

**Республиканская олимпиада
по химии 2019
Заключительный этап**

Авторские решения
Теоретический тур
10 класс

Рекомендуемый список литературы:

Ниже предлагаем список литературы, рекомендуемый для подготовки к республиканской олимпиаде:

Для подготовки к задачам по физической химии:

- В. В. Еремин. Теоретическая и математическая химия. 978-5-4439-0151-0
- P. Atkins, J. de Paula. Elements of Physical Chemistry. 978-0198796701

Для подготовки к задачам по органической химии:

- J. E. McMurry. Organic Chemistry. 978-1305080485
- J. Clayden, N. Greeves, S. Warren. Organic Chemistry. 978-0199270293

Для подготовки к задачам по аналитической химии:

- Основы аналитической химии. Под редакцией Ю.А. Золотова (Том 1, 2)
- Алексеев. Количественный анализ

Для подготовки к задачам по общей и неорганической химии:

- C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. Inorganic Chemistry. 978-1292134147

Для закрепления рекомендуем решать задания прошлых лет Международной Менделеевской олимпиады. Их можно найти на сайте химического факультета МГУ

- <http://www.chem.msu.su/rus/olimp/welcome.html>

Также рекомендуем ознакомиться с задачами Международных Химических Олимпиад (IChO). Их, как правило, можно найти на сайте олимпиады. Например, можете посетить сайт IChO 2019:

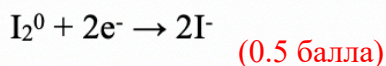
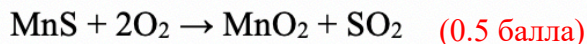
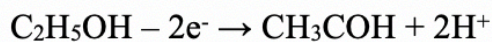
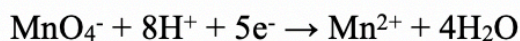
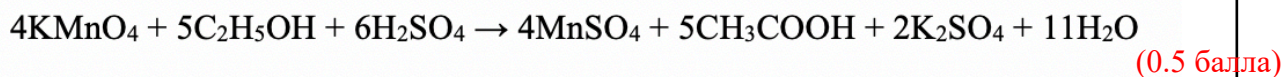
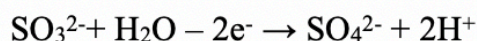
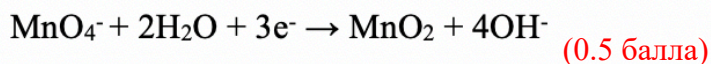
- <https://icho2019.paris/en/problemes/problemes-preparatoires-icho-2019/>

Более подробный план подготовки, а также советы олимпийцев прошлых лет можно найти в химическом сообществе:

- <http://pagodane.kz/plan>

Задача №1.

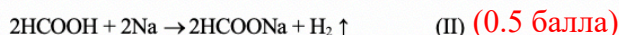
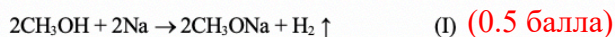
Всего	% от общего
6	6
	6



Задача №2.

Всего	% от общего
5	5
	5

Из компонентов смеси в реакцию с натрием вступают муравьиная кислота и метанол:



Вычислим количество вещества водорода, выделяющегося в реакциях и (II) по формуле

$$v(\text{H}_2) = V(\text{H}_2) / V_m; \quad v(\text{H}_2) = 0,15 \text{ моль.}$$

При обработке образовавшейся смеси продуктов (метоксида натрия CH_3ONa и формиата натрия HCOONa) разбавленным раствором щелочи протекает реакция гидролиза:



Масса щелочи в растворе увеличивается за счет протекания этой реакции образуется при этом $v(\text{NaOH}) = m(\text{NaOH}) / M(\text{NaOH})$; $v(\text{NaOH}) = 8 / 40 = 0,2$ моль. Из уравнения реакции (III) следует, что $v(\text{CH}_3\text{OH}) = v(\text{NaOH}) = 0,2$ моль. (0.5 балла)

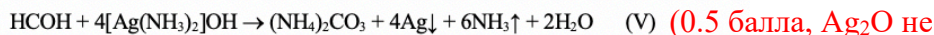
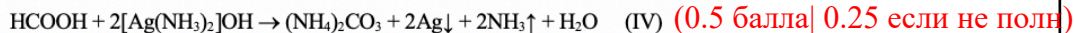
Таким образом, при образовании метоксида натрия в реакции (I) выделилось водорода:

$$v(\text{H}_2)_I = 0,5 \cdot v(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,5 \cdot 0,2 = 0,1 \text{ моль}$$

а в реакции (II)

$$v(\text{H}_2)_{II} = 0,15 - 0,1 = 0,05 \text{ моль.}$$

С гидроксидом диамминсеребра реагируют формальдегид и муравьиная кислота:



В реакции (IV) образуется серебра (0.5 балла)

$$v(\text{Ag})_{IV} = 2v(\text{HCOOH}) = 2 \cdot 0,1 = 0,2 \text{ моль}$$

Следовательно, в реакции (V) выделяется серебра $v(\text{Ag})_V = 0,28 - 0,2 = 0,08$ моль.

По уравнению реакции (V):

$$v(\text{HCOH}) = 0,25 \cdot v(\text{Ag})_V = 0,25 \cdot 0,08 = 0,02 \text{ моль} \quad (0.5 \text{ балла})$$

Вычислим массы всех компонентов исходной смеси по формуле

$$m(\text{HCOOH}) = 46 \cdot 0,1 = 4,6 \text{ г;}$$

$$m(\text{HCOH}) = 30 \cdot 0,02 = 0,6 \text{ г;}$$

$$m(\text{CH}_3\text{OH}) = 32 \cdot 0,2 = 6,4 \text{ г.}$$

Рассчитаем массу исходной смеси:

$$m(\text{смеси}) = m(\text{HCOOH}) + m(\text{HCOH}) + m(\text{CH}_3\text{OH}) = 4,6 + 0,6 + 6,4 = 11,6 \text{ г.} \quad (0.5 \text{ балла})$$

Массовую долю формальдегида найдем по формуле

$$\omega(\text{HCOH}) = m(\text{HCOH}) / m(\text{смесь})$$

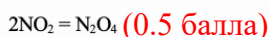
$$\omega(\text{HCOH}) = 0,6 / 11,6 = 0,0517 \text{ или } 5,17\% \quad (0.5 \text{ балла})$$

Задача №3.

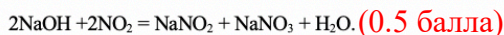
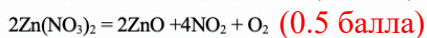
Всего	% от общего
6	6
	6

Бесцветный газ, поддерживающий горение, вероятно O_2 . При прокаливании обеих солей А и Б образуется ZnO – цинковые белила. Следовательно, это соли кислородсодержащих кислот. Веществ, имеющих бурю окраску, немного – например, NO_2 , Br_2 .

При охлаждении конденсируется в бурю жидкость и далее димеризуется с образованием бесцветных кристаллов



В таком случае А – нитрат цинка (1 балл)



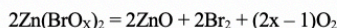
Проверяем это предположение: молекулярная масса $Zn(NO_3)_2$ – 189, NO_2 = 46.

пусть 2 • 189 г. нитрата – 100% массы,

тогда 4 • 46 г диоксида азота – x% массы

x = 48,7%, что соответствует условию.

Если бурые пары, выделившиеся при разложении соли Б – это бром, то



Определим, какая из солей кислородсодержащих кислот брома разлагалась. Пусть молекулярная масса соли X г, а брома – 160 г, тогда

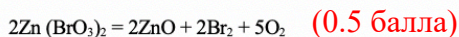
X г соли – 100%

160 г брома – 48–50%

если 48%, то X = 333 г, если 50%, то 320.

Итак M соли = 320 – 333 г. Существуют соли трех кислородсодержащих кислот брома – $HBrO$, $HBrO_3$, $HBrO_4$, с молекулярными массами 257, 321 и 353 соответственно. По условию подходит только бромат цинка: (1 балл)

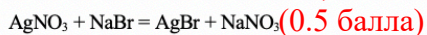
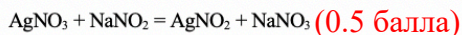
116



и далее:



При действии $AgNO_3$ на продукт взаимодействия NO_2 и Br_2 со щелочью выпадают осадки желтоватого цвета:

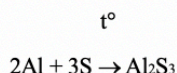


При взаимодействии NO_2 и Br_2 со щелочью в обоих случаях протекает реакция диспропорционирования. Из уравнений реакций видно, что из одного моля нитрата цинка образуется один моль нитрита натрия, а из одного моля бромата цинка образуется $5/3 = 1,7$ моль бромата натрия. Во втором случае выделится больше осадка, тем более что нитрит серебра растворим в воде, в отличие от бромида. В случае недостатка нитрата серебра выделится по массе больше бромида так как его молекулярная масса больше. (0.5 балла)

Задача №4.

Всего	% от общего
6	6
	6

При нагревании алюминия с серой образуется сульфид алюминия:



При обработке получившегося продукта избытком раствора гидроксида натрия выделение газа возможно только в том случае, если остался непрореагировавший алюминий:



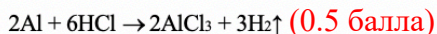
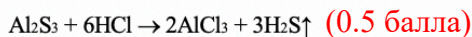
Значит, исходная смесь содержала избыток алюминия. Найдём его количество:

$$v(H_2) = pV/RT = (101,3 * 1,467)/(8,314 * 298) = 0,06 \text{ моль},$$

$$v(Al(\text{изб.})) = 2v(H_2)/3 = 0,04 \text{ моль}. \quad (0.5 \text{ балла})$$

тогда

При обработке продукта прокаливании избытком соляной кислоты газ выделяется в результате следующих реакций:



$$v(\text{газов}) = v(H_2) + v(H_2S) = (101,3 * 2,200) / (8,314 * 298) = 0,09 \text{ моль} \quad (0.5 \text{ балла})$$

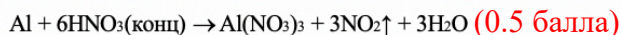
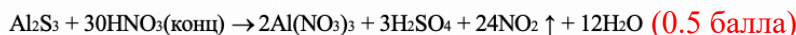
Количество водорода в реакции с кислотой $v(H_2) = 0,06$ моль, тогда

$$v(H_2S) = 0,09 - 0,06 = 0,03 \text{ моль и, следовательно,}$$

$$v(Al_2S_3) = v(H_2S) / 3 = 0,01 \text{ моль}. \quad (0.5 \text{ балла})$$

Таким образом, в каждой из трех частей продукта после прокаливании содержится 0,01 моль Al_2S_3 и 0,04 моль алюминия.

При нагревании третьей части продукта с концентрированной HNO_3 происходит выделение оксида азота (IV) в результате следующих реакций:



При разложении концентрированной азотной кислоты 0,01 моль Al_2S_3 выделилось $0,01 * 24 = 0,24$ моль NO_2 , а при взаимодействии HNO_3 с 0,04 моль алюминия выделилось $0,04 * 3 = 0,12$ моль NO_2 . Значит, всего выделилось

$$v(NO_2) = 0,24 + 0,12 = 0,36 \text{ моль} \quad (0.5 \text{ балла})$$

Для поглощения этого количества NO_2 потребуется 0,36 моль KOH



Такое количество гидроксида калия содержится в следующем объеме 30%-ного раствора:

$$V = (v * M) / (\omega * \rho) = (0,36 * 56) / (0,3 * 1,29) = 52,1 \text{ мл} \quad (1 \text{ балл})$$

Задача №5.

Всего	% от общего
7	7
	7

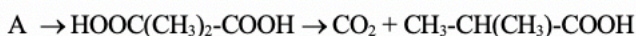
(1.5 балла)

Исходя из массовой доли углерода простейшая формула $X - C_3H_4$. По описанию можно предположить, что $B_3 - CO$, тогда $B_2 - HCOOH$, соответственно $B_1 -$ щавелевая кислота. Поскольку эта кислота образовалась в результате дальнейшего окисления продукта озонлиза, $B -$ это глиоксаль или ацетальдегид. С другой стороны, из условий превращения A следует, что $A -$ диметилмалоновая кислота (при нагревании метилантарной происходило бы не декарбоксилирование, а образование циклического ангидрида).

Следовательно, $A -$ это:



Отсюда можно сделать вывод, что в молекуле X есть осколки либо $=C_5H_8=$ и $CH_3-CH=$, либо $=C_5H_8=$ и $=CH-CH=$. Покажем, что первый вариант исключен. Если число первых осколков принять за n , а вторых за m , то $n(C_5H_8) + m(C_2H_4) = p(C_3H_4)$.



$$\begin{cases} 5n + 2m = 3p \\ 8n + m = 4p; 2m = 3p - 5n = 4n; m = 2n \end{cases}$$

$$2n = 2p; n=p; 5n + 2m = 3n; m=-n$$

Это нереально, поэтому можно предположить, что в молекуле X есть цикл, в котором содержится n осколков $=CH-C(CH_3)_2-CH=$ и осколков $=CH-CH=$. Составляем систему:



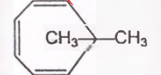
$$\begin{cases} 5n + 2m = 3p \\ 8n + 2m = 4p; 2m = 3p - 5n = 4n; m = 2n \end{cases}$$

$$n = 1, 2, 3 \text{ и т.д.}; m = 2, 4, \text{ и т.д.}; n = 1; m = 2.$$

Если $n = 2$, то молярная масса $X > 200$, что противоречит условию.

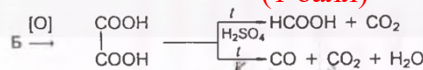
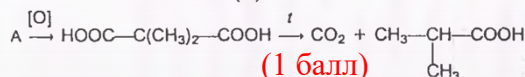
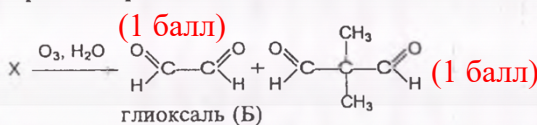
Значит, строение X

(1 балл)



1,1-диметил-2,4,6-циклогептатриен.

Уравнения реакций:



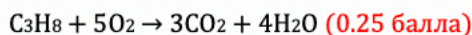
(1 балл)

(0.5 балла)

Задача №6. Реакция горения

1. Рассчитайте изменение стандартной энергии Гиббса для данной реакции при 1000 К. Примите, что энтальпия и энтропия не зависят от температуры.

Первым условием для решения этой задачи является уравнение реакции:



Дальше находим изменение энтальпии и энтропии данного процесса:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = 3 \times (-393.51) + 4 \times (-241.81) - (-103.85) = -2043.92 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad (0.5 \text{ балла})$$

$$\Delta_r S_{298}^\circ = 3 \times 213.80 + 4 \times 188.83 - 269.91 - 5 \times 205.04 = 101.61 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \quad (0.5 \text{ балла})$$

Используя общеизвестную формулу для изменения энергии Гиббса получаем ответ:

$$\Delta_r G_{1000}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ = -2043.92 - 1000 \left(\frac{101.61}{1000} \frac{\text{Дж}}{\text{кДж}} \right) = -2145.53 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad (0.75 \text{ балла})$$

2. Исходя из вашего ответа в предыдущем пункте, рассчитайте константу равновесия этого процесса. Что станет с константой равновесия при повышении температуры (увеличится, уменьшится или не изменится)? Ответ подтвердите соответствующим уравнением.

Для расчета константы равновесия процесса используем следующее выражение:

$$K = \exp \left\{ -\frac{\Delta_r G_{1000}^\circ}{RT} \right\} = \exp \left\{ -\frac{(-2145.53)}{8.314} \right\} = e^{258.1} \quad (1 \text{ балл})$$

Для подтверждения происходящих изменений константы равновесия при изменении температуры, мы используем следующие уравнения (0.5 балла, если участник объяснил ответ только принципом Ле Шателье):

$$\Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ = -RT \ln K \rightarrow \ln K = \frac{-\Delta_r H_{298}^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S_{298}^\circ}{R} \quad (1 \text{ балл}) \quad \text{или} \quad \frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta_r H_{298}^\circ}{RT^2} \rightarrow$$

$T1, K1$ ($\Delta_r H_{298}^\circ < 0$) (0.5 балла)

3. Любой электрохимический процесс характеризуется ЭДС. Каким будет значение стандартного ЭДС у реакции «сгорания» пропана при стандартных парциальных давлениях всех составляющих?

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ = -2043.92 - 298.15 \left(\frac{101.61}{1000} \frac{\text{Дж}}{\text{кДж}} \right) = -2074.21 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad (0.5 \text{ баллов})$$

Для нахождения ЭДС цепи используем следующее выражение, связывающее ЭДС и изменение энергии Гиббса:

$$\Delta_r G_{298}^\circ = -nFE^\circ \rightarrow E^\circ = \frac{+2074.21 \times 10^3}{20 \times 96500} = 1.075 \text{ В} \quad (1 \text{ балл})$$

$$(\text{A: } \text{O}_2 - 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}; 5\text{O}_2 - 20\text{e}^- \rightarrow 10\text{O}^{2-}; n=20) \quad (0.5 \text{ балла})$$

4. Важно быть готовым к различным непредвиденным изменениям в условиях проведения химических процессов. Таким изменением может быть понижение давления. Рассчитайте ЭДС цепи, если у процесса из предыдущего пункта общее давление упало в 10 раз.

В этом пункте нам понадобится уравнение Нернста (давление всех газов понижается в 10 раз; от 1 атм до 0.1 атм):

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q = 1.075 - \frac{8.314 \times 298.15}{20 \times 96500} \ln \frac{(0.1)^3 (0.1)^4}{(0.1)(0.1)^5} = 1.078 \text{В (2.5 баллов)}$$

Задача №7. Кинетика разложения тетраборана[10]

1. Обозначив скорости соответствующих стадий r_i , примените квазистационарное приближение для концентраций B_3H_7 , BH_3 , B_2H_5 , BH_2 , B_2H_4 , B_4H_9 и запишите шесть уравнений, связывающих r_i .

1. Скорость изменения концентрации каждого из неустойчивых интермедиатов равна нулю. Запишем это условие для каждого из них.

$$\text{B}_3\text{H}_7: \quad r_1 - r_2 = 0 \quad \text{или} \quad r_1 = r_2. \quad (1)$$

$$\text{BH}_3: \quad r_1 + r_3 + r_4 - 2r_8 = 0 \quad \text{или} \quad r_1 + r_3 + r_4 = 2r_8. \quad (2)$$

$$\text{B}_2\text{H}_5: \quad r_2 + r_5 - r_3 = 0 \quad \text{или} \quad r_2 + r_5 = r_3. \quad (3)$$

$$\text{BH}_2: \quad r_2 + r_3 - r_4 - 2r_7 = 0 \quad \text{или} \quad r_2 + r_3 = r_4 + 2r_7. \quad (4)$$

$$\text{B}_2\text{H}_4: \quad r_5 + r_7 - r_6 = 0 \quad \text{или} \quad r_5 + r_7 = r_6. \quad (5)$$

$$\text{B}_4\text{H}_9: \quad r_4 - r_5 = 0 \quad \text{или} \quad r_4 = r_5. \quad (6)$$

6 уравнений, за каждое по 0.5 балла, всего 3 балла.

2. Выразите стационарные концентрации B_3H_7 , BH_2 и B_4H_9 через константы скорости $k_1 - k_7$ и концентрацию B_4H_{10} .

2. Используем условие (1) для того, чтобы найти концентрацию B_3H_7 .

$$r_1 = r_2 \Rightarrow k_1[B_4H_{10}] = k_2[B_3H_7]$$

$$[B_3H_7] = \frac{k_1}{k_2}[B_4H_{10}]. \text{ (1 балл)}$$

Подставим условие (3) в условие (4): $r_2 + r_2 + r_5 = r_4 + 2r_7$. С учетом условия (6), $2r_2 = 2r_7$, то есть $r_2 = r_7$. Поскольку, согласно (1), $r_1 = r_2$, то $r_1 = r_7$.

$$k_1[B_4H_{10}] = k_7[BH_2]^2$$

$$[BH_2] = \sqrt{\frac{k_1}{k_7}[B_4H_{10}]} \text{ (1 балл)}$$

Концентрацию B_4H_9 получим из условия (6): $r_4 = r_5$.

$$k_4[BH_2][B_4H_{10}] = k_5[B_4H_9]$$

$$[B_4H_9] = \frac{k_4}{k_5}[B_4H_{10}][BH_2] = \frac{k_4}{k_5}[B_4H_{10}]\sqrt{\frac{k_1}{k_7}[B_4H_{10}]} = \frac{k_4}{k_5}\sqrt{\frac{k_1}{k_7}}[B_4H_{10}]^{\frac{3}{2}} \text{ (1 балл)}$$

3. Выразите скорость распада r через константы скорости и концентрацию B_4H_{10} и запишите выражения для коэффициентов A и B .

3. Скорость распада равна сумме скоростей 1 и 4 стадий.

$$r = r_1 + r_4 = k_1[B_4H_{10}] + k_4[B_4H_{10}][BH_2] = k_1[B_4H_{10}] + k_4\sqrt{\frac{k_1}{k_7}}[B_4H_{10}]^{\frac{3}{2}} \text{ (1 балл)}$$

$$A = k_1, \text{ (0.5 балла)} \quad B = k_4\sqrt{\frac{k_1}{k_7}}. \text{ (0.5 балла)}$$

4. В каких единицах измеряются A и B , если концентрации выражены в моль/л, а время – в секундах?

4. A измеряется в тех же единицах, что и k_1 , то есть в единицах константы скорости первого порядка. Единица измерения $A - c^{-1}$. (0.5 балла)

B является константой скорости реакции с полуторным порядком, что видно из выражения $r = A \cdot [B_4H_{10}] + B \cdot [B_4H_{10}]^{1.5}$. Тогда единица измерения $B - л^{0.5} \cdot моль^{-0.5} \cdot c^{-1}$. (0.5 балла)

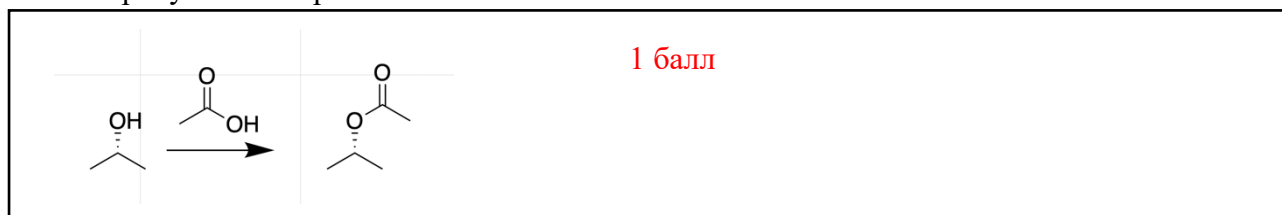
5. Каков порядок реакции распада при больших концентрациях тетраборана? Ответ обоснуйте.

$$5. r = A \cdot [B_4H_{10}] + B \cdot [B_4H_{10}]^{1.5} = [B_4H_{10}] \cdot (A + B \cdot [B_4H_{10}]^{0.5})$$

Из такого вида выражения для скорости видно, что при больших концентрациях тетраборана первое слагаемое в скобках становится пренебрежимо малым по сравнению с $B \cdot [B_4H_{10}]^{0.5}$. Порядок реакции при больших концентрациях равен 1.5. (1 балл за правильный порядок с обоснованием. 0 баллов без обоснования)

Задача №8. Синтез пахикарпина

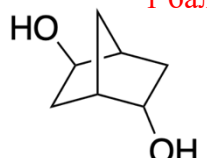
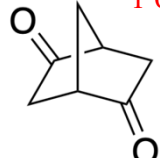
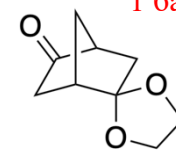
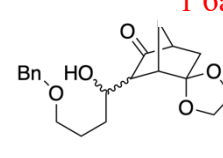
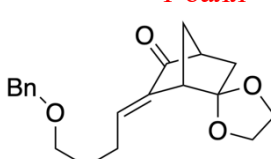
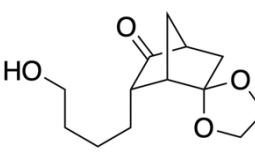
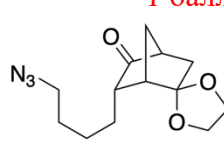
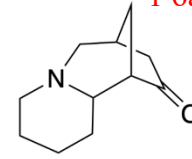
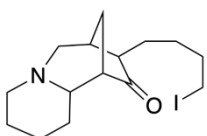
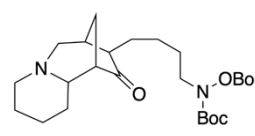
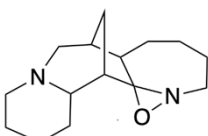
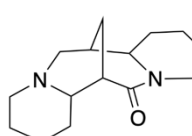
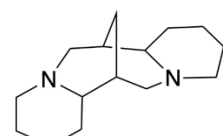
1. Нарисуйте продукт реакции (R)-пропан-2-ола с уксусной кислотой в присутствии серной кислоты.



2. Какая из карбонильных групп в промежуточном соединении на схеме будет восстанавливаться при образовании **H**? Объясните, почему именно эта карбонильная группа обладает более высокой электронной плотностью.

Лактамная/амидная (1 балл). Более высокая электронная плотность обуславливается мезомерным/резонансным эффектом (1 балл).

3. Расшифруйте синтез (-)-пахикарпина и нарисуйте структуры **A-M**. Если вы не укажете стереохимию соединений, вы потеряете 50% от баллов за структуру. Первая стадия – энантиоселективная реакция гидросилилирования.

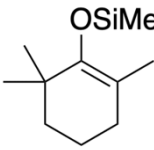
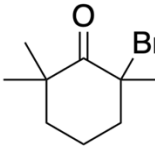
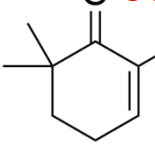
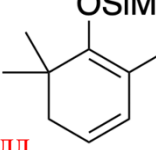
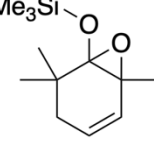
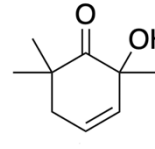
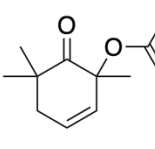
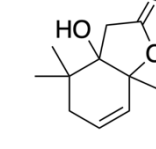
A  1 балл	B  1 балл	C  1 балл	D  1 балл
E  1 балл	F  1 балл	G  1 балл	H  1 балл
I  1 балл	J  1 балл	K  1 балл	L  1 балл
M  1 балл	<p>Ремарки: A образуется по механизму аналогичному второй стадии гидроборирования-окисления), B: окисление Сверна, C: поскольку используется 1 эквивалент этандиола, образование ацетала происходит преимущественно менее стерически заслоненной карбонильной группе. Образование ацетала с другой стороны создавало бы неблагоприятные взаимодействия с CH₂ мостиком бицикла), D: конденсация, E: дегидратация, F: атомы водорода присоединяются со стороны противоположной защитной группе, значит заместитель оказывается в эндо положении. -0.5 баллов если заместитель указан в экзо. При этом, водород на палладию также снимает бензильную защиту, G: (см примечание ниже), I: алкилирование по альфа положению с дальнейшей заменой хлорид аниона на йодид, K: Поскольку образуется новый цикл, можно предположить атаку электронов на отрицательно заряженном атоме кислорода по двойной связи. Так образуется нейтральное соединение K.</p> <p>из примера реакции Мицунобу мы видим, что Ph₃P и DEAD не инкорпорируются в финальный продукт, значит они выступают в роли вспомогательных реагентов. Мы также видим, что образуется эстер с инверсией хирального центра, что не должно наблюдаться при стандартном механизме карбонильного замещения. Значит, происходит альтернативный механизм, скорее всего Sn₂ с карбоновой кислотой, выступающей в роли нуклеофила. Таким образом, можно догадаться, что Ph₃P и DEAD активируют плохой нуклеофил – карбоксильную кислоту. Единственный нуклеофил на стадии превращения F в G – азид анион.</p>		

Задача №9. Синтез Actiniolide

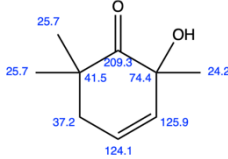
1. Определите формулу соединения **F**

$C_9H_{14}O_2$ – 1 балл

2. Расшифруйте цепочку и нарисуйте структуры молекул **A-H**.

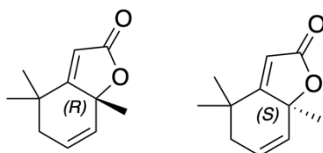
<p>A 1 балл</p> 	<p>B 1 балл</p> 	<p>C 1 балл</p> 	<p>D 1 балл</p> 
<p>E 1 балл</p> 	<p>F 2 балла</p> 	<p>G 1 балл</p> 	<p>H 1 балл</p> 
<p>Ремарка: E: mCPBA атакует более нуклеофильную двойную связь, Me₃SiO- выступает резонансным донором</p>			

3. Соотнесите пики ^{13}C NMR спектра **F** с атомами углерода.

	<p>1 балл только если все пики соотнесены верно. Для похожих пиков (124.1 и 125.9) – главное, чтобы эти два пика указывали на атомы углерода при двойной связи</p>
---	--

4. Является ли соединение **I** хиральным? Если да, то нарисуйте все возможные стереоизомеры и укажите конфигурацию асимметричных атомов. Если нет, то укажите prochirальные атомы.

Да, является (1 балл за верные структуры, 1 балл за верные конфигурации)



Задача №10. Квантовая химия сопряженных систем

1.1 Выведите соотношение между длиной волны электрона, длиной ящика и уровнем энергии.

Из рисунка заметно, что при $n=1$ помещается только половина длины волны (напомним, что длиной волны является полное колебание функции, как на уровне $n=2$). При $n=3$ помещается полторы длины волны. При $n=4$ помещается две длины волны. Из этого следует, что (1 балл)

$$L = \lambda \frac{n}{2}$$

1.2 Используя соотношение Де-Бройля, допущение данной модели относительно энергии и Ваш ответ в предыдущем пункте, выведите формулу энергии электрона на уровне n в данной модели.

Формула кинетической энергии:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{m^2v^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$$

Осталось все совместить. Мы не знаем длину волны, не знаем импульс. Значит, стоит выразить из предыдущего пункта лямбду, из кинетической энергии импульс и подставить в уравнение Де-Бройля (2 балла за вывод. 0 баллов если указана только формула)

$$\lambda^2 = \frac{h^2}{p^2} = \frac{h^2}{2mE}; \quad \lambda = \frac{2L}{n}, \quad \lambda^2 = \frac{4L^2}{n^2}$$

$$\frac{4L^2}{n^2} = \frac{h^2}{2mE}; \quad E = \frac{h^2n^2}{8mL^2}$$

1.3 Нарисуйте молекулярные орбитали и посчитайте их уровни энергии для аллильного карбокатиона в электронвольтах ($1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$). Ответ укажите с двумя значащими цифрами.

ψ_3 — — —

(1 балл если указаны три орбитали, не больше и не меньше – систему образует три p-АО, значит образуется три МО)

ψ_2 — ↑ ↓

Для начала, найдем длину одного C=C-C фрагмента. Обозначим ее за x . По теореме косинусов

$$x = \sqrt{134^2 + 154^2 - 2 * 154 * 134 * \cos(120)} \text{ (примерно 250 пм)}$$

В случае аллильной системы $L = x$.

Таким образом (по 1 баллу за каждую энергию, итого 3 балла. Всего 4 балла за пункт)

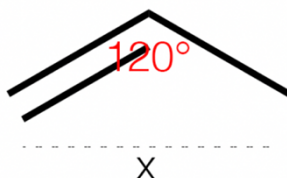
ψ_1 ↑↓ ↑↓ ↑↓

allyl cation allyl radical allyl anion
energy levels

$$E_1 = \frac{(6.626 * 10^{-34})^2 * 1^2}{8 * 9.11 * 10^{-31} * x^2} * \frac{1}{1.6 * 10^{-19}} = 6.0 \text{ eV}$$

$$E_2 = \frac{(6.626 * 10^{-34})^2 * 2^2}{8 * 9.11 * 10^{-31} * x^2} * \frac{1}{1.6 * 10^{-19}} = 24 \text{ eV}$$

$$E_3 = \frac{(6.626 * 10^{-34})^2 * 3^2}{8 * 9.11 * 10^{-31} * x^2} * \frac{1}{1.6 * 10^{-19}} = 54 \text{ eV}$$



Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2019
Авторские решения теоретического тура. 10 класс

1.4 Найдите длину волны (нм) поглощаемого света при переходе с ВЗМО (высшая занятая молекулярная орбиталь) на НСМО (низшая свободная молекулярная орбиталь) для аллильного карбокатиона и аллильного карбаниона. Ответ укажите с двумя значащими цифрами.

У аллильного карбокатиона ВЗМО $n = 1$, НСМО $n = 2$. У карбаниона ВЗМО $n = 2$, НСМО $n = 3$.

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}, \lambda = \frac{hc}{\Delta E}, \text{ где } c - \text{ скорость света } - 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$$

Таким образом, для карбокатиона:

$$\lambda = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 10^9}{(24 - 6) \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}} = 69 \text{ нм}$$

Принимается значение в диапазоне 67-71 нм. (1 балл)

Для карбаниона:

$$\lambda = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 10^9}{(54 - 24) \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}} = 41 \text{ нм}$$

Принимается значение в диапазоне 39-43 нм (1 балл)