

**Республиканская олимпиада  
по химии 2019  
Заключительный этап**

Авторские решения  
Теоретический тур  
11 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/>

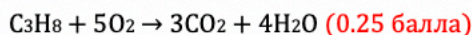
Более подробный план подготовки, а также советы олимпийцев прошлых лет можно найти в химическом сообществе:

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

## Задача №1. 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):

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

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

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

$$(\text{A: } \text{O}_2 - 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}; \text{C}_3\text{H}_8 - 20\text{e}^- \rightarrow 10\text{CO}_2; \quad n=20 \quad (0.5 \text{ балла}))$$

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 №2. Электролиз

1. Рассчитайте изменение энергии Гиббса данного процесса при 25°С.

При условиях, отличных от стандартных, нам нужно использовать следующее уравнение:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \quad (1 \text{ балл})$$

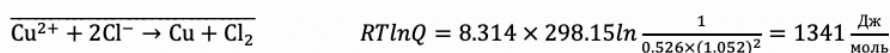
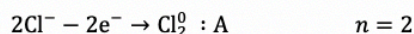
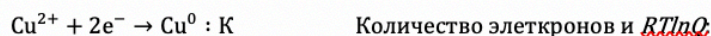
ЭДС цепи находим благодаря разности потенциалов катода и анода:

$$E^\circ = E_k - E_a = 0.337 - 1.359 = -1.022 \text{ В (0.5 балла)}$$

В этой задаче обязательным является расчет концентрации соли:

$$n_{\text{CuCl}_2} = \frac{38 \times 1.38 \times 0.053}{134.5} = 0.02 \text{ моль} \rightarrow c(\text{CuCl}_2) = \frac{0.02}{38 \times 10^{-3}} = 0.526 \text{ М (0.5 балла)}$$

Весь процесс выглядит следующим образом:



В предыдущем уравнении использовалась концентрация ионов меди 0.526М и концентрация ионов хлора 1.052М (в 2 раза больше); давления газов принимаем равными стандартным (1 атм).

Получаем стандартное изменение энергии Гиббса и рассчитываем ответ к задаче:

$$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ = -2 \times 96500 \times (-1.022) = 197.25 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad (0.5 балла)$$

$$\Delta_r G = 197.25 + 1341 = 198.59 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad (1 \text{ балл})$$

2. Насколько уменьшится масса раствора если проводить электролиз в течение 2 часов с силой тока 0.7А?

Здесь является важным проверить хватит ли соли в течение всего процесса:

$$n_{Cu} = \frac{It}{nF} \rightarrow 0.02 = \frac{0.7t}{2 \times 96500} \rightarrow t = 5514.3 \text{ с. (1.532 ч.) (0.5 балла)}$$

Из предыдущего мы видим, что соль находится в недостатке. Следовательно, мы высчитываем сколько времени происходил электролиз воды после полного электролиза соли:

$$t_{O_2} = 7200 - 5514.3 = 1685.7 \text{ с.} \rightarrow n_{O_2} = \frac{0.7 \times 1685.7}{4 \times 96500} = 3.07 \times 10^{-3} \text{ моль (0.5 балла)}$$

Электролиз соли и воды, а также изменение массы раствора рассчитываем подобным образом:

$$CuCl_2 \rightarrow Cu + Cl_2 \rightarrow m_{CuCl_2} = 2.69 \text{ г (0.25 балла)}$$

$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2 \rightarrow m_{H_2O} = 3.057 \times 10^{-3} \times 2 \times 18 = 0.11 \text{ г (0.25 балла)}$$

$$m_{\text{общ}} = m_{CuCl_2} + m_{H_2O} = 2.80 \text{ г (0.5 балла)}$$

### Задача №3. 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.

$$B_3H_7: \quad r_1 - r_2 = 0 \quad \text{или} \quad r_1 = r_2. \quad (1)$$

$$BH_3: \quad r_1 + r_3 + r_4 - 2r_8 = 0 \quad \text{или} \quad r_1 + r_3 + r_4 = 2r_8. \quad (2)$$

$$B_2H_5: \quad r_2 + r_5 - r_3 = 0 \quad \text{или} \quad r_2 + r_5 = r_3. \quad (3)$$

$$BH_2: \quad r_2 + r_3 - r_4 - 2r_7 = 0 \quad \text{или} \quad r_2 + r_3 = r_4 + 2r_7. \quad (4)$$

$$B_2H_4: \quad r_5 + r_7 - r_6 = 0 \quad \text{или} \quad r_5 + r_7 = r_6. \quad (5)$$

$$B_4H_9: \quad r_4 - r_5 = 0 \quad \text{или} \quad r_4 = r_5. \quad (6)$$

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

2. Выразите стационарные концентрации  $\text{B}_3\text{H}_7$ ,  $\text{BH}_2$  и  $\text{B}_4\text{H}_9$  через константы скорости  $k_1 - k_7$  и концентрацию  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ .

2. Используем условие (1) для того, чтобы найти концентрацию  $\text{B}_3\text{H}_7$ .

$$r_1 = r_2 \Rightarrow k_1[\text{B}_4\text{H}_{10}] = k_2[\text{B}_3\text{H}_7]$$

$$[\text{B}_3\text{H}_7] = \frac{k_1}{k_2} [\text{B}_4\text{H}_{10}]. \text{ (1 балл)}$$

Подставим условие (3) в условие (4):  $r_2 + r_3 + r_5 = r_4 + 2r_7$ . С учетом условия (6),  $2r_2 = 2r_7$ , то есть  $r_2 = r_7$ . Поскольку, согласно (1),  $r_1 = r_2$ , то  $r_1 = r_7$ .

$$k_1[\text{B}_4\text{H}_{10}] = k_7[\text{BH}_2]^2$$

$$[\text{BH}_2] = \sqrt{\frac{k_1}{k_7} [\text{B}_4\text{H}_{10}]} \text{ (1 балл)}$$

Концентрацию  $\text{B}_4\text{H}_9$  получим из условия (6):  $r_4 = r_5$ .

$$k_4[\text{BH}_2][\text{B}_4\text{H}_{10}] = k_5[\text{B}_4\text{H}_9]$$

$$[\text{B}_4\text{H}_9] = \frac{k_4}{k_5} [\text{B}_4\text{H}_{10}][\text{BH}_2] = \frac{k_4}{k_5} [\text{B}_4\text{H}_{10}] \sqrt{\frac{k_1}{k_7} [\text{B}_4\text{H}_{10}]} = \frac{k_4}{k_5} \sqrt{\frac{k_1}{k_7} [\text{B}_4\text{H}_{10}]^3} \text{ (1 балл)}$$

3. Выразите скорость распада  $r$  через константы скорости и концентрацию  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  и запишите выражения для коэффициентов  $A$  и  $B$ .

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

$$r = r_1 + r_4 = k_1[\text{B}_4\text{H}_{10}] + k_4[\text{B}_4\text{H}_{10}][\text{BH}_2] = k_1[\text{B}_4\text{H}_{10}] + k_4 \sqrt{\frac{k_1}{k_7} [\text{B}_4\text{H}_{10}]^3} \text{ (1 балл)}$$

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

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  $A - \text{с}^{-1}$ . (0.5 балла)

$B$  является константой скорости реакции с полуторным порядком, что видно из выражения  $r = A \cdot [\text{B}_4\text{H}_{10}] + B \cdot [\text{B}_4\text{H}_{10}]^{1.5}$ . Тогда единица измерения  $B - \text{л}^{0.5} \cdot \text{моль}^{-0.5} \cdot \text{с}^{-1}$ . (0.5 балла)

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

$$5. r = A \cdot [\text{B}_4\text{H}_{10}] + B \cdot [\text{B}_4\text{H}_{10}]^{1.5} = [\text{B}_4\text{H}_{10}] \cdot (A + B \cdot [\text{B}_4\text{H}_{10}]^{0.5})$$

Из такого вида выражения для скорости видно, что при больших концентрациях тетраборана первое слагаемое в скобках становится пренебрежимо малым по сравнению с  $B \cdot [\text{B}_4\text{H}_{10}]^{0.5}$ . Порядок реакции при больших концентрациях равен 1.5. (1 балл за правильный порядок с обоснованием. 0 баллов без обоснования)

## Задача №4. Дихромат Цетилпиколина

1. Считая, что на длине волны 354 нм поглощает только дихромат-ион, определите мольное соотношение, в котором вступают в реакцию бензальдегид и дихромат цетилпиколина. Дополнительно известно, что оптическое поглощение раствора прямо пропорционально концентрации поглощающих частиц.

1. Пусть бихромат-ион и бензальдегид реагируют в соотношении 1 :  $x$ . Если начальные концентрации составляли 0.131 ммоль/л  $(Q^+)_2Cr_2O_7$  и 0.00730 ммоль/л бензальдегида, то после реакции осталось  $0.131 - 0.0073/x$  ммоль/л  $(Q^+)_2Cr_2O_7$ . Поглощение раствора уменьшилось в 1.23 раза, значит, справедливо соотношение:

$$\frac{0.131}{0.131 - 0.0073/x} = 1.23$$

Из уравнения получаем  $x = 2.98$ . Значит,  $(Q^+)_2Cr_2O_7$  и бензальдегид реагируют в соотношении 1 : 3. (0.5 балла)

2. Сколько электронов принимает бихромат-ион в этой реакции?

2. Бензальдегид окисляется до бензойной кислоты (или бензоат-иона), то есть бензальдегид при окислении отдает два электрона. На 3 моль бензальдегида тратится 1 моль дихромат-ионов, значит, дихромат принимает 6 электронов. (0.5 балла)

3. Определите порядок  $n$  по  $(Q^+)_2Cr_2O_7$  и константу скорости  $k_{эфф}$ .

3. Пусть реакция имеет порядок, не равный 1. Тогда можно записать два условия:

$$\frac{1}{c_1^{n-1}} - \frac{1}{c_2^{n-1}} = (n-1)k\tau_1 \quad \text{и} \quad \frac{1}{c_1^{n-1}} - \frac{1}{c_2^{n-1}} = (n-1)k\tau_2$$

Поделим одно уравнение на другое.

$$\frac{\frac{1}{c_1^{n-1}} - \frac{1}{c_2^{n-1}}}{\frac{1}{c_1^{n-1}} - \frac{1}{c_2^{n-1}}} = \frac{\tau_1}{\tau_2}$$

$$\frac{\frac{1}{(3 \cdot 10^{-5})^{n-1}} - \frac{1}{(1 \cdot 10^{-4})^{n-1}}}{\frac{1}{(3 \cdot 10^{-5})^{n-1}} - \frac{1}{(2 \cdot 10^{-4})^{n-1}}} = \frac{2.57}{4.05} \Rightarrow \frac{1}{3^{n-1}} - \frac{1}{10^{n-1}} = 0.635$$

Подстановка в левую часть  $n = 0, 2, 3$  даёт значения 0.412, 0.824 и 0.931. Как видим, целые порядки, не равные единице, плохо удовлетворяют полученному условию.

Проверим первый порядок. Найдем константу скорости из двух экспериментов.

$$\text{Из первого: } k_{эфф} = \frac{\ln \frac{c_0}{c}}{t} = \frac{\ln \frac{1 \cdot 10^{-4}}{3 \cdot 10^{-5}}}{2.57} = 0.468 \text{ мин}^{-1}.$$

$$\text{Из второго: } k_{эфф} = \frac{\ln \frac{c_0}{c}}{t} = \frac{\ln \frac{2 \cdot 10^{-4}}{3 \cdot 10^{-5}}}{4.05} = 0.468 \text{ мин}^{-1}.$$

Рассчитанные константы скорости совпадают, значит порядок по  $(Q^+)_2Cr_2O_7$  равен 1 (1 балл),  $k_{эфф} = 0.468 \text{ мин}^{-1}$ . (1 балл)

4. Определите коэффициенты  $a$  и  $b$  в линейном виде зависимости  $\frac{1}{k_{эфф}} = a \cdot \frac{1}{[\text{PhCHO}]} + b$ . В ответе не забудьте указать единицы измерения.

4. Составим систему уравнений для определения  $a$  и  $b$ .

$$\begin{cases} \frac{1}{0.481} = a \cdot \frac{1}{0.0160} + b \\ \frac{1}{0.599} = a \cdot \frac{1}{0.0200} + b \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} 2.079 = 62.5a + b \\ 1.669 = 50a + b \end{cases}$$

Решением этой системы уравнений является  $a = 0.0328$  (1 балл),  $b = 0.0290$  (1 балл). Единица измерения  $a$  – это отношение единицы измерения концентрации к единице измерения  $k_{эфф}$ , то есть М·мин (или мин·моль/л) (1 балл). Единица измерения  $b$  обратна единице измерения  $k_{эфф}$ , то есть мин (1 балл).

Итого, с учетом единиц  $a = 0.0328$  М·мин,  $b = 0.0290$  мин.

5. Какой порядок по бензальдегиду будет наблюдаться при очень малых его концентрациях?

5. Выразим  $k_{эфф}$  через  $[\text{PhCHO}]$ .

$$\frac{1}{k_{эфф}} = a \cdot \frac{1}{[\text{PhCHO}]} + b \Rightarrow k_{эфф} = \frac{1}{a \cdot \frac{1}{[\text{PhCHO}] + b}} = \frac{[\text{PhCHO}]}{a + b[\text{PhCHO}]}$$

При малых концентрациях бензальдегида в знаменателе слагаемое  $b[\text{PhCHO}]$  становится пренебрежимо малым. Значит, эффективная константа скорости и сама скорость реакции пропорциональны  $[\text{PhCHO}]$ . Значит, порядок по бензальдегиду равен 1 (1 балл).

6. Какая концентрация бензальдегида использовалась в опытах из п.3?

$$6. \frac{1}{k_{эфф}} = 0.0328 \cdot \frac{1}{[\text{PhCHO}]} + 0.0290 \Rightarrow [\text{PhCHO}] = \frac{0.0328k_{эфф}}{1 - 0.0290k_{эфф}}$$

При  $k_{эфф} = 0.468$  мин<sup>-1</sup>  $[\text{PhCHO}] = 0.0156$  моль/л. (1 балл)

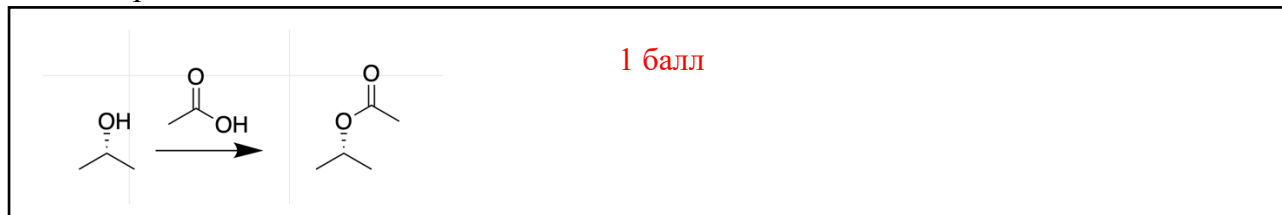
7. Каково максимально возможное значение  $k_{эфф}$ ?

7. Из выражения  $k_{эфф} = \frac{[\text{PhCHO}]}{a + b[\text{PhCHO}]}$  видно, что константа растет с увеличением  $[\text{PhCHO}]$  и асимптотически стремится к  $\frac{1}{b} = \frac{1}{0.029} = 34.5$  мин<sup>-1</sup> (1 балл). Это и есть максимально возможное значение  $k_{эфф}$ .



## Задача №5. Синтез пахикарпина

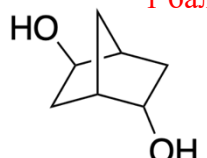
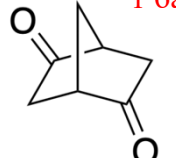
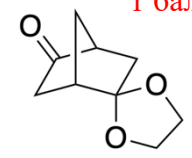
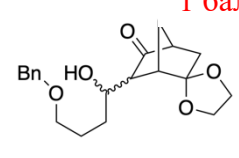
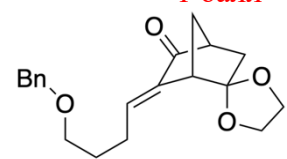
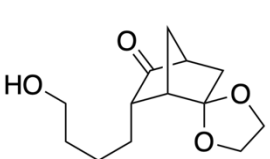
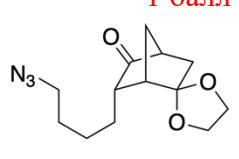
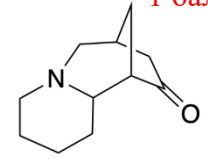
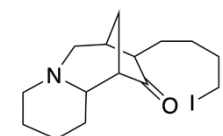
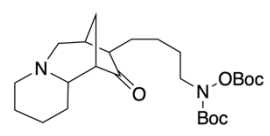
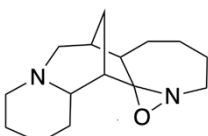
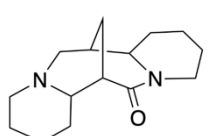
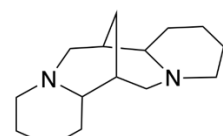
1. Нарисуйте продукт реакции пропан-2-ола с уксусной кислотой в присутствии серной кислоты.



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.

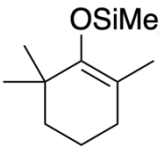
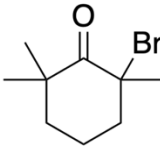
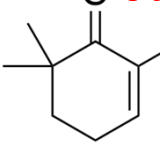
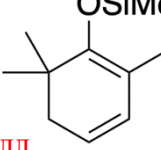
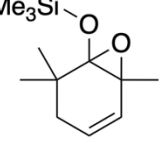
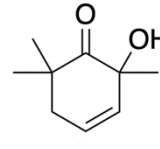
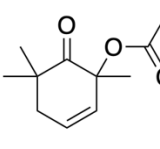
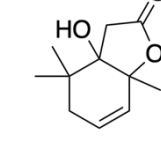
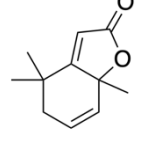
<b>A</b>  1 балл	<b>B</b>  1 балл	<b>C</b>  1 балл	<b>D</b>  1 балл
<b>E</b>  1 балл	<b>F</b>  1 балл	<b>G</b>  1 балл	<b>H</b>  1 балл
<b>I</b>  1 балл	<b>J</b>  1 балл	<b>K</b>  1 балл	<b>L</b>  1 балл
<b>M</b>  1 балл	<p>Ремарки: <b>A</b> образуется по механизму аналогичному второй стадии гидроборирования-окисления), <b>B</b>: окисление Сверна, <b>C</b>: поскольку используется 1 эквивалент этандиола, образование ацетала происходит преимущественно менее стерически заслоненной карбонильной группе. Образование ацетала с другой стороны создавало бы неблагоприятные взаимодействия с <b>CH2</b> мостиком бицикла), <b>D</b>: конденсация, <b>E</b>: дегидратация, <b>F</b>: 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, <b>G</b>: (см примечание ниже), <b>I</b>: алкилирование по альфа положению с дальнейшей заменой хлорид аниона на йодид, <b>K</b>: Поскольку образуется новый цикл, можно предположить атаку электронов на отрицательно заряженном атоме кислорода по двойной связи. Так образуется нейтральное соединение <b>K</b>.</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 <b>F</b> в <b>G</b> – азид анион.</p>		

## Задача №6. Синтез Actiniolide

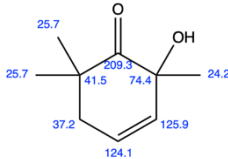
1. Определите формулу соединения **F**

$C_9H_{14}O_2$  – 1 балл

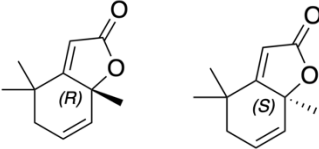
2. Расшифруйте цепочку и нарисуйте структуры молекул **A-I**.

<p><b>A</b> 1 балл</p> 	<p><b>B</b> 1 балл</p> 	<p><b>C</b> 1 балл</p> 	<p><b>D</b> 1 балл</p> 
<p><b>E</b> 1 балл</p> 	<p><b>F</b> 2 балла</p> 	<p><b>G</b> 1 балл</p> 	<p><b>H</b> 1 балл</p> 
<p><b>I</b> 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.

<p>Да, является (1 балл за верные структуры, 1 балл за верные конфигурации)</p>	
---	---

## Задача №7. Полимерная солянка

1. Покажите механизм образования полимера  $P_1$ , а также его структуру. Начните с того, какие превращения претерпевает катализатор AIBN. Известно, что на стадии инициации наблюдается выделение газа с плотностью по водороду 14.

1 балл за образование акрилоизопропил радикала

1 балл за верный механизм элонгации цепи

1 балл за структуру полимера (-0.5 балла если не указана одна из боковых групп пришедших от AIBN)

$P_1$

2. Приведите пример полимеризации с участием анионного катализатора. Укажите, какие требования применяются к заместителям  $R_1$ ,  $R_2$ .

Обязательным критерием является наличие электрон-оттягивающей группы (Electron Withdrawing Group – EWG) на одном из концов мономера. Второй заместитель не должен быть EWG, иначе не будет контраста между двумя атомами углерода. (1 балл за наличие EWG, 1 балл за механизм, всего 2 балла)

3. Приведите пример полимеризации с участием катионного катализатора. Укажите, какие требования применяются к заместителям  $R_1$ ,  $R_2$ .

Тоже самое, что в пункте 2, только EWG заменяется на EDG (Electron Donating Group – электрон-донирующая группа). 1 балл за наличие EDG, 1 балл за механизм, всего 2 балла

4. Нарисуйте структуры А, В, С. Укажите, какой катализатор необходим для полимеризации С. Нарисуйте структуру полимера  $P_2$ .

<b>A</b> 1 балл 	<b>B</b> 1 балл 	<b>C</b> 1 балл 	<b>Катализатор</b> Поскольку CN и CO <sub>2</sub> Me группы являются EWG, необходим нуклеофильный катализатор (1 балл)	<b>P<sub>2</sub></b> 1 балл 
------------------------	------------------------	------------------------	---	------------------------------------

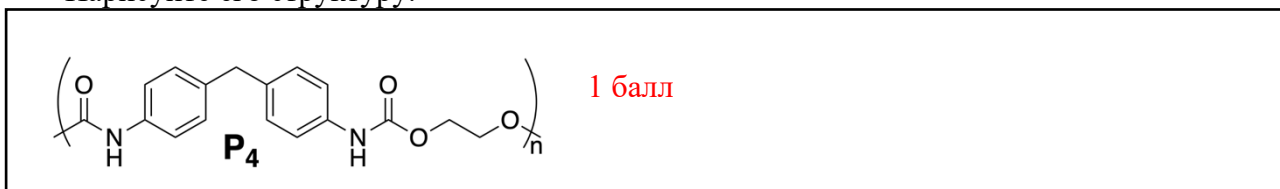
5. Объясните, почему капли суперклея затвердевают если попадают на пальцы неосторожного человека.

Структура С содержит сразу две мощные EWG группы. Поэтому достаточно даже нейтрального нуклеофила, в роли которого может выступать влага (молекула воды) на ладонях/пальцах. 1 балл

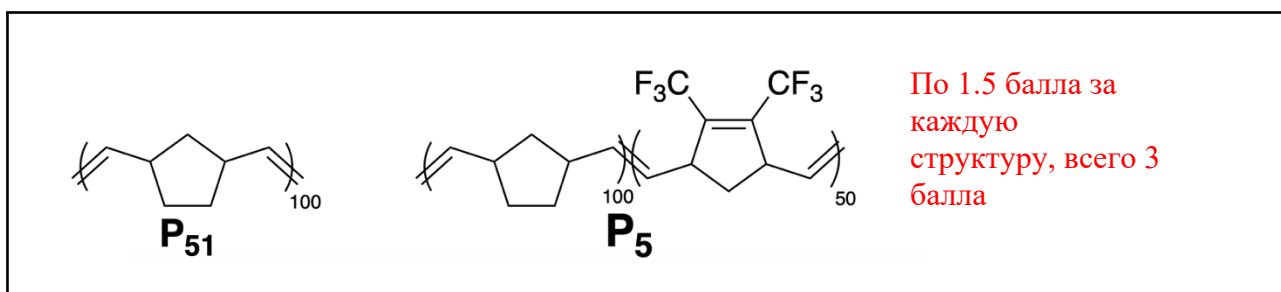
6.  $P_3$  – широко распространённый пример полимеров этого типа.  $P_3$  может быть известен вам под другим именем – поликарбонат. Нарисуйте его структуру.



7.  $P_4$  – относится к другому, не менее распространённому классу полиуретанов. Нарисуйте его структуру.

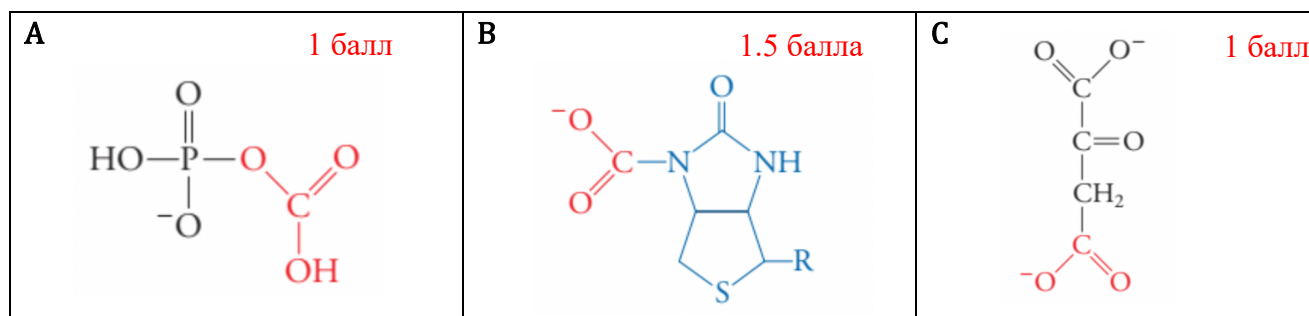


8. Нарисуйте структуры полимеров  $P_{51}$  и  $P_5$ . Дополнительно известно, что  $G_3$  – катализатор Граббса третьего поколения.

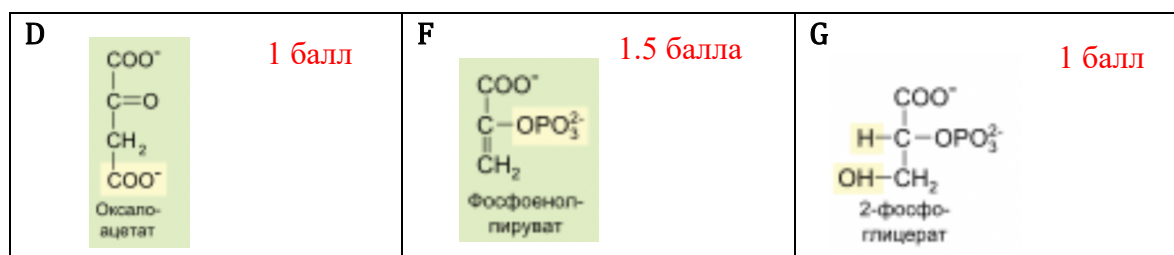


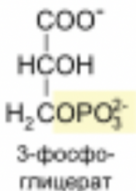
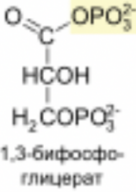
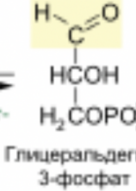
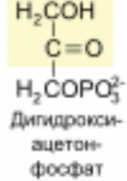
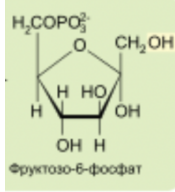
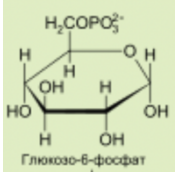
## Задача №8. Метаболизм глюкозы

1. Дополните недостающие фрагменты реакции, катализируемой пируваткарбоксилазой. Иными словами, нарисуйте структуры **A**, **B**, **C**.



2. Нарисуйте структурные формулы соединений **D-M** и назовите их.



<p><b>Н</b></p>  <p>3-фосфоглицерат</p> <p>1 балл</p>	<p><b>I</b></p>  <p>1,3-бисфосфоглицерат</p> <p>1 балл</p>	<p><b>J</b></p>  <p>Глицеральдегид-3-фосфат</p> <p>1.5 балла</p>
<p><b>K</b></p>  <p>Дигидроксиацетон-фосфат</p> <p>1 балл</p>	<p><b>L</b></p>  <p>Фруктозо-6-фосфат</p> <p>1 балл</p>	<p><b>M</b></p>  <p>Глюкозо-6-фосфат</p> <p>1 балл</p>

3. Нарисуйте структурные формулы недостающих элементов реакции (N, O).

<p><b>N</b></p>  <p>6-Phosphoglucono-δ-lactone</p> <p>1.5 балла</p>	<p><b>O</b></p>  <p>Ribose-5-phosphate</p> <p>1.5 балла</p>
--	---

## Задача №9. 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)

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

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

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2019**  
**Авторские решения теоретического тура. 11 класс**

**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.

allyl cation   allyl radical   allyl anion  
energy levels

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

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)

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

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

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

**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  $n = 3$ .

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

Таким образом, для карбокатиона:

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

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

Для карбаниона:

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

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

**2.1** Решите это уравнение и найдите уровни энергии  $\pi$ -системы этилена. Укажите, какой уровень является ВЗМО, какой НСМО. Здесь и далее примите следующие значения:  $\alpha = -11.2 \text{ eV}$ ,  $\beta = -4.02 \text{ eV}$

Определитель упрощается до  $x^2 - 1 = 0$ . Отсюда  $x \pm 1$  (0.5 балла)  
 Тогда у нас есть два уровня:

$$E_1 = \alpha + \beta = -11.2 - 4.02 = -15.2 \text{ eV}$$

$$E_2 = \alpha - \beta = -11.2 + 4.02 = -7.18 \text{ eV}$$

$E_1$  – ВЗМО.  $E_2$  – НСМО (по 0.5 баллов за каждое значение энергии и обозначение, итого 2 балла). Всего за пункт 2.5 балла. Примечание, и альфа и бета даются с тремя значащими цифрами, поэтому уровни по энергии тоже должны быть указаны с тремя значащими цифрами. В иных случаях за каждое значение энергии всего 0.1 балл.

**2.2** Составьте аналогичные уравнения (не раскрывая определители) для следующих соединений: аллильный катион, бутадиен, гексатриен и бензол. Вам **не нужно** их решать, в ответ напишите только сами определители, приравненные к нулю.

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Аллильный карбокатион/карбанион
Бутадиен
Гексатриен
Бензол

Единственная разница между гексатриеном и бензолом – наличие связи между 1 и 6 атомом (концевыми), отсюда и появляются единицы в позиции  $a_{16}$  и  $a_{61}$ . По 1 баллу за каждое уравнение, всего 4 балла

**2.3** Решите уравнение из пункта 2.2 для аллильного катиона. Найдите длину (нм) волны поглощаемого света для перехода с ВЗМО на НСМО в аллильном катионе и аллильном карбанионе.

из пункта 2.2 упрощая определитель получаем уравнение

$$x^3 - 2x = 0$$

Корнями этого уравнения являются:  $x = 0$ ,  $x = \pm \sqrt{2}$

Таким образом, у нас получается три уровня по энергии

$$E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta = -16.9 \text{ eV}$$

$$E_2 = \alpha + 0 \cdot \beta = -11.2 \text{ eV}$$

$$E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta = -5.51 \text{ eV}$$

Для карбокатиона ВЗМО  $E_1$ , НСМО  $E_2$  (аналогично с пунктом 1.4)

$$\lambda = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{(-11.2 + 16.9) \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}} = 218 \text{ нм}$$

Принимается значение от 216 до 220 нм.

Примечательно, что длина волны перехода с второго на третьего уровня точно такая же, а значит и переход с ВЗМО на НСМО для карбаниона тоже находится в диапазоне 216 до 220 нм.

За решение уравнения 1 балл, за каждое значение энергии по 0.5 баллов (0.1 с неправильной степенью точности), за значение длины волны для карбокатиона и карбаниона по 0.5 баллов. Итого максимум 3.5 балла

2.4 Сравните ответы пунктов 1.4 и 2.3. Как вы считаете, какой ближе к действительным значениям?

Поскольку второй метод использует меньше допущений (нет ограничений по размерности молекулы и нет допущений о природе энергии) он является более точным и приближенным к реальности. **(0.5 балла)**

2.5 Найдите коэффициенты  $c_1$ ,  $c_2$  и  $c_3$  для всех уровней энергии аллильной системы. Нарисуйте МО, соответствующие этим уровням с учетом полученных коэффициентов.

$$\begin{pmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = 0$$

Для  $x = -\sqrt{2}$ , получаем  $c_1 = \frac{1}{2}$ ,  $c_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$ ,  $c_3 = \frac{1}{2}$   
 Соответственно  $\psi_1 = \frac{1}{2}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3$

Для  $x = 0$ , получаем  $c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ ,  $c_2 = 0$ ,  $c_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}$   
 Соответственно  $\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 + 0 \cdot \phi_2 + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_3$

Для  $x = +\sqrt{2}$ , получаем  $c_1 = \frac{1}{2}$ ,  $c_2 = +\frac{1}{\sqrt{2}}$ ,  $c_3 = \frac{1}{2}$   
 Соответственно  $\psi_3 = \frac{1}{2}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3$

$$\begin{cases} x \cdot c_1 + 1 \cdot c_2 + 0 \cdot c_3 = 0 \\ 1 \cdot c_1 + x \cdot c_2 + 1 \cdot c_3 = 0 \\ 0 \cdot c_1 + 1 \cdot c_2 + x \cdot c_3 = 0 \\ c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1 \end{cases}$$

$$E = \alpha + \sqrt{2}\beta$$



Zero nodes,  
 $C_2$  coefficient largest

$$E = \alpha$$



1 node at  $C_2$ ,  
 $C_2 = C_3$  coefficient

$$E = \alpha - \sqrt{2}\beta$$



2 nodes,  
 $C_2$  coefficient largest

**За общее уравнение 0.5 балла, за каждую МО орбиталь по 1.5 балла, за каждый рисунок по 0.5 балла, итого 6.5 баллов.**