



Комплект задач
Beyond Olympiad #2
по Химии
I тур
10 класс
26 февраля 2022

Регламент олимпиады

На выполнение олимпиады Вам дается 3 часа. Начало олимпиады: 11:00 по времени г. Алматы (GMT +6), 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 окончанию 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. Решения первого тура Олимпиады по химии принимаются в течение **20 минут** после окончания олимпиады. Код курса: **P536BW**.

Памятка участнику:

- Из канцелярских принадлежностей **разрешаются**: карандаши, ручки, ластик, линейка.
- **Разрешается** пользоваться калькулятором (простым, инженерным или 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 повлекут к **дисквалификации** участника, а также к **запрету на участие** во всех последующих Beyond Olympiad.

Результаты будут оглашены в течении 21 дня после окончания Олимпиады.

При наличии вопросов по проведению олимпиады следует также писать на почту chemistry@bcedu.kz или olympiads@bc-pf.org или в официальные аккаунты соц. сетей BEYOND CURRICULUM.

Организаторы, составители задач и жюри олимпиады:

- Альмуханов Амир, ученик НИШ ХБН г. Караганда
- Бисенали Санжар, ученик НИШ ФМН г. Астана
- Касымалы Мадияр, ученик БИЛ г. Караганда
- Молдагулов Галымжан, студент KAIST
- Мужубаев Абильмансур, студент NU
- Нурланова Альмира, ученица НИШ ХБН г. Павлодар
- Тайшыбай Айдын, студент NU
- Турсын Нуржан, студент PTE
- Черданцев Владислав, студент MIT

Желаем успехов!

Данный комплект состоит из 5 задач:

Задача 1. Потенциометрия (Бисенали С.).....	6
Задача 2. Кинетика органических реакций (Альмуханов А.)	11
Задача 3. Синтез анестезирующего вещества (Тайшыбай А.).....	16
Задача 4. Удивительный минерал (Нурланова А.).....	18
Задача 5. Некое органическое вещество (Мужубаев А.).....	21

Номер задачи	Максимальный балл за задачу	Вес задачи
1	17	20
2	24	20
3	8	20
4	24	20
5	19	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. Потенциометрия (Бисенали С.)

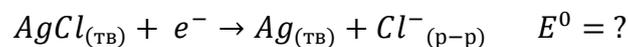
1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	Всего	% от общего
1	3	2	1	8	2	17	20

Потенциометрия – один из методов электрохимического анализа, который применяется для определения конечной точки титрования и состава раствора. Как правило, для этого в анализируемый раствор погружают рабочий и стандартный электроды. Первый служит местом для протекания окислительно-восстановительных реакций, а относительно второго электрода определяется электродвижущая сила раствора. По мере добавления титранта в аналит разница потенциалов меняется, и исходя из этого появляется возможность определить количественный состав анализируемого раствора.

1. В электрохимии все потенциалы измеряются относительно стандартного водородного электрода, чей потенциал принят за ноль, но в потенциометрии вместо него предпочитают каломельный или хлорсеребряный электроды. Почему?

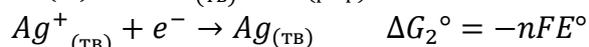
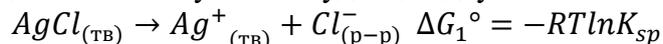
Стандартный водородный электрод довольно трудно использовать, так как нужно сохранять одновременно и давление водорода в 1 бар, и $[H^+]$ в 1М, а значение их легко могут меняться в ходе побочных реакций в растворе, что увеличит ошибку в расчётах. Каломельный и хлорсеребряный электроды намного удобнее, потому что потенциал поддерживается за счет избытка Cl^- ионов. (1 балл)

2. Рассмотрим хлорсеребряный электрод подробнее. В нем протекает полуреакция:



Определите стандартный потенциал хлорсеребряного электрода, если $K_{sp}(AgCl) = 1.80 \cdot 10^{-10}$, а $E^{\circ}_{Ag^+/Ag} = 0.799$ В. Если Вы не смогли рассчитать $E^{\circ}_{AgCl/Ag}$, то тогда используйте значение 0.200 В для дальнейших расчетов.

Искомая полуреакция является суммой следующих двух:



(1 балл за идею о сумме реакций)



Поэтому общее изменение энергий Гиббса будет равно сумме энергий Гиббса двух верхних реакций:

$$\Delta G_1^{\circ} = -8.314 \cdot 298 \cdot \ln(1.8 \cdot 10^{-10}) = 55.6 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad (0.5 \text{ балла})$$

$$\Delta G_2^{\circ} = -96500 \cdot 0.799 = -77.1 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad (0.5 \text{ балла})$$

Тогда энергия Гиббса нашей полуреакции будет равна:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G_1^{\circ} + \Delta G_2^{\circ} = 55.6 - 77.1 = -21.5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad (0.5 \text{ балла})$$

Отсюда нетрудно найти потенциал:

$$E^{\circ} = \frac{\Delta G^{\circ}}{-nF} = -\frac{21500}{-96500} = 0.222 \text{ В (0.5 балла)}$$

3. При определении стандартного потенциала все концентрации растворенных веществ принимаются за единицу, однако в хлорсеребряном электроде используют насыщенный раствор KCl при $25^{\circ}C$. Если растворимость хлорида калия при этих условиях равна 355 грамм на литр воды, определите истинный потенциал сравнительного электрода.

Для начала напишем уравнение Нернста для данной ячейки:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln[Cl^{-}] \text{ (1 балл)}$$

Видно, что потенциал напрямую зависит от концентрации хлорид ионов, поэтому нужно найти его через растворимость KCl

$$n(KCl) = \frac{355}{39 + 35,5} = 4.765 \text{ mol (0.5 балла)}$$

Так как объем равен 1 литру, то концентрация хлорид ионов будет равна 4.765 М.

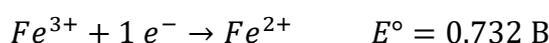
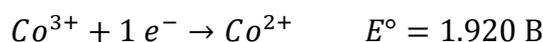
Подставляя в начальную формулу, находим, что $E = 0.1819 \text{ V}$ (0.5 балла)

Если же использовать 0.200 V, то получим 0.160 V.

Юному химику Султану срочно нужен был раствор $FeCl_2$ для одного эксперимента, но, к сожалению, этикетка склянки была потерта и на ней нельзя было разглядеть точную концентрацию. Помимо этого, кто-то из его коллег забыл закрыть склянку. Он сразу же понял, что концентрация двухвалентного железа уже не прежняя, так как малая часть его успела окислиться до Fe^{3+} . Чтобы предотвратить ошибку в расчётах предстоящего опыта, Султан решил определить новую концентрацию Fe^{2+} с помощью потенциометрии. Для этого он взял аликвоту 10 мл и разбавил её до 1 л. Дальше юный химик погрузил в раствор насыщенный хлорсеребряный и платиновый электроды и соединил их через потенциометр. В качестве титранта он решил использовать раствор $Co(NO_3)_3$ с концентрацией 0.05 М. До начала титрования потенциометр показывал напряжение 0.372V, а когда Султан добавил 16 мл титранта, значение прибора резко изменилось.

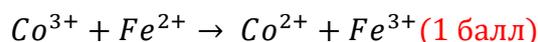


Вам могут пригодиться следующие значения:



Примите потенциал насыщенного хлорсеребряного электрода за 0.160 В, если вы не смогли найти его значение в предыдущем пункте.

4. Напишите уравнение реакции титрования



5. Рассчитайте концентрации Fe^{2+} и Fe^{3+} в исходном растворе, учитывая что в точке эквивалентности потенциал системы меняется быстрее всего. Какое значение Султан увидел на приборе после добавление 16 мл $CoCl_3$?

Сначала стоит вычислить напряжение на рабочем электроде:

$$E = E_{+} - E_{ref}$$

$$E_{+} = E + E_{ref} = 0.372 + 0.182 = 0.554 \text{ В (1 балл)}$$

Дальше найдем соотношение концентраций Fe^{2+} и Fe^{3+}

$$E_{+} = E^{\circ}_{Fe} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$0.554 = 0.732 - \frac{8.314 * 298}{96500} \ln \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = 1026 \text{ (1 балл)}$$

По условию точка эквивалентности наступает при добавлении 16 мл:

$$n(Co^{3+}) = n(Fe^{2+}) = c * V = 0.05 * 0.016 = 8 * 10^{-4} \text{ (0.5 балла)}$$

Из начального соотношения находим, что $n(Fe^{3+}) = 7,97 * 10^{-7}$.

В начальном растворе концентрация будет в 100 раз выше, так как аликвоту разбавили до 1 л.

$$[Fe^{2+}] = 0.08 \text{ М (0.5 балла)}$$

$$[Fe^{3+}] = 7.97 * 10^{-5} \text{ М (0.5 балла)}$$

Если использовать значение $E_{ref} = 0.160 \text{ В}$, то

$$[Fe^{2+}] = 8 * 10^{-4} \text{ М}$$

$$[Fe^{3+}] = 3,3 * 10^{-5} \text{ М}$$

Из полученных концентраций мы видим, что количество Fe^{3+} пренебрежимо мало, поэтому

$$n(Fe^{3+}) = n(Co^{2+}) \text{ (0.5 балла)}$$

$$n(Fe^{2+}) = n(Co^{3+}) \text{ (0.5 балла)}$$

Напишем уравнение Нернста для железа и кобальта:

$$E_+ = E^\circ_{Fe} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E_+ = E^\circ_{Co} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[Co^{2+}]}{[Co^{3+}]}$$

За составление системы из двух уравнений (0.5 балла)

Сложим два уравнения:

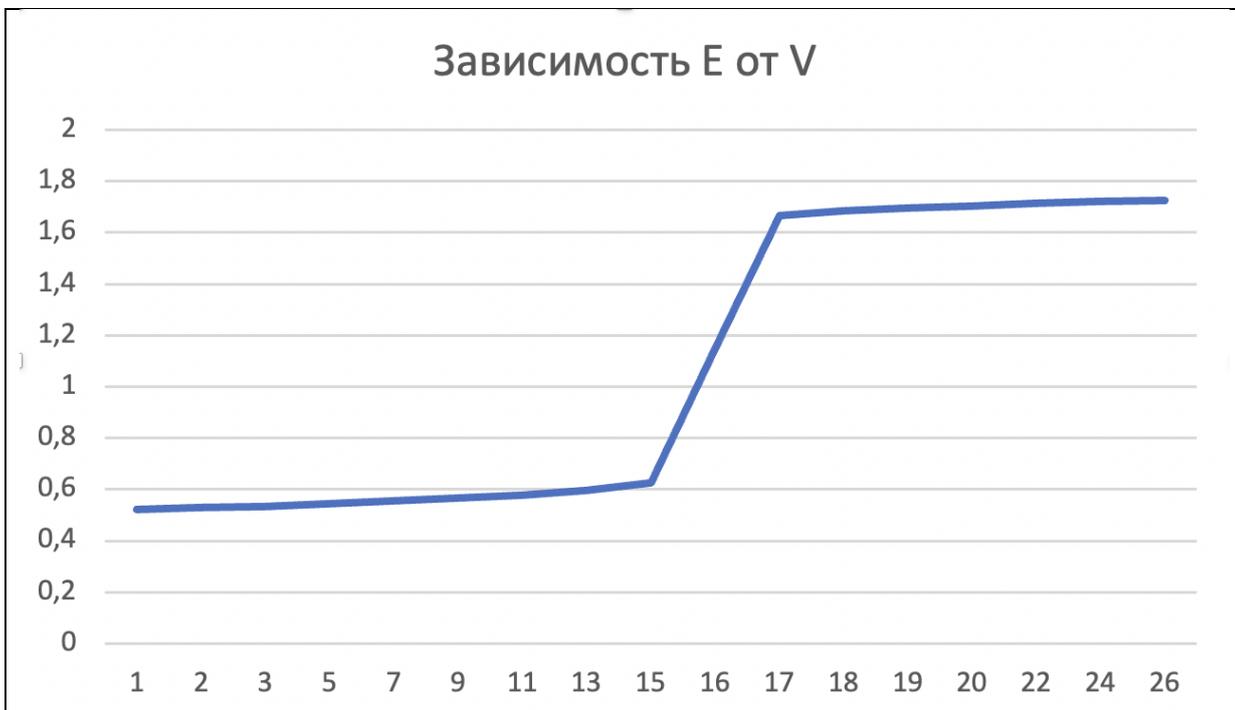
$$2E_+ = E^\circ_{Fe} + E^\circ_{Co} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} * \frac{[Co^{2+}]}{[Co^{3+}]}$$

Концентрации в логарифме сокращаются и находим, что

$$E_+ = \frac{E^\circ_{Fe} + E^\circ_{Co}}{2} = \frac{1.92 + 0.732}{2} = 1.326 \text{ V (1 балл)}$$

$$E = E_+ - E_{ref} = 1.144 \text{ V (1 балл)}$$

6. Качественно изобразите график зависимости E от объема добавленного титранта V (мл).



Уравнение Нернста:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

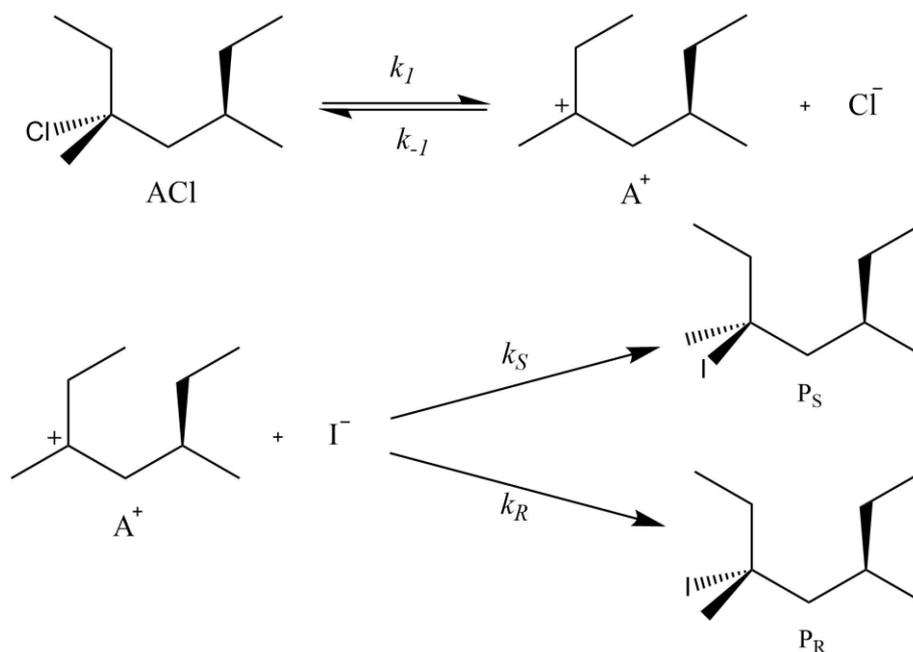
Где E° – стандартный электродный потенциал, R – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж моль⁻¹ К⁻¹), T – температура в кельвинах, n – количество электронов в полуреакции, F – постоянная Фарадея (96500 Кл моль⁻¹), Q – соотношение продуктов и реагентов в реакции восстановления.

Задача 2. Кинетика органических реакций (Альмуханов А.)

1.1	1.2	2.1	2.2	Всего	% от общего
8	4	5	7	24	20

Органическая химия – один из самых завораживающих разделов химии. Органические вещества окружают нас всюду, от синтетических красителей и полимеров, до нейромедиаторов и гормонов в живых организмах. В этой задаче вам предлагается исследовать кинетику органических реакций.

1. Одним из основных типов органических реакций являются S_N1 реакции, протекающие с образованием относительно стабильного карбокатионного интермедиата. При этом, в зависимости от реагента возможно образование пары диастереоизомеров. В качестве примера рассмотрим реакцию (3R,5R)-3,5-диметил-3-хлоргептана с йодид анионом.



- 1.1. Приняв, что карбокатионный интермедиат является высоко реактивной частицей, выведите уравнения для скоростей образования P_S и P_R , используя константы k_1 , k_{-1} , k_R , k_S , и $[ACl]$, $[Cl^-]$, $[I^-]$. Покажите, при каком условии уравнения скоростей образования P_R и P_S принимают вид уравнения скорости реакции первого порядка. Чему равно отношение $[P_S]$ к $[P_R]$ в итоговом растворе?

Запишем выражение для скорости изменения концентрации катиона, и применим квазистационарное приближение:

$$\frac{d[A^+]}{dt} = k_1[ACl] - k_{-1}[A^+][Cl^-] - k_S[A^+][I^-] - k_R[A^+][I^-]$$

(1 балл)

$$\frac{d[A^+]}{dt} = 0$$

$$k_1[ACl] = k_{-1}[A^+][Cl^-] + k_S[A^+][I^-] + k_R[A^+][I^-]$$

(1 балл)

Выразим концентрацию катиона:

$$[A^+] = \frac{k_1[ACl]}{k_{-1}[Cl^-] + (k_S + k_R)[I^-]}$$

(1 балл)

Запишем уравнение для скорости образования продуктов P_R и P_S :

$$r_R = \frac{d[P_R]}{dt} = k_R[A^+][I^-]$$

$$r_S = \frac{d[P_S]}{dt} = k_S[A^+][I^-]$$

(1 балл)

Подставим выражение для концентрации катиона в уравнения скоростей и получим уравнения:

$$r_R = \frac{d[P_R]}{dt} = \frac{k_1 k_R [ACl][I^-]}{k_{-1}[Cl^-] + (k_S + k_R)[I^-]}$$

$$r_S = \frac{d[P_S]}{dt} = \frac{k_1 k_S [ACl][I^-]}{k_{-1}[Cl^-] + (k_S + k_R)[I^-]}$$

(1 балл)

Данные уравнения примут вид уравнения скорости реакции первого порядка при условии $k_{-1}[Cl^-] \ll (k_S + k_R)[I^-]$, то есть при значительно малых концентрациях $[Cl^-]$. (1 балл)

$$r_R = \frac{d[P_R]}{dt} = \frac{k_1 k_R [ACl][I^-]}{k_{-1}[Cl^-] + (k_S + k_R)[I^-]} \approx \frac{k_1 k_R [ACl]}{k_S + k_R}$$

$$r_S = \frac{d[P_S]}{dt} = \frac{k_1 k_S [ACl][I^-]}{k_{-1}[Cl^-] + (k_S + k_R)[I^-]} \approx \frac{k_1 k_S [ACl]}{k_S + k_R}$$

(1 балл)

Используя приближение $\frac{[A]}{[B]} \approx \frac{\frac{d[A]}{dt}}{\frac{d[B]}{dt}}$, выразим отношение $[P_S]$ к $[P_R]$:

$$\frac{[P_S]}{[P_R]} \approx \frac{r_S}{r_R} = \frac{k_S[A^+][I^-]}{k_R[A^+][I^-]} = \frac{k_S}{k_R} \quad (1 \text{ балл})$$

- 1.2. E_{aR} , E_{aS} – энергии активаций реакций образования P_R и P_S , соответственно. Вычислите значение $\Delta E_a = E_{aS} - E_{aR}$, если отношение $[P_S]$ к $[P_R]$ равняется 1.500 при 25.0°C, и 1.270 при 65.0°C.

Используя уравнение Аррениуса, перезапишем отношение $[P_S]$ к $[P_R]$:

$$\frac{[P_S]}{[P_R]} = \frac{k_S}{k_R} = \frac{A_S e^{-\frac{E_{aS}}{RT}}}{A_R e^{-\frac{E_{aR}}{RT}}} = \frac{A_S}{A_R} e^{\frac{E_{aR} - E_{aS}}{RT}} = \frac{A_S}{A_R} e^{-\frac{\Delta E_a}{RT}}$$

(1 балл)

Обозначим 25.0°C и 65.0°C как T_1 и T_2 и запишем для них уравнение, выведенное в предыдущем шаге:

$$1.500 = \frac{[P_S]_1}{[P_R]_1} = \frac{A_S}{A_R} e^{-\frac{\Delta E_a}{RT_1}}$$

$$1.275 = \frac{[P_S]_2}{[P_R]_2} = \frac{A_S}{A_R} e^{-\frac{\Delta E_a}{RT_2}}$$

(1 балл)

Поделим второе уравнение на первое и выразим ΔE_a :

$$\frac{1.500}{1.275} = e^{\frac{\Delta E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

$$\frac{\Delta E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \ln \left(\frac{1.500}{1.275} \right)$$

$$\Delta E_a = \frac{R \ln \left(\frac{1.500}{1.275} \right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

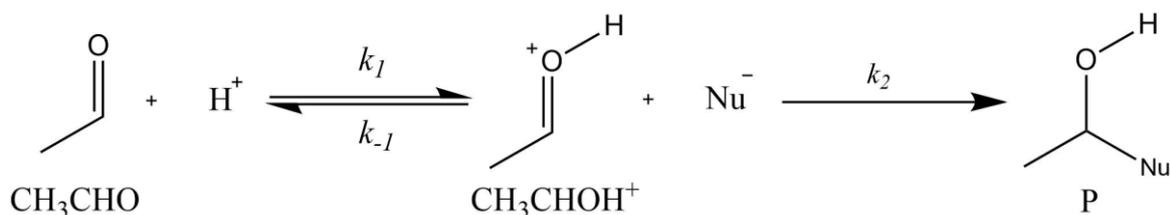
(1 балл)

Подставим T_1 и T_2 в полученное выражение, и вычислим значение ΔE_a :

$$\Delta E_a = \frac{R \ln \left(\frac{1.5}{1.275} \right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{8.314 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1} \cdot \ln \left(\frac{1.500}{1.275} \right)}{\frac{1}{(65.0 + 273.15) \text{ К}} - \frac{1}{(25.0 + 273.15) \text{ К}}} = -3.406 \text{ кДж моль}^{-1}$$

(1 балл)

2. Другим примечательным типом органических реакций являются реакции нуклеофильного присоединения к карбонильной группе, часто встречающиеся в органическом синтезе. Возьмём за пример реакцию ацетальдегида с произвольным нуклеофилом в растворе с кислотным катализатором.



- 2.1.** Выразите скорость образования продукта через концентрации $[CH_3CHO]$, $[H^+]$, $[Nu^-]$, и константы k_1 , k_{-1} , k_2 . Учтите, что образующийся катион является нестабильным и быстро вступает в реакции.

Аналогично с решением пункта **1.1.**, запишем выражение для скорости изменения концентрации катиона, и применим квазистационарное приближение:

$$\frac{d[CH_3CHOH^+]}{dt} = k_1[CH_3CHO][H^+] - k_{-1}[CH_3CHOH^+] - k_2[CH_3CHOH^+][Nu^-]$$

(1 балл)

$$\frac{d[CH_3CHOH^+]}{dt} = 0$$

$$k_1[CH_3CHO][H^+] = k_{-1}[CH_3CHOH^+] + k_2[CH_3CHOH^+][Nu^-]$$

(1 балл)

Выразим концентрацию катиона:

$$[CH_3CHOH^+] = \frac{k_1[CH_3CHO][H^+]}{k_{-1} + k_2[Nu^-]}$$

(1 балл)

Запишем уравнение для скорости образования продукта:

$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_2[CH_3CHOH^+][Nu^-]$$

(1 балл)

Подставим концентрацию катиона в уравнение скорости и получим ответ:

$$r = \frac{k_1 k_2 [Nu^-]}{k_{-1} + k_2 [Nu^-]} [CH_3CHO][H^+]$$

(1 балл)

- 2.2.** Кислотность раствора может поддерживаться постоянной за счёт буферной системы. Постройте на одной координатной плоскости схематичные графики зависимости скорости образования продукта от концентрации нуклеофила для двух различных постоянных значений $[H^+]$: меньшего $[H^+]_1$ и большего $[H^+]_2$. Обоснуйте форму графиков, обозначьте рядом с каждым графиком соответствующее ему значение $[H^+]$.

При очень маленьких значениях $[Nu^-]$ ($k_2[Nu^-] \ll k_{-1}$) уравнение скорости примет вид:

$$r = \frac{k_1 k_2 [Nu^-]}{k_{-1} + k_2 [Nu^-]} [CH_3CHO][H^+] \approx \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 [Nu^-] [CH_3CHO][H^+]$$

Следовательно, для маленьких значений $[Nu^-]$ график скорости имеет растущий линейный вид. (1 балл)

При очень больших значениях $[Nu^-]$ ($k_2[Nu^-] \gg k_{-1}$) уравнение скорости примет вид:

$$r = \frac{k_1 k_2 [Nu^-]}{k_{-1} + k_2 [Nu^-]} [CH_3CHO][H^+] \approx k_1 [CH_3CHO][H^+]$$

Следовательно, для больших значений $[Nu^-]$ график скорости имеет вид горизонтальной линии (имеет горизонтальную асимптоту $r = k_1 [CH_3CHO][H^+]$). (1 балл)

Основываясь на данных рассуждениях, построим схематичные графики зависимости r от $[Nu^-]$:

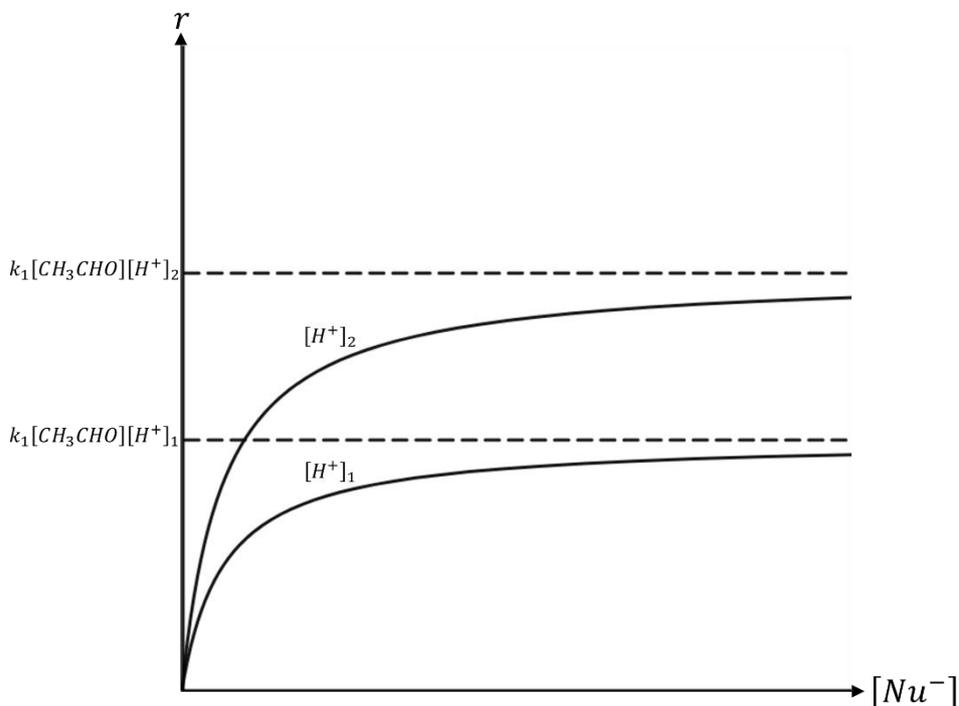


График 1 (1 балл)

График 2 (1 балл)

Обозначения координат: r ; $[Nu^-]$ (1 балл)

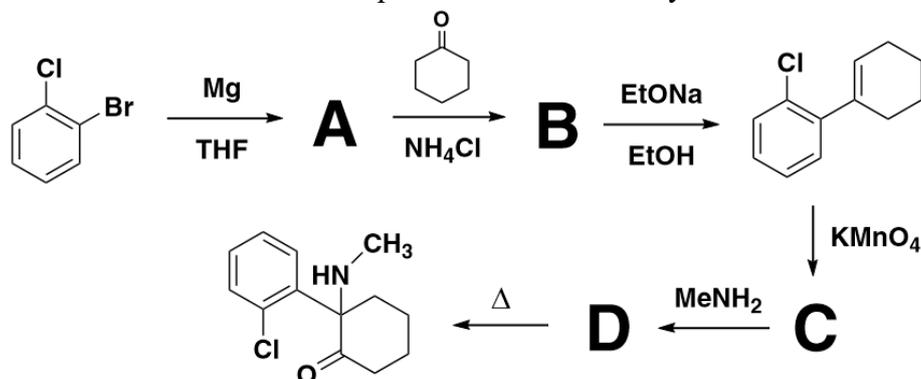
Обозначения графиков: $[H^+]_1$; $[H^+]_2$ (1 балл)

Обозначения асимптот: $k_1[CH_3CHO][H^+]_1$; $k_1[CH_3CHO][H^+]_2$ (1 балл)

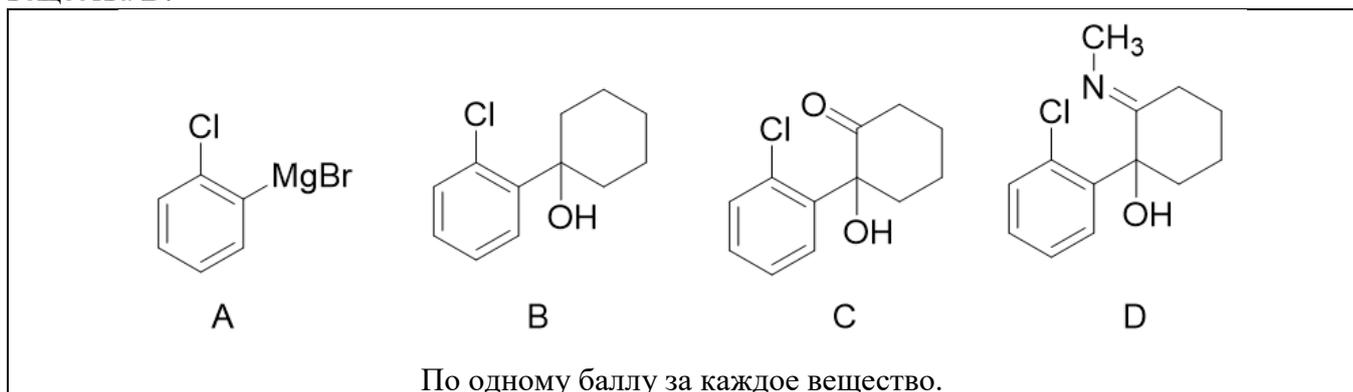
Задача 3. Синтез анестезирующего вещества (Тайшыбай А.)

3.1	3.2	3.3	Всего	% от общего
4	2	2	8	20

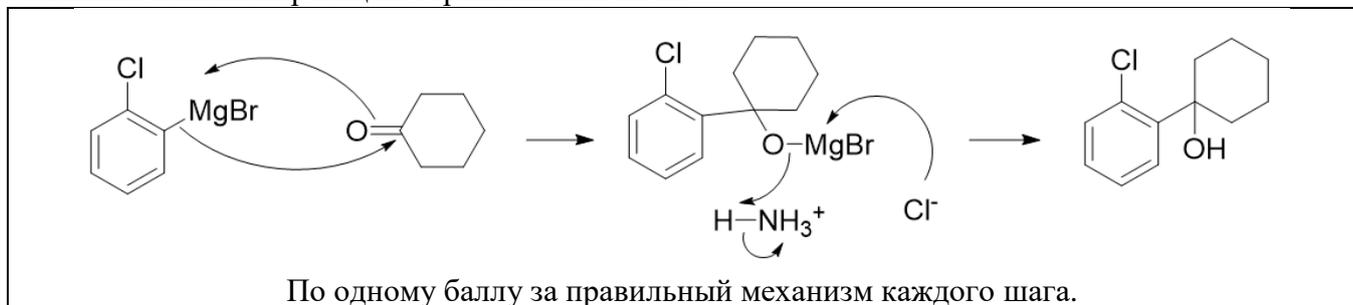
Кетамин представляет собой органическое соединение, широко применяемое в медицине в качестве анестезии и наркоза. В данной задаче Вам представлен один из путей синтеза кетамина



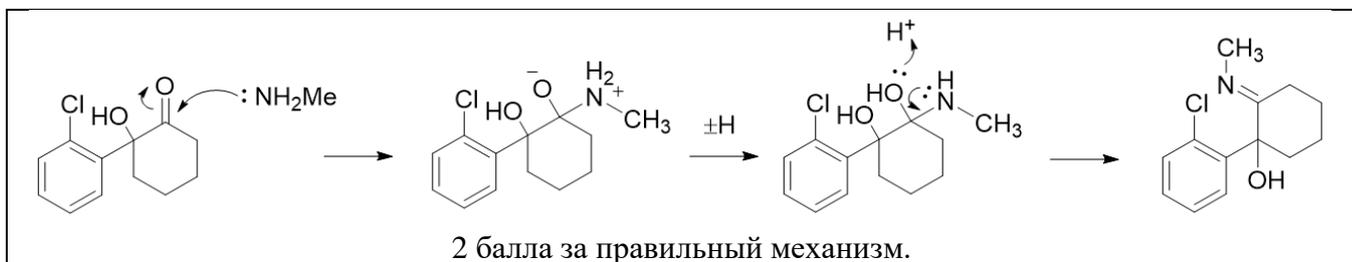
1. Определите соединения **A–D**, если известно, что в ИК спектре соединений **B, C, D** присутствует широкий сигнал при $3200-3600\text{ см}^{-1}$, а реакция финальная реакция является перегруппировкой вещества **D**.



2. Запишите механизм реакции образования **B** из **A**.

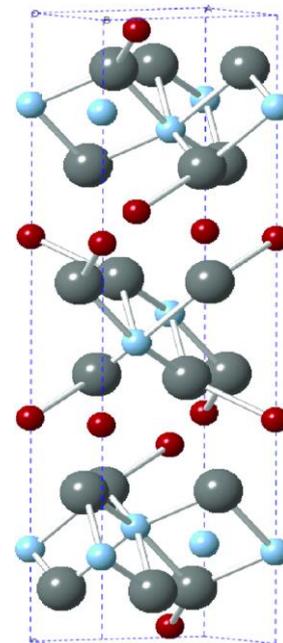


3. Запишите механизм реакции образования **D** из **C**.



Задача 4. Удивительный минерал (Нурланова А.)

4.1	4.2	4.3	Всего	% от общего
8	1	15	24	20



1. Некий минерал **Z**, впервые найденный в России на Южном Урале, является важным сырьем в производстве переходного металла **X** и его производных (оксидов, галогенидов и тд).

Известно что

- Один из элементов (**Y**) в составе этого минерала является металл, известный нам с давних пор, в честь которого была названа эпоха в истории. Соли этого металла окрашивают пламя горелки в светло-желтый цвет.
- Кислород входит в состав минерала. Массовая доля кислорода составляет 31.64%.

Кристаллическая ячейка минерала приведена справа. Ключ: серые атомы – O, голубые – X, красные – Y.

- 1.1. Определите металлы **X** и **Y**, а также формулу искомого минерала **Z**. Приведите ваши расчёты.

По описанию очевидно, что металл **Y** – железо. (1 балл)

Анализируя кристаллическую решетку минерала, выводим общую формулу минерала. Количество атомов кислорода в одной кристаллической решетке – 18 (1 балл), количество атомов железа = $8 \times \frac{1}{4} + 4 = 6$ (1.5 балл), количество атомов **X** = $8 \times \frac{1}{4} + 4 = 6$ (1.5 балл).

Из этих данных выводим брутто-формулу минерала – $XFeO_3$ (0.5 балл).

Далее:

$$\omega(O) = \frac{15.999 \times 3}{55.845 + A_r(X) + 15.999 \times 3} = 31.64\%$$

Отсюда $A_r(X) = 47.855$, соответственно **X** = Ti. (1.5 балл)

Формула искомого минерала – $FeTiO_3$. (1 балл)

В случае решения задач без использования кристаллической решетки также выдается полный балл.

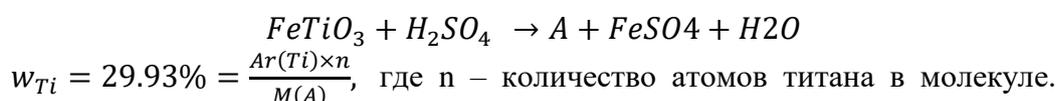
Максимум 8 баллов за пункт.

- 1.2. Сколько формульных единиц содержится в кристаллической ячейке минерала?

Количество атомов кислорода в одной кристаллической ячейке – 18, количество атомов железа – 6, количество атомов титана – 6. $Ti_6Fe_6O_{18} = (TiFeO_3)_6$. (Данные с предыдущего пункта)
6 формульных единиц содержится в элементарной ячейке. (1 балл)

2. При растворении минерала **Z** в концентрированной серной кислоте при 110 – 120 °С приводит к образованию белого вещества **A** ($w_x = 29.93\%$) и сульфата металла **Y** (реакция 1). Если обработать **A** каустической содой то образуется соединение **B** (реакция 2), содержащего 49.04% кислорода по массе. Нагрев вещества **B** приводит к образованию **C** (реакция 3) – оксид металла **X**, для получения которого данный минерал служит сырьем. Реакция соединения **B** с пероксидом водорода и водой дает необычный кристаллогидрат **D**, содержащий в себе пероксоанион (реакция 4). Возьмите, что стехиометрические коэффициенты в этой реакции – 1:1:1. Массовая доля металла **X** в **D** = 31.93%.

2.1. Определите формулы зашифрованных веществ **A** – **D**, а также запишите уравнения реакций 1 – 4. Покажите ваши расчёты.



Соответственно $M(A) = \frac{Ar(Ti) \times n}{0.2993} = 159.93n \frac{\text{г}}{\text{моль}}$. Судя по реакции, вещество **A** может содержать титан и сульфат анион SO_4^{2-} . Запишем формулу **A** как $Ti_nX_y(SO_4)_m$, где **X** неизвестный анион.

Предположим, что $n=1$:

Тогда $M(A) = 159.93 \text{ г/моль}$. Далее, отнимаем массу известных нам анионов и катионов. $M(SO_4^{2-}) = 96.056 \text{ г/моль}$. Максимальное количество сульфат аниона в составе этого вещества – 1. $M_{\text{ост}} = 159.93 - 47.867 - 96.056 = 16.007$, что соответствует массе кислорода. Проверяем на корректность по общему заряду соединения: $Ti^{4+} O^{2-} SO_4^{2-}$. Все сходится, можем выводить формулу. Формула соединения **A** - $TiOSO_4$.



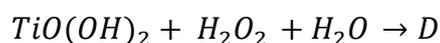
Это реакция обмена между сульфатом титанила (TiO^{2+}) и гидроксидом натрия. Очевидно, что образуется гидроксид титанила $TiO(OH)_2$.

Также, можно было найти соединение **B**, используя данную массовую долю кислорода.

$w_O = 49.04\% = \frac{Ar(O) \times m}{M(B)}$, где m – количество атомов кислорода в молекуле.

Соответственно $M(B) = \frac{Ar(O) \times m}{0.4904} = 32.62m \frac{\text{г}}{\text{моль}}$. Очевидно, что $m \neq 1$, так как соединение с молярной массой 32.62г не могло содержать атом титана с атомной массой 47.867г. Таким же образом, $m \neq 2$, соединение с молярной массой $65.24 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$, не может состоять из титана и двух атомов кислорода. При $m = 3$, молярная масса **B** составляет = 97.87. Отнимаем массу трех атомов кислорода и атома титана: $97.87 - 47.867 - 48 = 2$, что соответствует двум атомам водорода. Формула соединения **B** – $TiO(OH)_2$.

По описанию **C** – оксид металла **X**, соответственно TiO_2 .



$w_{Ti} = 31.93\% = \frac{Ar(Ti) \times l}{M(A)}$, где l – количество атомов титана в молекуле.

Коэффициенты реагентов 1:1:1, так что **D** содержит всего один атом

титана. Соответственно $M(D) = \frac{Ar(Ti) \times l}{0.3193} = 149.91 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$. Отнимаем массу титана и пероксоаниона: $149.91 - 47.867 - 32 = 70$. Знание коэффициентов реагентов дает знать сколько и какие элементы остались. Остались 6 атомов водорода, 4 атома кислорода (в общем 6, -2 на пероксоанион), что соответствует 3 молекулам воды и одному кислороду, который будет в составе соединения. Формула соединения D выглядит так: $TiO(O)_2 \cdot 3 H_2O$.

A – $TiOSO_4$ (2 балла)*

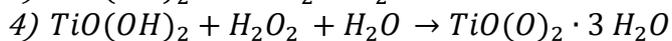
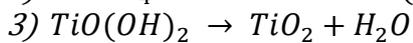
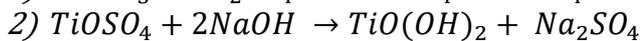
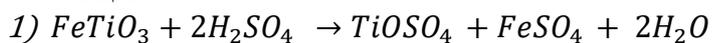
B – $TiO(OH)_2$ (2 балла)*

C – TiO_2 (1 балл)

D – $TiO(O)_2 \cdot 3 H_2O$ (2 балла)*

* - Если соответствующие расчеты не были предоставлены, не объяснена логика выведения вещества 0.5 баллов за вещество.

Реакции:



За каждую правильную реакцию с коэффициентами – 2 балла. Ошибка с коэффициентами -1 балл за реакцию. Максимально 15 баллов за пункт.

Задача 5. Некое органическое вещество (Мужубаев А.)

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	Всего	% от общего
3	6	4	3	3	19	20

Соединение **A** широко используется в производстве пластмассы. В кислых условиях оно может образовывать циклическое соединение **B** (реакция 1). При гидролизе **B** можно получить **C** (реакция 2), которое может распадаться на **A** и воду (реакция 3).

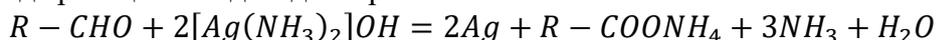
Также известно, что при добавлении к 1 грамм вещества **A** аммиачного раствора оксида серебра стенки сосуда покрываются блестящим налётом массой в 14.37 грамм, а также выделяется газ **D** (реакция 4). При неполном восстановлении газа **D** образуется газ изоэлектронный молекулярному азоту.

1. Установите химическую формулу вещества **A** и покажите свои расчеты.

Реакция (реакция серебряного зеркала) с аммиачным раствором оксида серебра (реагент Толленса) говорит о том, что соединение **A** содержит в себе фрагмент альдегидной группы. Посчитаем количество вещества серебра, которое покроеет сосуд:

$$n = \frac{14.37}{108} = 0.133 \text{ моль (1 балл)}$$

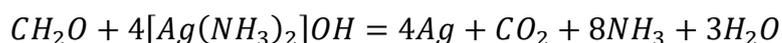
В общем виде реакцию альдегидов с реактивом Толленса можно записать как:



Проведем расчеты для молярной массы альдегида:

$$M = \frac{1}{0.133} = 15 \text{ г/моль}$$

Очевидно, что соединение с молярной массой в 15 г/моль не может содержать в себе альдегидной группы, поэтому, можно сделать заключение о том, что альдегидом был формальдегид, который вступает в реакцию серебряного зеркала дважды. Тогда реакция:



Что соответствует расчетам:

$$M = \frac{3.12}{\frac{0.416}{4}} = 30 \text{ г/моль (1 балл)}$$

Таким образом, **A** – формальдегид. (1 балл)

2. Приведите структурные формулы соединений **B**, **C** и **D**, если известно, что **B** в три раза тяжелее **A**.

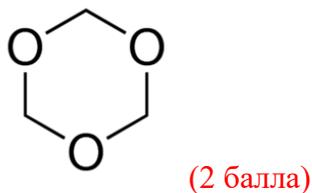
В ходе реакции выделяется два газа – аммиак и углекислый газ. Какой из них газ **D** можно установить благодаря информации об его восстановлении. В молекуле аммиака азот находится в его низшей степени окисления, восстановления тут не получится. CO_2 же может восстановиться до CO . Нарисуем структуры Льюиса для молекулы CO и N_2 и убедимся, что они изоэлектронны друг-другу:



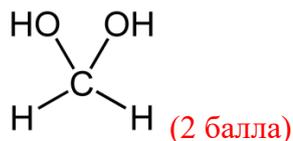
Тогда, газ Д - CO_2 . (1 балл за установление)



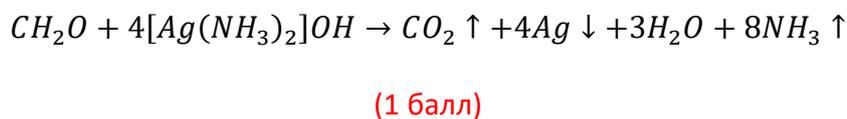
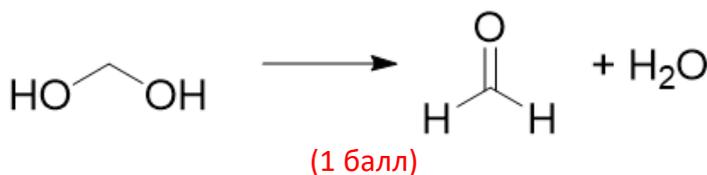
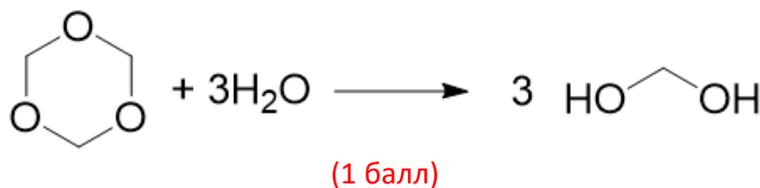
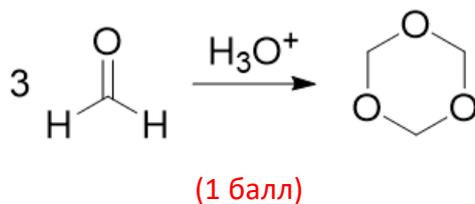
Если В в три раза тяжелее А, можно предположить, что это тример формальдегида. В кислом растворе формальдегида образуется следующее циклическое соединение:



Гидролиз этого соединения будет приводить к метандиолу, который может распадаться на воду и формальдегид:



3. Запишите уравнения реакций 1 – 4.



4. Какую геометрическую форму имеет соединение **D**? Нарисуйте структуру Льюиса для вещества **D**.

Согласно теории отталкивания электронных пар валентной оболочки, молекула CO_2 имеет линейную геометрическую форму. (1 балл)

Структура Льюиса для нее:



5. Рассчитайте абсолютное значение энтропии 2.72 моль газа **D** при температуре 0 К.

Для одной молекулы CO_2 свойственно всего одно микросостояние при 0К. (1 балл)

Тогда, согласно основам статистической термодинамики:

$$S_{\text{одна молекула}} = k \ln(W)$$

$$S_{2.72 \text{ моль}} = 1.38 * 10^{-23} * \ln(1^{2.72 * N_A}) = 0 \text{ J/K} \quad (2 \text{ балла})$$