесь оксидов железа Fe_2O_3 и Fe_3O_4 массой 160.4 г. Юный химик, вдохновившись историей получения железа, решил повторить подобные опыты, а также проверить состав полученного образца сплава. Сначала он нагревал смесь оксидов в атмосфере **(реакция 1)**, насыщенной кислородом, в результате чего масса смеси возросла на 3.6 г. Далее для получения сплава химик нагрел смесь с избытком угля **(реакция 2)** до нужной температуры. Для определения состава полученного сплава наш герой погрузил сплав в избыток соляной кислоты (HCl) **(реакция 3)**. Масса нерастворившегося остатка составила 1.7482 г.

1. Напишите три упомянутых уравнения химических реакций. **[3 балла]**
2. Определите состав сплава, тип сплава (чугун или сталь), а также начальную массу взятого углерода, принимая во внимание, что все реакции проходят полностью. **[5 баллов]**

[8 баллов]

Задача 2. Электрохимия

Электрохимия – раздел химии, изучающий протекание химических реакций под действием электричества. Химический ток обусловлен электронами, которые теряются ионами в ходе окисления или притягиваются в ходе восстановления.

1. Запишите полуреакции восстановления ионов Ag^+ и Cu^{2+} до их нейтральных форм.

Каждая электрохимическая реакция, будь то восстановление или окисление, описывается электродным потенциалом – электродвижущей силой (ЭДС) для данной полуреакции. Для систем при стандартных условиях ($C_M = 1 \text{ M}$; $p = 1 \text{ атм}$; $T = 298.15 \text{ K}$). Такой электродный потенциал называется стандартным. Стандартный электродный потенциал для восстановления ионов серебра и меди (II):

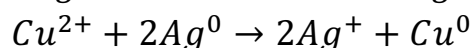
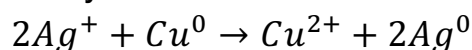
$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 = 0.799 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 = 0.337 \text{ V}$$

Зная стандартные потенциалы реакций полуреакций, можно сделать вывод о возможности протекания определенной реакции. Для этого необходимо вычислить электродвижущую силу (ЭДС) полной реакции, отняв от электродного потенциала восстановления частиц, подвергающихся восстановлению ($E_{\text{восст}}^0$) электродный потенциал восстановления частиц, подвергающихся окислению ($E_{\text{окис}}^0$), в ходе полной реакции: $\Delta E^0 = E_{\text{восст}}^0 - E_{\text{окис}}^0$

В свою же очередь, значение любого потенциала связано с энергией Гиббса уравнением: $\Delta G^0 = -nFE^0$

2. Рассчитайте ЭДС для следующих реакций и определите какая из них протекает при нормальных условиях:



Однако, для нестандартных условий данные значения изменяются, и эти изменения возможно вычислить с помощью закона Гесса.

Любая химическая реакция вида $aA + bB \rightarrow cC + dD$ может быть описана с помощью термодинамического потенциала $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$, где Q – соотношение реагентов к продуктам.

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

При этом, оба значения и ΔG , и ΔG° могут быть выражены через ЭДС:

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$$

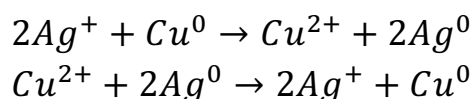
, где n – количество электронов, участвующих в реакции окисления или восстановления; F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл моль⁻¹.

3. Используя описанные выше уравнения выведите зависимость потенциалов полуреакции восстановления из пункта (1) при нестандартных условиях (E) от их стандартного электродного потенциала восстановления (E^0) и концентрации этих ионов в растворе. Обратите внимание что концентрации твердых веществ приравниваются к одному. Также учтите, что в данном пункте оценивается подробный вывод формулы через энергию Гиббса, то есть за написание лишь правильного ответа балл не предусмотрен.

Если вы не смогли найти ответ для пункта (3), то в последующих пунктах используйте следующее уравнение:

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log Q$$

4. Рассчитайте потенциалы восстановления для полуреакции восстановления ионов Ag^+ и Cu^{2+} , в случае если оба иона представлены концентрацией 0.1М.
5. Рассчитайте ЭДС для следующих реакций, учитывая потенциалы из пункта (4)



[8 баллов]

Задача 3. Неизвестный металл

Металл **X** является довольно распространенным в природе. Металл **X** довольно легко растворяется в разбавленной серной кислоте H_2SO_4 , образуя раствор вещества **A** (**реакция 1**). Главной проблемой раствора **A** является нестабильность на воздухе. Так, раствор **A** поддается окислению на воздухе, образуя раствор с мелкодисперсным осадком вещества **B** на поверхности (**реакция 2**). Для того, чтобы предохранить раствор **A** от окисления, к нему часто добавляют раствор сульфата аммония, $(NH_4)_2SO_4$, и, кристаллизуя продукт, получают сине-зеленые кристаллы соли **C**, широко используемую в количественном анализе/титровании (**реакция 3**). Существует и другой способ предотвращения окисления вещества **A**. К веществу **A** добавляют циклопентадиен C_5H_6 и диэтиламин $(C_2H_5)_2NH$, в результате чего образуются желто-оранжевые кристаллы стабильного вещества **D** (**реакция 4**). Помимо этого, металл **X** может проявлять весьма необычные степени окисления. Так, при добавлении гидроксида калия с бромом KOH/Br_2 к раствору вещества **B** образуется красно-фиолетовый раствор вещества **E** (**реакция 5**). Вещество **E** устойчиво исключительно в щелочных растворах и имеет очень сильные окислительные свойства. Если добавить серную кислоту к раствору вещества **E**, из раствора выделится газ **F** (**реакция 6**). Из раствора вещества **B** можно получить большое множество различных комплексных соединений. Так, сначала немного подкисляют раствор **B** (**реакция 7**) серной кислотой для растворения мелкого осадка вещества **B**, к нему добавляют смесь оксалата бария/калия $BaC_2O_4/K_2C_2O_4$, в результате чего образуются светло-зеленые кристаллы вещества **G** (**реакция 8**). Если оставить кристаллы вещества **G** на свету, вещество желтеет, образуя соединение **H** и углекислый газ CO_2 (**реакция 9**).

1. Напишите все реакции, а также формулы всех веществ если известно, что:

- Диэтиламин $(C_2H_5)_2NH$ выступает в роли основания
- Массовая доля углерода (C) и металла **X** в соединении **H** составляет 15.48% и 18.06% соответственно.
- Массовая доля углерода (C) и металла **X** в соединении **H** составляет 16.48% и 12.81% соответственно.
- Вещество **B** содержит 2 вида разных анионов.
- Газ **F**, является одним из главных компонентов воздуха.

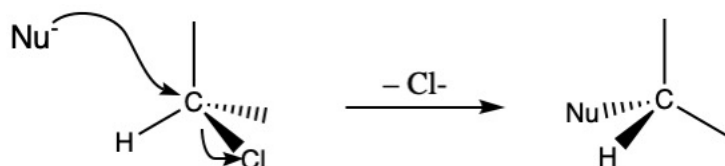
2. Нарисуйте структуру вещества **D**.

[29 баллов]

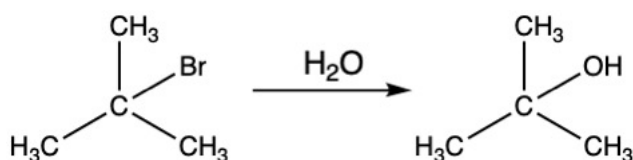
Задача 4. Оптическая изомерия и S_N2 реакции

Первые механизмы реакций, с которыми мы сталкиваемся на уроках органической химии – это реакции нуклеофильного замещения. В ходе этих реакций нуклеофил (частица, имеющая электронную пару) атакует атом углерода и «выталкивает» группу, которая более стабильна в свободной форме. Вытолкнутая группа называется уходящей группой.

Общий механизм реакции по типу S_N2 – бимолекулярной реакции нуклеофильного замещения:



Однако даже если в молекуле присутствует хорошая уходящая группа, реакция не всегда протекает по механизму S_N2. Реакция ниже протекает по отличному от S_N2 механизму.



1. Что препятствует протеканию данной реакции по механизму S_N2? [2 балла]

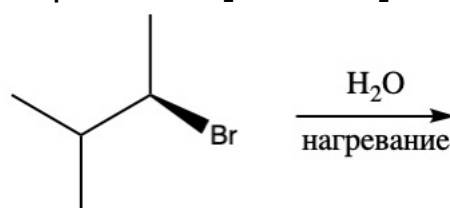
Но несмотря на это, показанная реакция все же протекает, но по механизму S_N1 – **мономолекулярной** реакции нуклеофильного замещения. Главные отличия от S_N2:

- Механизм протекает в две стадии
- В результате первой стадии образуется положительно заряженное соединение

2. Изобразите механизм S_N1 [3 балла]

3. Какое общее название у соединения, образующегося в результате первой стадии (интермедиата)? [1 балл]

4. Нижеприведенная реакция приводит к двум разным продуктам замещения. Изобразите механизмы образования и формулы обоих продуктов. Объясните феномен. [3 балла]



В школьной программе после реакций замещения обычно рассматриваются реакции элиминирования (отщепления). В ходе этих реакций группы атомов отщепляются от молекулы и образуется кратная связь. Здесь так же выделяются два основных механизма: мономолекулярное элиминирование (E1) и бимолекулярное элиминирование (E2). Механизмы аналогичны S_N1 и S_N2, соответственно. В этом задании мы рассмотрим пример реакции, протекающей по механизму E2.

В реакциях, протекающих по механизму E2, основание атакует протон, находящийся при β-углероде по отношению к уходящей группе. В результате этого протон отщепляется, а образовавшая электронная пара атакует углерод с уходящей группой, выталкивая её и образуя двойную связь.

5. Изобразите механизм реакции E2, основываясь на приведенном выше описании механизма реакции. **[2 балла]**

В 1875 году ученый Александр Зайцев заметил, что многие реакции элиминирования региоселективны, то есть при возможности исхода различных алкенов, образование наиболее замещенного алкена будет предпочтительно. Впоследствии это наблюдение стало известно, как правило Зайцева. Однако правило Зайцева оказалось не идеальным, и существует множество примеров, когда оно нарушается.

В некоторой лаборатории решили понаблюдать за тем, как будет протекать реакция элиминирования 2-бром,2-метилбутана с разными основаниями. При этом получили следующие результаты:

Основание	Доля 2-метилбут-2-ен	Доля 2-метилбут-1-ен
C ₂ H ₅ ONa	75%	25%
(CH ₃) ₃ CONa	30%	70%
(C ₂ H ₅) ₃ CONa	6%	94%

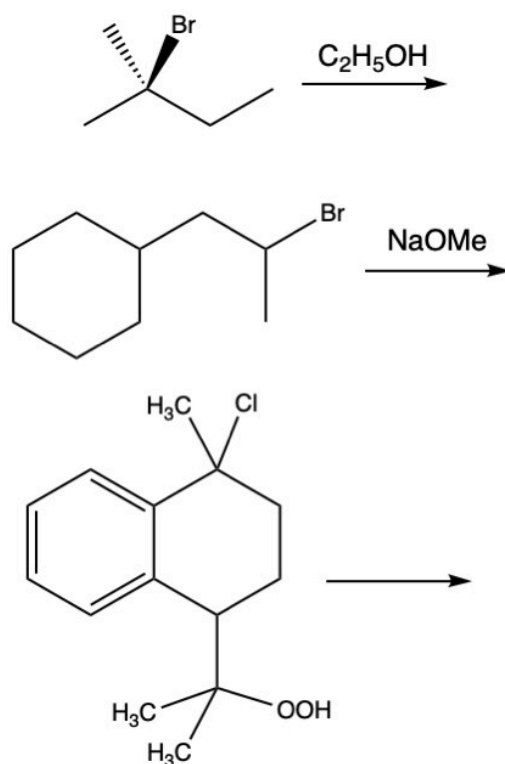
6. Какое из соединений является продуктом реакции согласно правилу Зайцева? **[1 балл]**

- 2-метилбут-2-ен
- 2-метилбут-1-ен

7. Объясните, почему правило Зайцева довольно хорошо наблюдается при использовании одних оснований, но почти всегда нарушается при использовании других. **[2 балла]**

8. Изобразите структурные формулы (включая стереоизомеры) продуктов для следующих реакций. Помните, что в результате некоторых реакций

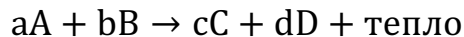
могут образоваться как продукты замещения, так и элиминирования. [6 баллов]



[20 баллов]

Задача 5. Немного химической термодинамики

Любая химическая реакция сопровождается выделением, либо поглощением тепла. Для некоторой реакции:



расчёт свободной энергии Гиббса возможно произвести, используя следующее уравнение:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$$

Физический смысл данного уравнения заключается в том, что некоторое количество теплоты ($\Delta_r H = - \text{тепло}$), переданное системе рассеивается в окружающую среду в виде тепла ($T\Delta_r S$), а оставшаяся часть, представляющая из себя полезную энергию ($\Delta_r G$), расходуется непосредственно на химическое превращение.

С точки зрения химического равновесия энергия Гиббса ($\Delta_r G$) способна количественно показать, куда сместится равновесие той или иной реакции: в сторону образования продуктов или реагентов. Для вышеупомянутого химического превращения расчёт константы равновесия (K_p) производится из по формуле:

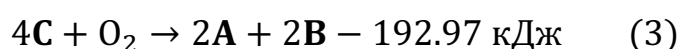
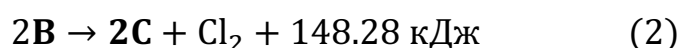
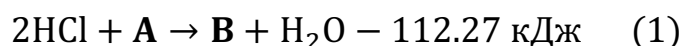
$$K_p = \frac{p(C)^c \cdot p(D)^d}{p(A)^a \cdot p(B)^b}$$

а взаимосвязь энергии Гиббса с константой равновесия можно записать следующим образом:

$$\Delta_r G = -R \cdot T \cdot \ln(K_p)$$

где R это универсальная газовая постоянная $8.314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, а T – температура системы в кельвинах.

Некоторый каталитический процесс при 625°C может быть описан тремя уравнениями реакции (с коэффициентами):



A, **B**, **C** – бинарные вещества, **C** содержит 64.19 масс. % металла.

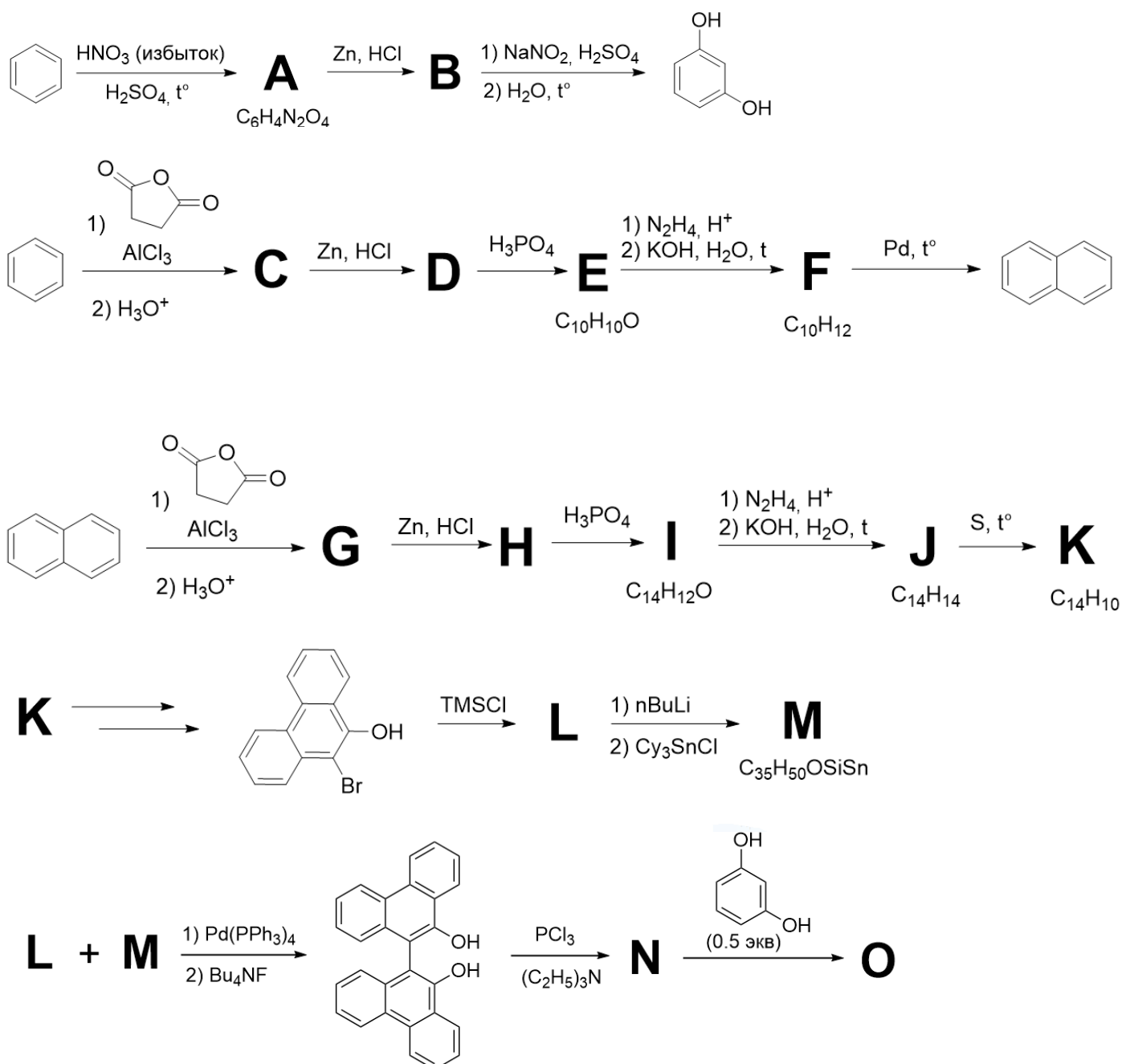
1. Напишите общее уравнение реакции, катализируемой соединениями металла. [1 балл]

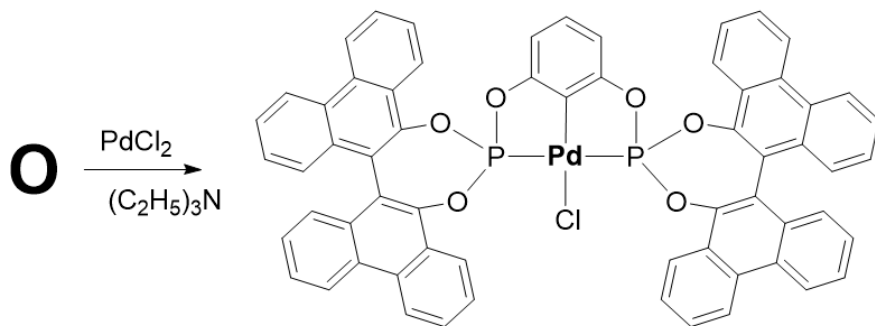
2. Определите состав соединений **A-C**. Ответ подтвердите расчетом. **[3 балла]**
3. Выразите $\Delta_r H$ катализируемой реакции из пункта 1 через теплоты отдельных стадий. **[2 балла]**
4. Предложите по одному лабораторному и промышленному способу получения целевого продукта катализируемой реакции. **[2 балла]**
5. Стехиометрическую смесь исходных веществ для проведения реакции ввели в реактор при давлении 1 атм и температуре 625°C, выход продукта составил 2/3. Найдите константу равновесия (K_p) катализируемой реакции в условиях эксперимента. **[3 балла]**
6. Рассчитайте значение энергии Гиббса ($\Delta_r G$) и энтропии ($\Delta_r S$) реакции при условиях что все компоненты системы находятся в газовой фазе, а давление и температура системы равны 1 атм и 625°C соответственно. **[3 балла]**

[14 баллов]

Задача 6. Пинцетный комплекс

В 1976 году был синтезирован первый пинцетный комплекс - вещество из класса соединений, которые впоследствии приковали внимание ученых как эффективные гомогенные катализаторы. Особенность этого класса заключается в повышенной термальной стабильности и высокой степени ассоциации атома d-металла с органическим лигандом – ди-замещенным бензольным кольцом. Таким образом, переходный металл образует три связи с вышеупомянутым лигандом, формируя достаточно стабильный пинцетный комплекс. Модификация заместителей на бензольном кольце и, как следствие, изменение их стерических и электронных свойств позволяет оптимизировать каталитические свойства комплекса при изучении конкретных типов органических реакций.



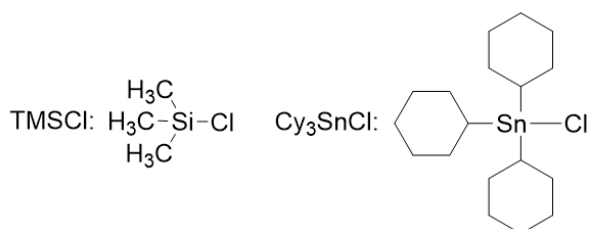


Пинцетный комплекс

Расшифруйте синтез пинцетного комплекса и укажите структурные формулы веществ **A-O**, если известно, что:

- трициклические ароматические звенья пинцетного комплекса были синтезированы последовательными реакциями:
 - 1) ацилирования по Фриделю-Крафтсу, где кислотой Льюиса выступает хлорид алюминия или фосфорная кислота
 - 2) восстановления карбонильной группы активным водородом, либо реакцией Вольфа-Кижнера
 - 3) высокотемпературной ароматизации образовавшегося цикла в присутствии палладия или серы
- центральное кольцо вещества **K** имеет атомы водорода в орто-позиции относительно друг друга
- TMSCl выступает в роли защитной группы для спиртов и фенолов
- nBuLi необходим для реакции литий-галогенного обмена
- Cy_3SnCl необходим для получения одного из компонента реакции кросс-сочетания Стилле
- Bu_4NF снимает силильную-защитную группу
- вещество **O** является тридендантным лигандом

Для справки ниже предоставлены структуры TMSCl и Cy_3SnCl .



[15 баллов]