



**Комплект задач
Beyond Olympiad #1
ПО ХИМИИ
I тур
11-12 классы
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. Казалось бы, причем тут Sia?.....	9
Задача 4. Электрофильное ароматическое присоединение.....	10
Задача 5. Немного химической термодинамики.....	13
Задача 6. Пинцетный комплекс.....	15

Номер задачи	Максимальный балл за задачу	Вес задачи
1	8	11
2	13	16
3	31	17
4	16	17
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	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 -



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 завалилась 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.

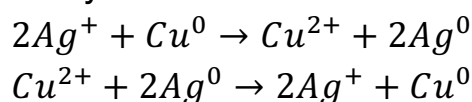
Каждая электрохимическая реакция, будь то восстановление или окисление, описывается электродным потенциалом – электродвижущей силой (ЭДС) для данной полуреакции. Для систем при стандартных условиях ($C_M = 1 \text{ M}$; $p = 1 \text{ атм}$; $T = 298.15 \text{ K}$). Такой электродный потенциал называется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

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0.799 \text{ V}$$
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.337 \text{ V}$$

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: $\Delta E^\circ = E_{\text{восст}}^0 - E_{\text{окис}}^0$. В свою же очередь, значение любого потенциала связано с энергией Гиббса уравнением:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

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 ΔG , и ΔG° могут быть выражены через ЭДС:

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

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

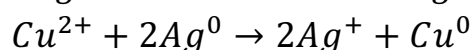
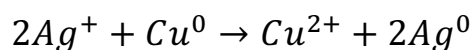
, где n – количество электронов, участвующих в реакции окисления или восстановления; F – постоянная Фарадея, равная $96500 \text{ Кл моль}^{-1}$.

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:

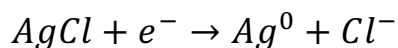
$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log Q$$

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



На потенциал восстановления могут также влиять такие параметры, как осаждение и комплексообразование ионов.

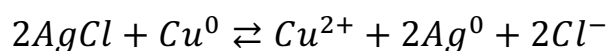
6. Выведите уравнение из пункта (3) для полуреакции:



Произведение растворимости хлорида серебра равно $1.8 \cdot 10^{-10}$.

7. Рассчитайте потенциал восстановления $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}^0}$, если известно, что концентрация хлорид ионов в растворе составляет 0.50M .

8. Выберите направление в нижеприведенной реакции, если известно, что концентрация Cu^{2+} и Cl^- составляют 0.10M и 0.50M , соответственно.



[13 баллов]

Задача 3. Казалось бы, причем тут Sia?

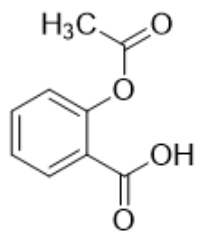
Однажды в школьной лаборатории химик-энтузиаст Айгерим наткнулась на неподписанную банку с порошкообразным веществом **A** жёлто-коричневого цвета. Недолго думая, она решила выяснить состав своей находки химическим путем. Для этого она взвесила 10 г этой соли, а когда высыпала эту соль на чашку Петри, заметила, что соль приобретает золотистую окраску. **A** имеет кубическую кристаллическую решётку с параметром ячейки $a = 4.228 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$), координационное число катионов металла **K** и анионов **I** в данной элементарной ячейке равно 6, а кристаллографическая плотность **A** равна 5.44 г/см^3 . При взаимодействии взвешенной навески **A** с дицианом образовалось соединение **Y** ($\omega(\text{C}) = 4.17\%$, $\omega(\text{N}) = 19.44\%$) и простой газ **W** массой 0.905 г.

Немного поэкспериментировав, Айгерим выяснила, что соединение **A** устойчиво к действию большинства кислот. Не сумев растворить вещество **A** в кислоте, наша героиня решила поработать с продуктами сгорания **A** в токе кислорода: амфотерным веществом **Z** ($\omega(\text{O}) = 55.17\%$) и простым газообразным веществом **W**. Вещество **Z** при реакции с пероксидом водорода образует нерастворимую в воде кислоту **H** ($\omega(\text{O}) = 57.14\%$) и кислород, а в реакциях с аммиаком или с графитом в атмосфере азота одним из основных продуктов образуется исходное соединение **A**. Хлорид металла **K** при реакции со щелочью образует кислоту **H**. При сплавлении вещества **Z** с содой (Na_2CO_3) наряду с углекислым газом образуется смесь твердых веществ **Q**, **R**, и **T**, имеющих одинаковый качественный состав, но различное содержание кислорода: 34.78, 37.38, 32.00% по массе соответственно.

1. К какому структурному типу кристаллических ячеек (простая кубическая, гранецентрированная, объёмноцентрированная) относится структура вещества **A**? [2 балла]
2. Рассчитайте коэффициент компактности, который является отношением суммарного объёма, занятого атомами, ко всему объёму ячейки. В расчётах примите радиусы катиона **K** и аниона **I** равными друг другу. [4 балла]
3. Рассчитайте молярную массу вещества **A** исходя из её плотности. [2]
4. Расшифруйте все неизвестные соединения. Приведите все расчеты. [11 баллов]
5. Напишите уравнения всех упомянутых реакций. [10 баллов]
6. Приведите один пример применения вещества **Z**. [2 балла]

[31 балл]

Задача 4. Электрофильное ароматическое присоединение

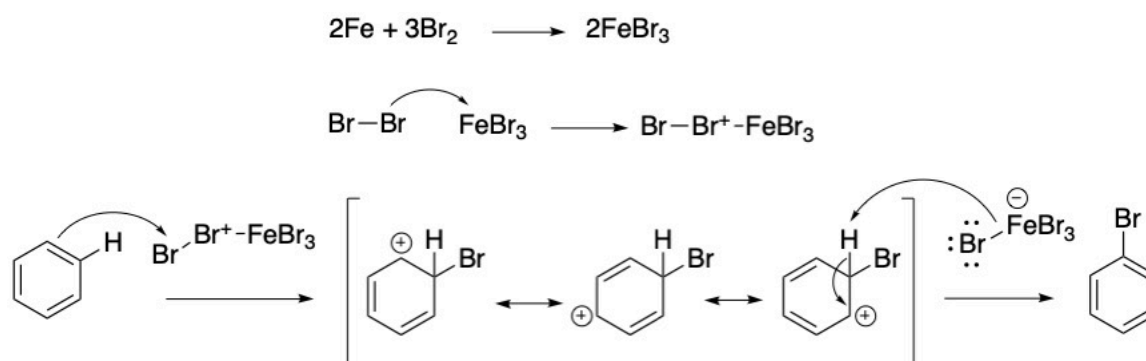


Аспирин

Многие важные фармацевтические продукты содержат в себе ароматические кольца (производные бензола), благодаря которым обладают специфичной реактивностью. Однако реакции, протекающие при бензольном кольце, особенные и отличаются от реакций нуклеофильного присоединения (S_N), рассматриваемых в школьной программе 10 класса.

В первую, очередь, необходимо отметить, что реакции присоединения к бензольному называются реакциями электрофильного ароматического присоединения. Из названия следует, что реактивная частица при таком положении дел будет электрофилом – частицей, имеющей свободную электронную орбиталь на внешнем электронном уровне.

Давайте рассмотрим механизм электрофильного ароматического присоединения на примере реакции бромирования бензола в присутствии железа.



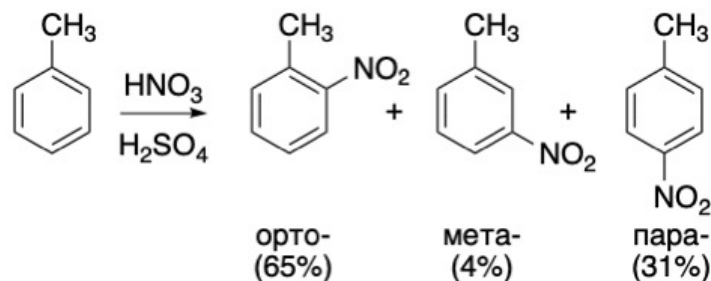
1. Основываясь на механизме бромирования бензола, напишите механизм сульфонирования бензола. Подсказки:

- В результате реакции образуется *сульфо кислота*.
- Реакция протекает в олеуме – смеси серной кислоты с триоксидом серы. Последний является электрофилом.
- Не забудьте, что на последней стадии происходит трансфер протона.

[2 балла]

Реакции, рассмотренные выше, происходят с самым обычным бензолом. Если же при бензоле уже будет иметься некий заместитель, то реакция электрофильного ароматического присоединения станет региоселективной, то есть определенные позиции в кольце для электрофила будут предпочтительнее, чем другие. Из-за чего это происходит?

Пример нитрования толуола:



Любая группа при бензольном кольце оказывает два эффекта на само кольцо.

Индуктивный эффект.

Каждая группа обладает некоторым значением электроотрицательности. Если заместитель будет более электроотрицательным, чем атом sp^2 углерода, то электронная плотность с бензольного будет смещена к этой группе. Таким образом, в бензольном кольце наблюдается *дефицит электронов*, и кольцо становится менее нуклеофильным, и, как следствие, менее реактивным. Это называется *деактивацией кольца*. Если же заместитель более электроположителен, то происходит обратное смещение электронной плотности, и кольцо *активируется*.

Мезомерный (резонансный) эффект.

Мезомерный эффект вызывают заместители, способные вступить в резонанс с ароматической системой сопряженного кольца. Если в результате такого сопряжения образуются резонансные структуры с положительным зарядом в кольце, то кольцо *деактивируется*. Наоборот, если же резонансные структуры с отрицательным зарядом, то кольцо *активируется*.

Мезомерный и индуктивный эффект могут комбинироваться по-разному для разных заместителей.

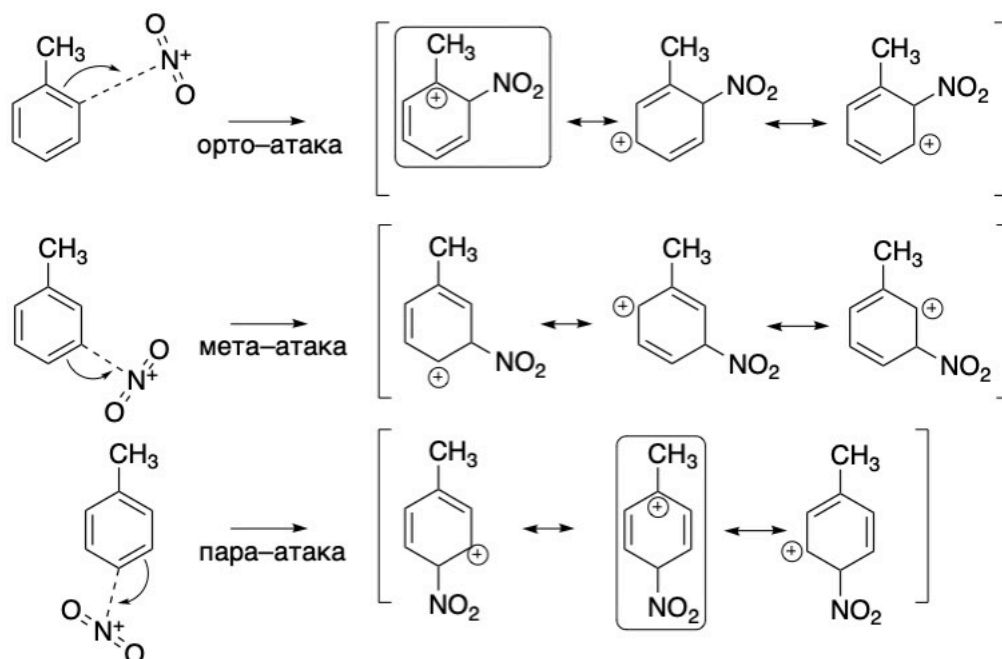
2. Приведите пример трех заместителей с деактивирующим индуктивным эффектом. **[3 балла]**

3. Приведите пример трех заместителей с активирующим мезомерным эффектом. **[3 балла]**

Различные резонансные структуры могут позволить нам определить какие положения в ароматическом наиболее предпочтительны для электрофила. Рассмотрим региоселективность на примере нитрирования толуола.

На первой стадии в реакциях электрофильного ароматического присоединения бензольное кольцо присоединяет электрофил и нарушает ароматичность, образуя положительный заряд. Если электрофил присоединяется в орто– или пара–положение, то одна из резонансных

структур будет стабилизирована электроположительной метильной группой. Таким образом, переходное состояние (сигма-комплекс) становится более стабильным и предпочтительным к образованию. Если же электрофил присоединится в мета-положение, то никакой дополнительной стабилизации не будет.



Стабилизация переходного состояния может происходить как благодаря индуктивному эффекту, так и благодаря сопряжению кратных связей.

4. В реакции нитрования толуола образуется почти в два раза больше орто-продукта, чем пара-продукта несмотря на то, что оба имеют одинаковое количество стабилизированных резонансных структур. В чем причина? **[2 балла]**

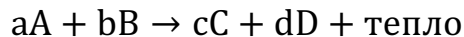
5. Определите наиболее вероятные продукты для следующих реакций. Изобразите формулы переходных состояний, объясняющую региоселективность ваших реакций. Установите для каждого случая является ли бензольное кольцо активированным или деактивированным.

- Нитрование нитробензола
- Нитрование фенола
- Сульфонирование хлорбензола **[6 баллов]**

[16 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 оставшая 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:

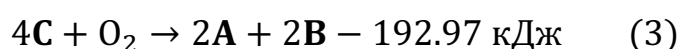
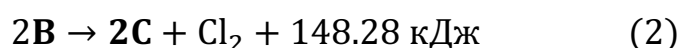
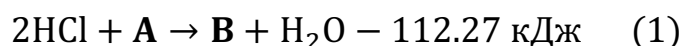
$$K_p = \frac{p(C)^c \cdot p(D)^d}{p(A)^a \cdot p(B)^b}$$

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.

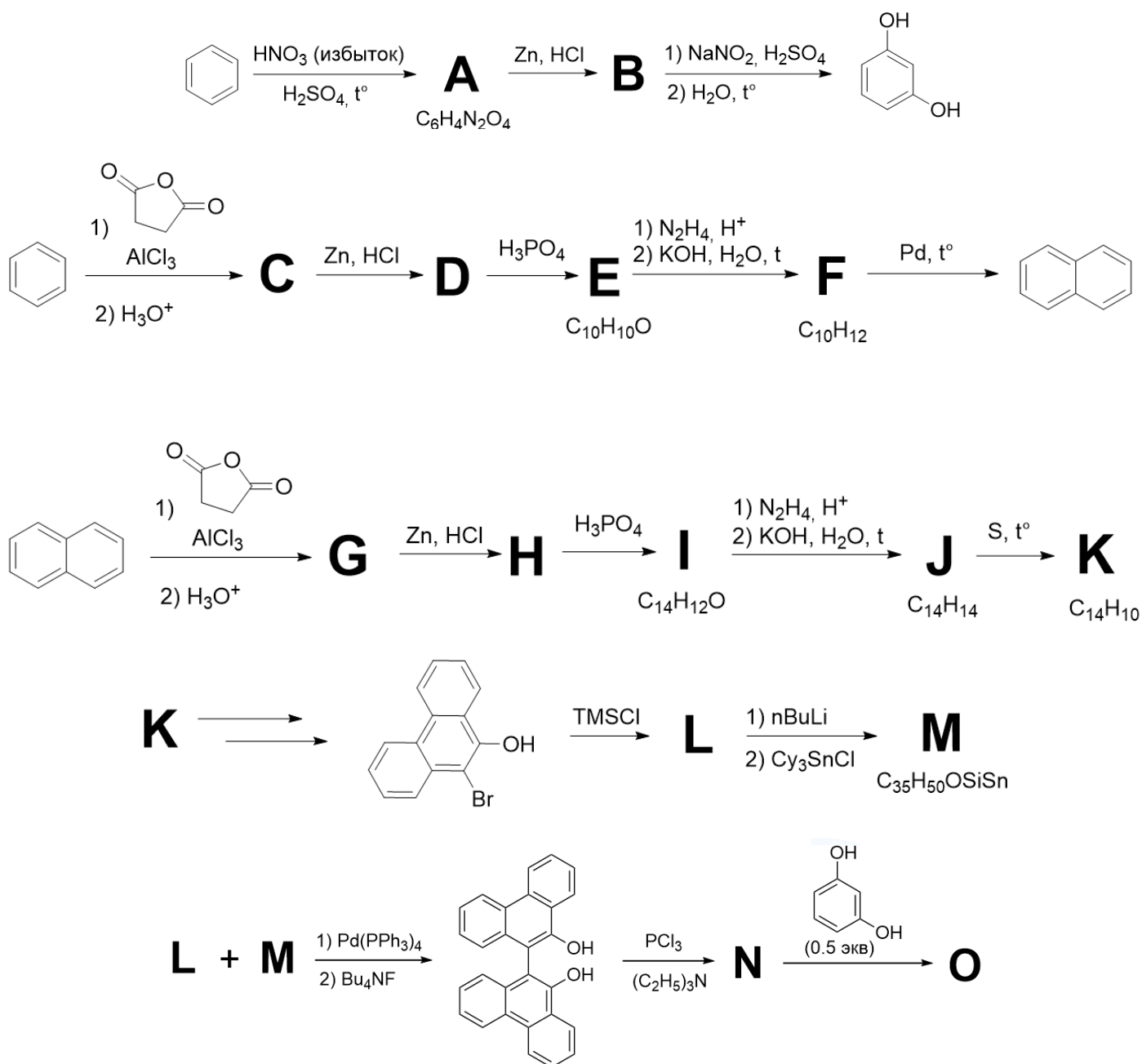
1. Напишите общее уравнение реакции, катализируемой соединениями металла. [1 балл]

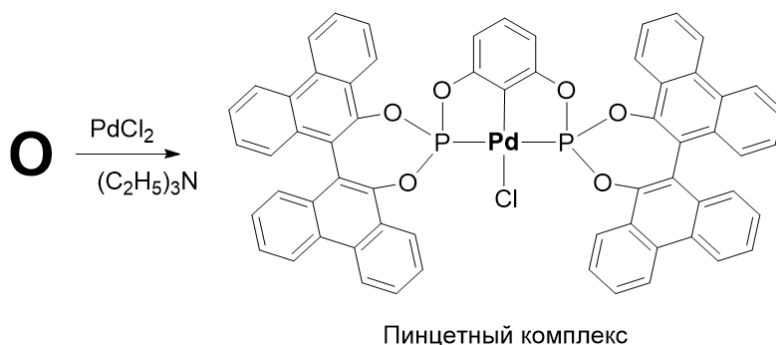
2. Определите состав соединений **A-C**. Ответ подтвердите расчетом. **[3 балла]**
3. Выразите $\Delta_r H$ катализируемой реакции из пункта 1 через теплоты отдельных стадий. **[2 балла]**
4. Предложите по одному лабораторному и промышленному способу получения целевого продукта катализируемой реакции. **[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.

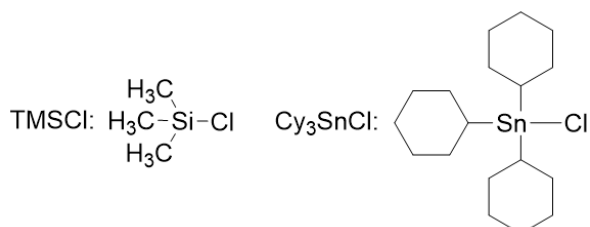




Расшифруйте синтез пинцетного комплекса и укажите структурные формулы веществ **A-O**, если известно, что:

- 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
- Cu_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 Cu_3SnCl .



[15 баллов]