



**Комплект решения
Beyond Olympiad #3
по Химии**

I тур

Старшая лига

10-12 класс

3 декабря 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 на почту chemistry@bc-pf.org (Инструкции по отправки 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 отправить на почту chemistry@bc-pf.org, используя ту же почту, которую указали при регистрации. Решения первого тура Олимпиады по химии принимаются в течение **20 минут** после окончания олимпиады.

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@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
- Илюсизов Ринат, ученик №8 лицея для одаренных детей г. Павлодар
- Касымалы Мадияр, студент NU
- Қоршыбек Диас, ученик БИЛ г. Тараз
- Молдагулов Галымжан, аспирант the Pennsylvania State University
- Нурланова Альмира, ученица НИШ ХБН г. Актау
- Нұрғалиев Санжар, студент NU
- Рахимбаева Тамила, ученица НИШ ХБН г. Павлодар

Желаем успехов!

Данный комплект состоит из 5 задач:

Задача 1. Разминка(Альмуханов А.)	6
Задача 2. Ферментативная кинетика(Нұрғалиев С.)	8
Задача 3. Начало квантовой химии(Нурланова А.)	12
Задача 4. Химия соединения элемента Y(Қоршыбек Д.)	12
Задача 5. Сплошная асимметрия(Касымалы М.)	19

Номер задачи	Максимальный балл за задачу	Вес задачи
1	8	11
2	28	14
3	22	13
4	28.5	15
5	25	17

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

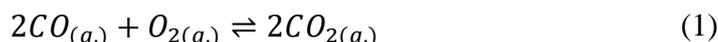
1 H 1.008												13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	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. Растворение цинка

1.1	1.2	1.3	Всего	% от общего
3	2	3	8	11

Решая олимпиадные задачи, вы наверняка сталкивались с энтальпией реакции и законом Гесса. В этой задаче вам предлагается ознакомиться с некоторыми из понятий, связанных с энтальпией и равновесием реакций. Рассмотрим реакцию горения монооксида углерода:



Справочные данные для $T = 298\text{K}$:

$$\Delta H_f^\ominus (CO_{2(g)}) = -393.5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_f^\ominus (CO_{(g)}) = -110.5 \text{ кДж/моль}$$

1. Используя справочные данные, рассчитайте стандартную энтальпию реакции горения СО при 298К. Укажите, является ли реакция экзотермической, или эндотермической. В какую сторону сместится равновесие реакции при повышении температуры?

Стандартную энтальпию реакции можно найти, отняв энтальпию образования реагентов от энтальпии образования продуктов.

$$\Delta H_r^\ominus = \Delta H_f^\ominus (CO_{2(g)}) \cdot 2 - \Delta H_f^\ominus (CO_{(g)}) \cdot 2$$

$$\Delta H_r^\ominus = (-393.5 \text{ кДж/моль} + 110.5 \text{ кДж/моль}) \cdot 2 = -566.0 \text{ кДж/моль}$$

(1 балл)

Реакция экзотермическая. *(1 балл)*

По принципу Ле Шателье, повышение температуры сместит равновесие реакции влево/ в сторону реагентов. *(1 балл)*

На самом деле, энтальпия реакции меняется с изменением температуры. Данное изменение может быть описано законом Кирхгоффа. По закону Кирхгоффа, для небольших изменений в температуре, изменение энтальпии реакции можно описать следующей формулой:

$$\Delta H_r^\ominus (T_2) = \Delta H_r^\ominus (T_1) + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

Для реакции горения СО:

$$\Delta C_p = -12.93 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

2. Рассчитайте энтальпию реакции горения СО при температурах 200К и 375К.

Подставив в формулу ответ из предыдущего пункта, константу и температуру $T_2 = 200\text{K}$, мы получим стандартную энтальпию реакции при 200К.

$$\begin{aligned} \Delta H_r^\ominus (200\text{K}) &= -566.0 \text{ кДж/моль} - 12.93 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль} \cdot (-98\text{K}) \\ &= -564.7 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

(1 балл)

Аналогично, рассчитаем энтальпию реакции при 375К.

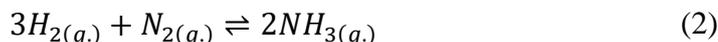
$$\Delta H_{r.}^{\ominus} (375\text{K}) = -567.0 \text{ кДж/моль}$$

(1 балл)

Более точно равновесие в реакциях можно описать с помощью свободной энергии Гиббса. Для этого необходимо использовать следующую формулу:

$$\Delta G_{r.}^{\ominus} = \Delta H_{r.}^{\ominus} - T\Delta S_{r.}^{\ominus}$$

Рассмотрим изменение энергии Гиббса на примере процесса Габера:



Справочные данные при $T = 298\text{K}$:

$$\Delta H_{f.}^{\ominus} (\text{NH}_{3(g)}) = -46.00 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{r.}^{\ominus} = -198.3 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

3. Рассчитайте стандартную энтальпию реакции синтеза аммиака. Приняв, что энтальпия и энтропия не меняются с изменением температуры, рассчитайте критическую температуру $T_{\text{крит.}}$. Укажите в листе ответов, при каком условии равновесие реакции будет смещено в сторону продуктов.

Рассчитаем энтальпию реакции.

$$\Delta H_{r.}^{\ominus} = \Delta H_{f.}^{\ominus} (\text{NH}_{3(g)}) \cdot 2 = -92.00 \text{ кДж/моль}$$

(1 балл)

При $T = T_{\text{крит.}}$, $\Delta G_{r.}^{\ominus} = 0$ кДж/моль. Следовательно:

$$\Delta H_{r.}^{\ominus} - T_{\text{крит.}} \Delta S_{r.}^{\ominus} = 0$$

$$T_{\text{крит.}} = \frac{\Delta H_{r.}^{\ominus}}{\Delta S_{r.}^{\ominus}}$$

$$T_{\text{крит.}} = \frac{-92.00 \text{ кДж/моль}}{-198.3 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}} = 463.9\text{K}$$

(1 балл)

Равновесие смещено в сторону продуктов при условии:

$T > T_{\text{крит.}}$

$T < T_{\text{крит.}}$

Задача 2. Ферментативная кинетика

2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	Всего	% от общего
2	6	5	9	6	28	14

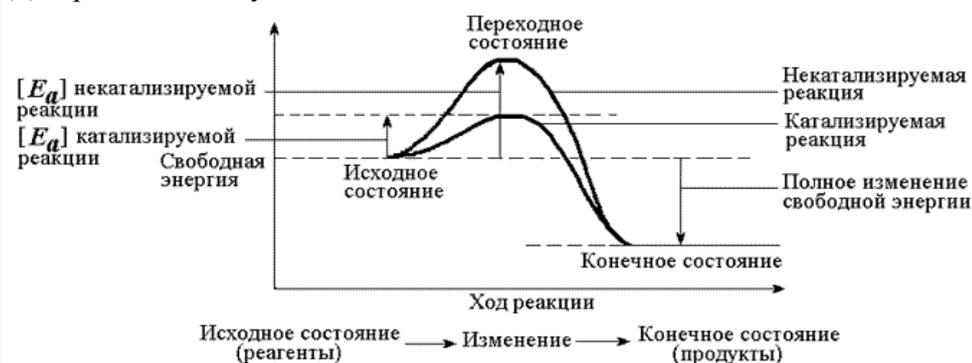
Большинство реакции в нашем организме катализируются ферментами. Ферменты имеют очень сильную каталитическую силу в отличие от неорганических катализаторов. Они обладают высокой степенью специфичности к своим субстратам, чрезвычайно ускоряют химические реакции и функционируют в водных растворах при очень мягких условиях.

1. Как и любой катализатор, ферменты понижают энергию активации реакции, путем стабилизации _____. Обоснуйте свой ответ.

- a) субстрата
- b) продукта
- c) переходного состояния
- d) интермедиата

Поскольку, энергия активации - разница энергий между переходным состоянием и реагентом, правильным ответом будет тот который уменьшает эту разницу.

Диаграмма для визуального понимания:



На диаграмме видно, что катализируемая реакция понижает энергию активации только за счет стабилизации переходного состояния. Правильный ответ - C. (2 балла)

GLUT1, фермент, присутствующий в мембране эритроцитов, переносит глюкозу в клетки. Рассмотрим кинетику данного процесса по механизму Михаэлис-Ментен:



- E — фермент
 S — субстрат
 ES — фермент-субстратный комплекс
 P — продукт

Материальный баланс для фермента: $[E]_0 = [E] + [ES]$, где $[E]_0$ - суммарная концентрация фермента.

2. Выведите уравнение для скорости образования продукта V, используя метод квазистационарного приближения, через концентрацию субстрата, суммарную концентрацию

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

фермента, и константы скорости k_{-1} , k_1 , k_2 . Используйте константу Михаэлиса

Скорость образования продукта равна $k_2[ES]$.

Распишем уравнение квазистационарного приближения:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0$$

Выведем выражение для концентрации ES:

$$[ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_{-1} + k_2} \quad (2 \text{ балла})$$

Распишем материальный баланс и выведем выражение для [ES]:

$$[E]_0 = [ES] + [E]$$

$$[ES] = \frac{k_1([E]_0 - [ES])[S]}{k_{-1} + k_2}$$

$$[ES](k_{-1} + k_2 + k_1[S]) = k_1[E]_0[S]$$

Поделим обе части на k_1 :

$$[ES] \left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S] \right) = [E]_0[S]$$

$$[ES](K_m + [S]) = [E]_0[S]$$

$$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{K_m + [S]} \quad (3 \text{ балла})$$

Скорость образования продукта равна:

$$V = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_m + [S]} \quad (1 \text{ балл})$$

(6 баллов за пункт)

3. Используя таблицу ниже и уравнение выведенное в п. 2, рассчитайте значения V_{\max} в ед. измерения $\text{нмоль мин}^{-1} \text{мкм}^{-3}$ и K_m , а также постройте график зависимости $\frac{1}{V}$ от $\frac{1}{S}$.

Примечание: V_{\max} – максимальная возможная скорость образования продукта, когда весь фермент существует в виде комплекса.

[S], мМ	1.0	2.0	4.0	10.0
V, нмоль мин ⁻¹ мкм ⁻³	1.0	1.5	2.0	2.5

Поскольку V_{\max} максимальная возможная скорость образования продукта при $[E]_0 = [ES]$, то $V_{\max} = k_2[E]_0$

Тогда скорость образования продукта будет равна:

$$V = \frac{V_{\max}[S]}{K_m + [S]}$$

Из этого равенства следует равенство их обратных величин:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_m + [S]}{V_{\max}[S]}$$

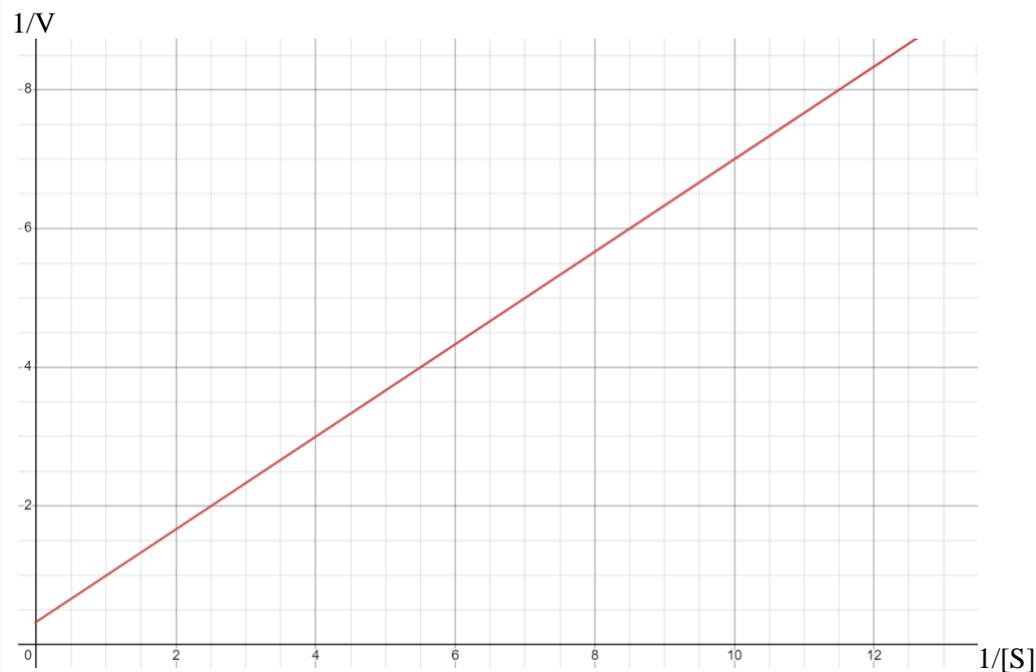
$$\frac{1}{V} = \frac{K_m}{V_{\max}[S]} + \frac{1}{V_{\max}}$$

Возьмем два значения для V и $[S]$ из таблицы, и решим систему уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{1}{1.0} &= \frac{K_m}{V_{\max} \times 1.0} + \frac{1}{V_{\max}} \\ \frac{1}{2.0} &= \frac{K_m}{V_{\max} \times 4.0} + \frac{1}{V_{\max}} \end{aligned}$$

$V_{\max} = 3 \text{ нмоль мин}^{-1} \text{ мкм}^{-3}$ (1.5 балла, 1 балл при отсутствии ед. измерения)

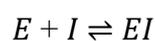
$K_m = 2 \text{ мМ}$ (1.5 балла, 1 балл при отсутствии ед. измерения)



Абцисса – $\frac{1}{[S]}$, ордината – $\frac{1}{v}$
(2 балла за график)

GLUT4 – другой фермент, имеющий схожую функцией с GLUT1, чаще подвергается ингибированию различными молекулами.

Fasentin (N-[4-хлор-3-(трифторметил)фенил]-3-оксобутанамид), вещество-ингибитор фермента GLUT4, действующее по механизму неконкурентного ингибирования:



Константа равновесия для реакции ингибирования: $K_I = \frac{[E][I]}{[EI]}$

4. Выведите уравнение скорости образования продукта по механизму неконкурентного ингибирования V_I .

$$[E]_0 = [E] + [ES] + [EI]$$

$$[ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_{-1} + k_2}$$

$$[EI] = \frac{[E][I]}{K_I}$$

$$[E]_0 = [E] + \frac{[E]k_1[S]}{k_{-1} + k_2} + \frac{[E][I]}{K_I}$$

$$[E] = \frac{[E]_0}{\left(1 + \frac{k_1[S]}{k_{-1} + k_2} + \frac{[I]}{K_I}\right)}$$

$$[ES] = \frac{k_1[S]}{k_{-1} + k_2} \times \frac{[E]_0}{\left(1 + \frac{k_1[S]}{k_{-1} + k_2} + \frac{[I]}{K_I}\right)}$$

$$[ES] = \frac{k_1[S][E]_0}{\left(k_{-1} + k_2 + k_1[S] + (k_{-1} + k_2)\frac{[I]}{K_I}\right)}$$

$$[ES] = \frac{[S][E]_0}{\left(K_m\left(1 + \frac{[I]}{K_I}\right) + [S]\right)}$$

$$V_I = k_2[ES] = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_m\left(1 + \frac{[I]}{K_I}\right) + [S]}$$

(9 баллов за пункт)

5. В пробирке содержатся GLUT4 и 5 мМ глюкозы. K_m и K_I для GLUT4 равны 10 мМ и 1 мМ соответственно. Рассчитайте концентрацию *Fasentin*, при котором скорость образования составит 10% от изначального.

$$V_I = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_m\left(1 + \frac{[I]}{K_I}\right) + [S]} = 0.1V$$

$$\frac{k_2[E]_0[S]}{K_m\left(1 + \frac{[I]}{K_I}\right) + [S]} = \frac{0.1k_2[E]_0[S]}{K_m + [S]}$$

$$0.1\left(K_m\left(1 + \frac{[I]}{K_I}\right) + [S]\right) = K_m + [S]$$

$$0.1\left(10\left(1 + \frac{[I]}{1}\right) + 5\right) = 10 + 5; \quad [I] = 13.5 \text{ мМ}$$

(6 баллов за пункт)

Задача 3. Начало квантовой химии

1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	Всего	% от общего
2	2	4	8	3	3	22	13

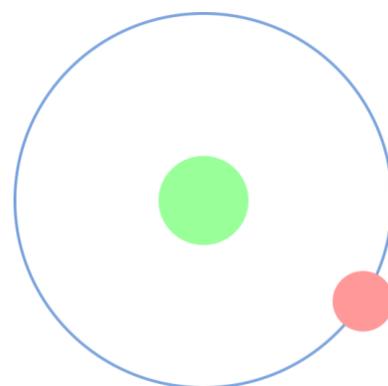
К концу 19 века ученые считали, что всё фундаментально важное было открыто и исследовано; таблица Менделеева была построена, Кекуле удалось предложить правильную циклическую структуру бензола, кинетика была объяснена работой Аррениуса. Отрасль физики развивалась нога в ногу; исследования Сади Карно привели к формулировке того, что сейчас называется энтропией и вторым законом термодинамики. За этой работой последовало полное развитие Джосайей Гиббсом области термодинамики. Вскоре ученые обнаружат, что законы физики также имеют отношение к пониманию химических систем, что сформирует современную область физической химии. Именно тогда начали исследовать насколько применимы правила классической физики к квантовому миру.

Для последующих пунктов опирайтесь на рисунок сбоку.

1. Назовите силу, возникшую между положительно и отрицательно заряженными частицами. Напишите формулу этой силы.

Эта сила – электростатическое притяжение. (1 балл)

Формула – $F = \frac{q_1 q_2}{4\epsilon_0 \pi r^2}$ (1 балл)



2. Какая сила действует на тело, вращающееся по округлой орбите? Напишите формулу этой силы.

Эта сила – центробежная сила. (1 балл)

Формула – $F = \frac{mv^2}{r}$ (1 балл)

Одной из самых важных моделей для представления квантового мира является модель Бора. Модель Бора описывает энергию электрона на определенной орбитали водородоподобной частицы данным уравнением $E = -R \frac{1}{n^2}$.

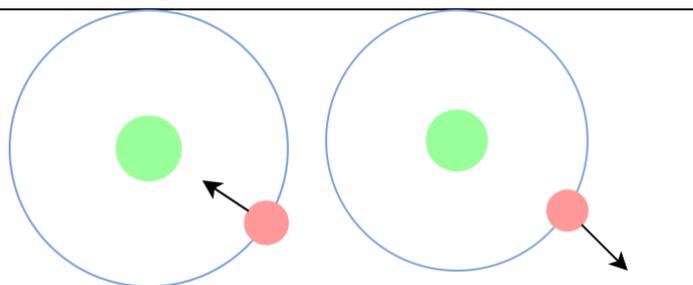
3. Рассмотрим модель Бора как фиксированный положительный заряд и вращающийся вокруг него отрицательный заряд. Укажите векторы всех сил, действующие на тела. Опишите, что будет происходить с отрицательным зарядом, если одна из сил окажется меньше другой? А если больше?

Подсказка: на тело действуют всего две силы.

Первый рисунок – вектор электростатической силы, а второй – центробежной. (2 балла)

Если электростатическая сила окажется меньше, чем центробежная, то расстояние от электрона к ядру будет увеличиваться. (1 балл)

Если электростатическая сила окажется больше, то электрон будет находиться к ядру ближе, чем в равновесном состоянии. (1 балл)



В этой задаче предлагается вывести значение R самостоятельно. Ответ без решения не принимается. Учтите, что число волн на орбите является целым.

4. Принимая в учет то, что система находится в равновесии, выведите выражение для радиуса орбитали. Учтите, что в конечной формуле не может быть скорости электрона и импульса. Используйте формулу волны де Бройля.

Подсказка: Равновесие - состояние, при котором красный объект движется по определенной траектории, которая показана синей линией на рисунке.

Система находится в равновесии, значит суммарный вектор равен нулю, а соответственно значения двух сил равны. (1 балл)
Значит,

$$\frac{q_1 q_2}{4\epsilon_0 \pi r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

Система предназначена для водородоподобных частиц, а значит модуль заряда частиц равен 1. Соответственно, $q_1 q_2$ можно заменить e^2 , где e – заряд электрона.
В формуле присутствует скорость, которой не должно быть в конечном ответе. Можно использовать формулу $p = mv$, и заменить скорость импульсом.

$$mv^2 = p * v = \frac{p^2}{m} \text{ (1 балл)}$$

В конечной формуле так же не может присутствовать импульс. Мы можем избавиться от импульса, используя формулу волны де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

Получаем: (2 балл)

$$\frac{e^2}{4\epsilon_0 \pi r^2} = \frac{h^2}{mr\lambda^2}$$

Также известно, что число волн на орбите является целым. Это означает, что в длине круга (если круг развернуть и сделать из границ линию) помещается целое количество волн. Значит $2\pi r = n\lambda$, где n – количество волн. (2 балл)

$$\lambda = \frac{2\pi r}{n}$$

$$\frac{e^2}{4\epsilon_0 \pi r^2} = \frac{h^2 n^2}{mr(2\pi r)^2}$$

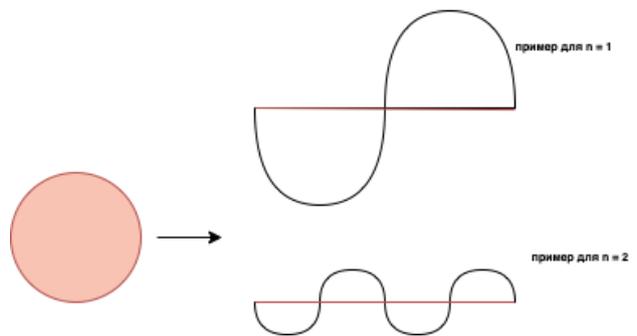


Рисунок предоставлен для лучшего понимания

$$\frac{e^2}{4\epsilon_0 \pi r^2} = \frac{h^2 n^2}{4m\pi^2 r^3} \text{ (1 балл)}$$

Сокращаем 4, π , r :

$$\frac{e^2}{\epsilon_0} = \frac{h^2 n^2}{m r \pi}$$

$$r = \frac{\epsilon_0 h^2 n^2}{e^2 m \pi} \text{ (1 балл)}$$

5. Выведите общую энергию системы.

$$E = E_k + E_p$$

$$E_k = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}$$

С предыдущего пункта известно, что

$$\frac{p^2}{2m} = \frac{h^2 n^2}{2m(2\pi r)^2}$$

И

$$r = \frac{\varepsilon_0 h^2 n^2}{e^2 m \pi}$$

E_p электрона – потенциальная энергия кулоновского взаимодействия электрона с ядром, соответственно $E_p = -\frac{e^2}{4\varepsilon_0 \pi r}$ (1 балл)

$$E = \frac{h^2 n^2}{2m(2\pi r)^2} - \frac{e^2}{4\varepsilon_0 \pi r^2}$$

Подставляем значение r : (1 балл)

$$E = \frac{h^2 n^2}{2m \left(2\pi \frac{\varepsilon_0 h^2 n^2}{e^2 m \pi} \right)^2} - \frac{e^2}{4\varepsilon_0 \pi \frac{\varepsilon_0 h^2 n^2}{e^2 m \pi}}$$

$$E = \frac{h^2 n^2 e^4 m^2 \pi^2}{8m\pi^2 \varepsilon_0^2 h^4 n^4} - \frac{e^4 m \pi}{4\varepsilon_0^2 \pi h^2 n^2}$$

Сокращаем: (1 балл)

$$E = \frac{e^4 m}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} - \frac{e^4 m}{4\varepsilon_0^2 h^2 n^2} = -\frac{e^4 m}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}$$

6. Выведите константу Ридберга через общую энергию.

Справочный материал:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = -\frac{e^4 m}{8\varepsilon_0^2 h^2 m^2} - \left(-\frac{e^4 m}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} \right)$$

(1 балл)

$$\Delta E = -\frac{e^4 m}{8\varepsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = hc * \frac{1}{\lambda}$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\frac{e^4 m}{8\varepsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)}{hc} = \frac{e^4 m}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

(1 балл)

$$R = \frac{e^4 m}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}$$

(1 балл)

Задача 4. Химия соединения элемента Y

4.1	4.2	4.3	4.4	Всего	% от общего
5	1.5	13	9	28.5	15

Минерал X - жёлтое ядовитое кристаллическое вещество, нерастворимое в воде. Образует жёлтые кристаллы моноклинной сингонии, параметры ячейки $a = 0,7108$ нм, $b = 0,7410$ нм, $c = 0,677$ нм, $\beta = 102,45^\circ$, $Z = 4$, $\rho = 6.16377 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$. В составе минерала есть элемент Y, свинец и кислород.

1. Установите формулу минерала

Чтобы найти массу одной ячейки, нужно воспользоваться формулой $m = \rho v$. Плотность ячейки известна; осталось посчитать объем:

$$V = abc \cdot \sin(\beta) = 0.7108 \cdot 0.741 \cdot 0.677 \cdot 10^{-21} \cdot \sin(102.45) = 3.482 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3 \quad (1 \text{ балл})$$

Дальше, выводим молярную массу, используя массу одной ячейки через пропорцию.

m одной ячейки соответствует — 4 молекулам, тогда

M одного моля таких ячеек соответствует — N_A молекулам.

$$M = \frac{\rho \cdot N_A \cdot V}{4} = \frac{6.16377 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 3.482 \cdot 10^{-22}}{4} = 323 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \quad (1 \text{ балл})$$

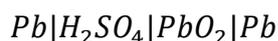
Формула минерала PbZO_n , составим таблицу для вычисления n :

n	Атомная масса Z	Соответствует ли существующему элементу?
1	100 г/моль	Нет
2	84 г/моль	Kr, Не подходит
3	68 г/моль	Нет
4	52 г/моль	Да, Cr

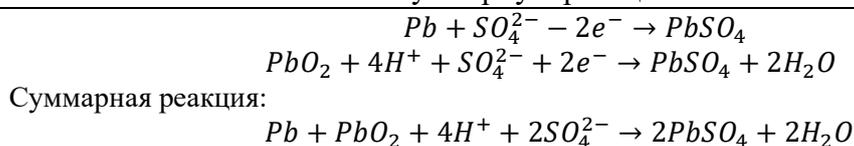
Соответственно, Y - Cr (1 балл), X - PbCrO_4 (2 балл)

5 баллов за пункт

Аккумуляторы можно использовать многократно, так как при пропускании через них постоянного тока от внешнего источника происходит регенерация израсходованных реагентов (зарядка аккумулятора). Наиболее распространённым является свинцовый аккумулятор:



2. Какие процессы протекают на электродах? Напишите реакции, протекающие на электродах и суммарную реакцию.



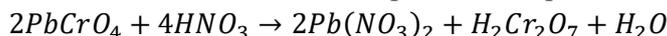
За каждую реакцию по 0.5 балла (1.5 балла за пункт)

При растворении в азотной кислоте минерала **X** образуется соль **B** и кислота **A**. При добавлении достаточного количества щёлочи (основания, KOH) к кислоте **A** происходит расщепление аниона и образуется соль **C**. При добавлении воды и сульфида аммиака к соли **C**, образуются осадки **D**, **E**. Осадок **E** простое вещество желтого цвета. Осадок **D** вещество серо-зеленого цвета. Оранжевые призматические кристаллы **F** образуются при взаимодействии **калиевой соли кислоты A** с концентрированной соляной кислотой (кроме **F** в результате реакции еще образуется вода, соотношение воды к калиевой соли кислоты $A = 1:1$). Эти же кристаллы можно получить в реакции хлорида калия с **G**, который является ангидридом кислоты **A**.

3. Найдите все неизвестные вещества (**A-G**) и напишите уравнения реакции.

Как мы вычислили с первого пункта минерал **X** – $PbCrO_4$.

Растворяется же это вещество в кислоте по нижеприведенной реакции:



Тогда соль **B** – $Pb(NO_3)_2$, а кислота **A** – $H_2Cr_2O_7$.

При добавлении щелочи к кислоте мы получаем хромат калия, а цвет раствора меняется из оранжевого на желтый, **C** – K_2CrO_4 .

Хроматы и дихроматы являются сильными окислителями, и поэтому при реакции с сульфидом аммиака сера будет восстановителем, то есть будет окисляться. Желтый осадок простого вещества – очевидный намек на простую серу (**E** – S), в то время как зеленое вещество **D** – гидроксид хрома (III).

Формула вещества **F** угадать сразу не так просто, поэтому нужно будет воспользоваться подсказкой о соотношении воды к начальному реагенту. Попробуем собрать реакцию образованию **F**:



Уравнивая мы видим, что должно быть две молекулы соляной кислоты, а также по закону сохранения массы можем из оставшихся атомов “собрать” молекулу **F**.

Выходит, что **F** – $K_2Cr_2O_6Cl_2$, однако структуру такому веществу нарисовать невозможно, поэтому надо сократить коэффициенты на два. **F** – $KCrO_3Cl$ также известный как хлорхромат калия.

Ангидрид кислоты **X**, то есть ее безводное производное **G** – это оксид хрома(VI), CrO_3 .

И так, мы получаем список всех веществ:

A – $H_2Cr_2O_7$ (1 балл)

B – $Pb(NO_3)_2$ (1 балл)

C – K_2CrO_4 (1 балл)

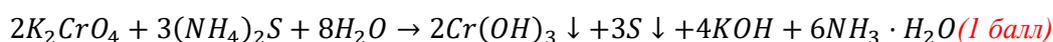
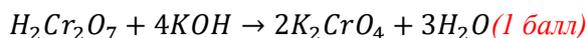
D – $Cr(OH)_3$ (вариант Cr_2O_3 тоже принимается) (1 балл)

E – S (1 балл)

F – $KCrO_3Cl$ (2 балла)

G – CrO_3 (1 балл)

Все реакции:



В 100 мл воды растворили кристаллогидрат хлорид элемента Y (*вещество 1*) (содержание кристаллической воды 40.525%) массой 533 мг. Образовался светло-зеленый комплекс (*вещество 2*). Температура замерзания полученного раствора оказалась ниже температуры замерзания чистой воды на 0,1116 °C. Далее при 0°C образуется фиолетовый высокоспиновый комплекс (*вещество 3*). Этот высокоспиновый комплекс окружен одинаковыми лигандами. При кипячении этого фиолетового комплекса образуется темно-зеленый комплекс с цис расположением лигандов (массовая доля кристаллической воды 13.508%, соотношение воды во внутренней сфере комплексе к кристаллической воде = 2:1) (*вещество 4*).

4. Найдите все зашифрованные вещества.

Справочные данные: криоскопическая константа воды 1.86K/моль.

$$V = abc * \sin(\beta)$$

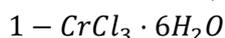
Хлорид элемента Y - $CrCl_3$. Используя данные о массовой доле кристаллической воды, можем найти молярную массу вещества (1):

$$M(1) = \frac{158.5}{1 - 0.40525} = 266.5 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Тогда,

$$m(H_2O) = 266.5 - 158.5 = 108 \frac{\text{г}}{\text{моль}}, \text{ количество кристаллизационной воды } \frac{108}{18} = 6.$$

Соответственно,



Находим количество моль *вещества 1*:

$$n(CrCl_3 \cdot 6H_2O) = \frac{0.533}{266.5} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

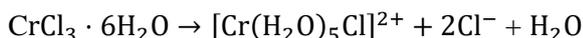
Используя криоскопическую константу, можно найти общее количество моль продуктов реакции:

$$n(2) = \frac{\Delta T}{K} \cdot m = \frac{0.1116}{1.86} \cdot 0.1 = 6 \cdot 10^{-3}$$

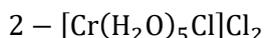
Можно найти соотношение количества моль продуктов к реагенту:

$$\frac{n(2)}{n(1)} = \frac{6 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} = 3$$

Такое соотношение возможно лишь при случае образования *вещества 2* и 2 ионов:



Соответственно,



Вещество 3 высокоспиновое, что наводит на мысль, что вокруг центрального атома слабые лиганды воды. Также, мы знаем, что металл в комплексе окружен одинаковыми лигандами.

Соответственно, 3 - $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$

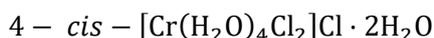
Лиганды в 4 веществе расположены цис-, что означает, что в составе комплекса два разных лиганда: вода и хлор. По массовой доле и соотношению можно определить *вещество 4*.

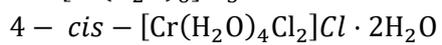
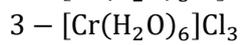
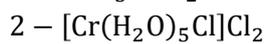
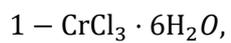
$$w(H_2O) = \frac{[Cr(H_2O)_{2n}Cl_m]Cl_{3-m} \cdot nH_2O}{18n} = 13.508\%$$

$$w(H_2O) = \frac{18n}{158.35 + 54n} = 13.508\%$$

$$n = 2$$

По условию задачи, *вещество 4* – цис комплекс.





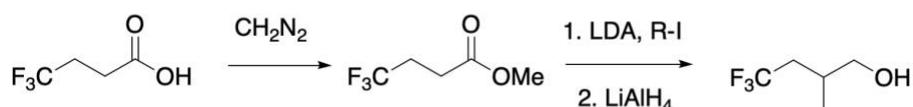
За нахождение веществ 1, 3–4 по 2 балла, за нахождение вещества 2 – 3 балла (9 баллов за пункт)

Задача 5. Сплошная асимметрия

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	Всего	% от общего
2	6	11	4	2	25	17

Хоть энантимеры и обладают одинаковыми физическими и химическими свойствами, между ними может быть колоссальная разница. Так, например, (R)-циталопрам практически не проявляет антидепрессантного действия, в отличие его энантиомера, (S)- циталопрама. По этой причине, получение энантимерно чистых соединений является одним из главных задач в органической химии.

Представьте себе такую ситуацию, что Вам необходимо алкилировать 4,4,4- трифторбутановую кислоту по α -атому углерода. Сделать это можно разными способами, например:

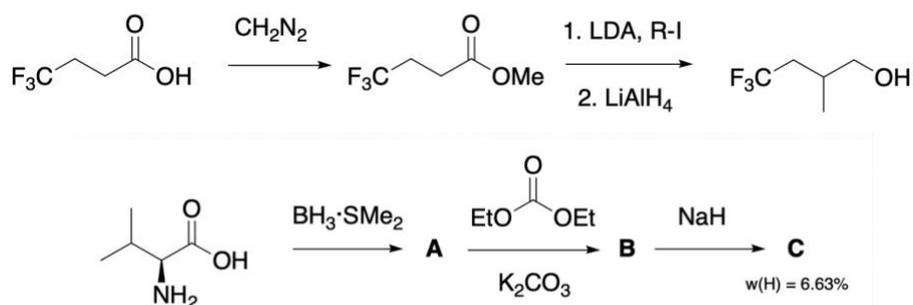


Однако, проблема заключается в том, что Вы на самом деле синтезируете потенциальное лекарство, которое должно быть энантимерно чистым. В таком случае необходимо искать другой метод алкилирования.

- Почему вышеприведенный способ алкилирования считается неудачным?

Дело в том, что при алкилировании с помощью LDA/R-I, образующийся на первой стадии енолят может атаковать R-I с двух сторон, что приводит к получению рацемической смеси. Поскольку наша задача заключается в получении энантимерно чистого соединения, данный метод является не совсем удобным для достижения исходной цели.
Полное и правильное объяснение – 2 балла, частичное объяснение – 1 балл.

Замечательным решением этой проблемы является использование «хиральных вспомогательных соединений» (здесь и далее, ХВС). Ниже представлен способ синтеза такого соединения из природной аминокислоты, L-валина:

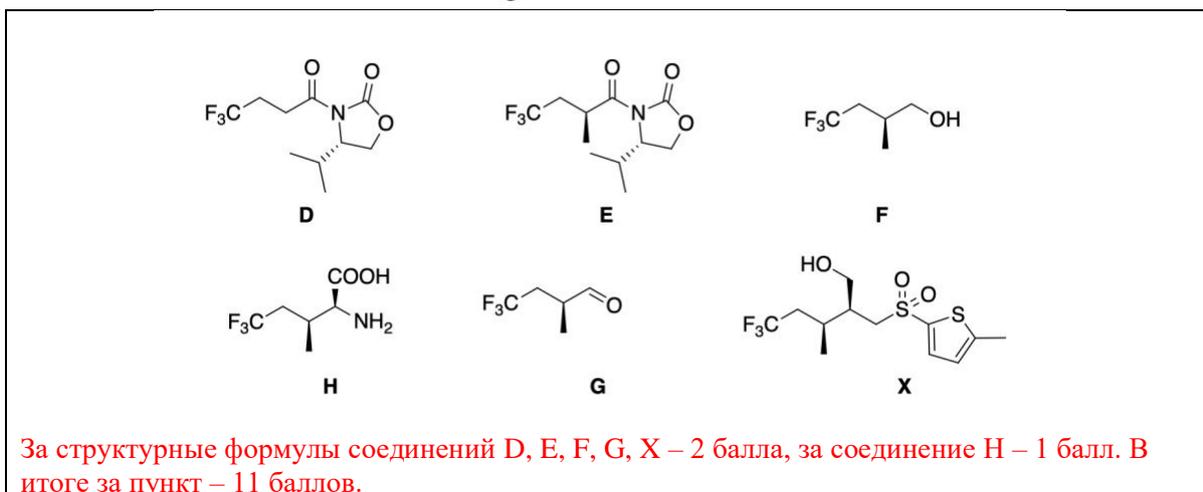
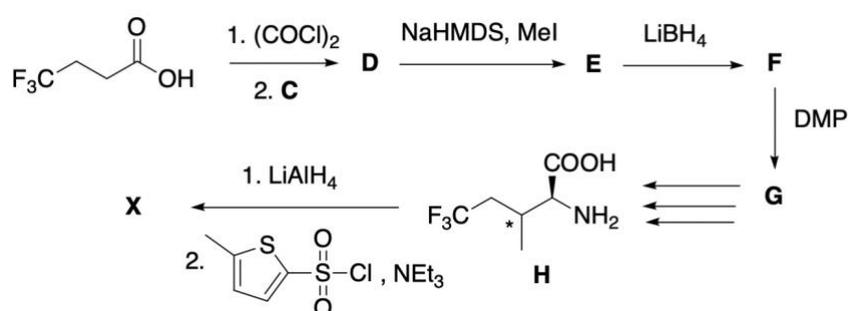


- Нарисуйте структурные формулы соединений А-С, с учетом стереохимии.



Вся суть использования ХВС заключается в том, что они внедряются в исходную молекулу, исполняют свою «роль», а затем уходят. Вам предстоит расшифровать частичный синтез вышеназванного потенциального лекарства, с использованием ХВС (С):

3. Нарисуйте структурные формулы соединений **D-X**, с учетом стереохимии, если известно, что в соединении **H** атом углерода, отмеченный звездочкой, имеет S конфигурацию.



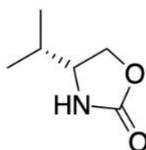
4. В чем заключается «роль» соединения **C** в синтезе?

На стадии превращения **D** в **E**, сначала образуется енолят, который затем атакует MeI только с одной стороны. Как можно заметить, атака происходит с менее стерически затрудненной стороны. Отсюда можно сделать вывод о том, что «роль» соединения **C** заключается в создании асимметрического центра путем затруднения одной стороны для атаки.

За правильное обоснование роли соединения **C** – 4 балла.

5. Предположим, что для синтеза вам необходимо получить соединение **H'**, которое отличается от **H** лишь относительной конфигурацией у атома углерода со звездочкой. Приведите структурную формулу любого ХВС, который содержит такой же гетероцикл как в **C**, которое необходимо использовать в этом случае.

Для получения соединения **H'** требуется такое «ХВС», которое обладает объемным заместителем, смотрящим по ту сторону экрана, как на примере ниже:



За любой пример «ХВС», удовлетворяющий условию пункта – 2 балла.