

# Республиканская олимпиада по химии 2021

## Заключительный этап I-тур

10 класс

## Регламент заключительного этапа:

Перед вами находится комплект задач I-тура заключительного этапа республиканской олимпиады 2021 года по предмету химия. **Внимательно** ознакомьтесь со всеми нижеперечисленными инструкциями и правилами.

У вас есть **5 астрономических часов (300 минут)** на выполнение заданий олимпиады.

Перед каждой задачей вы увидите таблицу с разбалловкой и весом задачи (% от финального балла). Учтите, что суммарно теоретический тур представляет **70%** от ваших финальных результатов.

Вы можете решать задачи в черновике, однако, не забудьте перенести все решения на чистый лист. Решение каждой задачи должно быть на отдельном листе. **Обязательно укажите подпункты задач.** Черновики проверяться **не будут**.

Вам **запрещается** пользоваться любыми справочными материалами, учебниками или конспектами.

Вам **запрещается** пользоваться любыми устройствами связи, смартфонами, смарт-часами или любыми другими гаджетами, способными предоставлять информацию в текстовом, графическом и/или аудио формате, из внутренней памяти или загруженную с интернета.

Вам **разрешается** использовать графический или инженерный калькулятор.

Вам **запрещается** пользоваться любыми материалами, не входящими в данный комплект задач, в том числе периодической таблицей и таблицей растворимости. На **странице 3** предоставляем периодическую таблицу.

За нарушение любого из данных правил ваша работа будет **автоматически** оценена в **0 баллов**.

На листах ответов пишите **четко и разборчиво**. Рекомендуется обвести финальные ответы карандашом. Не забудьте указать единицы измерения. Соблюдайте правила использования числовых данных в арифметических операциях. Иными словами, помните про существование значащих цифр и не завышайте точность данных в задаче.

В задачах с большим количеством вычислений **рекомендуем** не округлять промежуточные ответы.

Если вы укажете только конечный результат решения без приведения соответствующих вычислений, то Вы получите **0 баллов**, даже если ответ правильный.

Этот комплект задач состоит из **32 страниц**, включая титульный лист.

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021**  
**Комплект заданий I-тура для 10 класса (kazolymp.kz)**

1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71 -	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 -	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

## Таблица оценивания:

Эта страница предназначена для членов жюри. Пожалуйста, не пишите ничего на этой странице.

<b>Задача</b>	<b>Изначаль- ный балл</b>	<b>Апелляция</b>	<b>Конечный балл</b>	<b>Макс. Балл</b>	<b>Вес Задачи</b>	<b>Финальный балл</b>
№1. Неизвестный газ				12	9	
№2. Неорганическая изомерия				28	9	
№3. Кинетика и электрохимия				25	9	
№4. Химия соединений кобальта				35	10	
№5. Синтез альфа-пинена				12	11	
№6. Реакции и спектры				16	10	
№7. Вращения и колебания				15	12	
<b>Суммарно</b>					<b>70</b>	

## Задача 1. Неизвестный газ

Пункт	1.1	1.2	1.3	1.4	Всего	Вес
Макс.	8	1	1	2	12	9

Юный химик Алихан гуляя в научной ярмарке, заметил, что в большой сосуд, полностью открытый сверху и наполненный газом X, положили бумажную лодку. Алихан был очень удивлен, так как лодка не падала, а как-будто левитировала над сосудом, а сам газ в сосуде был бесцветный как воздух.

Заинтересованный Алихан пришел домой, нашел и записал синтез этого газа, но со временем некоторые части этих записей стёрлись сами по себе. Вам предлагается посмотреть на эти записи внизу.

“Бинарное соединение А может разлагаться (диспропорционировать) на два разных вещества X и Б (1). В отличии от X, в молекуле соединения Б имеется на два атома ... меньше. Этот элемент поразил меня тем, что в отличии от его “родственников”, оно может иметь только одну степень окисления. При теоритическом разложении соединения X до элементарных веществ (2), мольное соотношение твердого остатка к газу составило 1 : 3. Соединение Б при высоких температурах разлагается на ... порошок, вместе с соединением X (3). Этот же образованный порошок может раствориться в щелочи, образуя соли (4). Соединение Б реагируя с водой (диспропорционируя), дает два новых соединения (5). У соединения А реакция с водой почти идентична с предыдущей реакцией, но в придачу к продуктам добавляется соединение С (6), которое используется в аккумуляторах”

Примечание: цифры в скобках означают отдельные реакции; вторая реакция является выдумкой Алихана и неосуществима на практике.

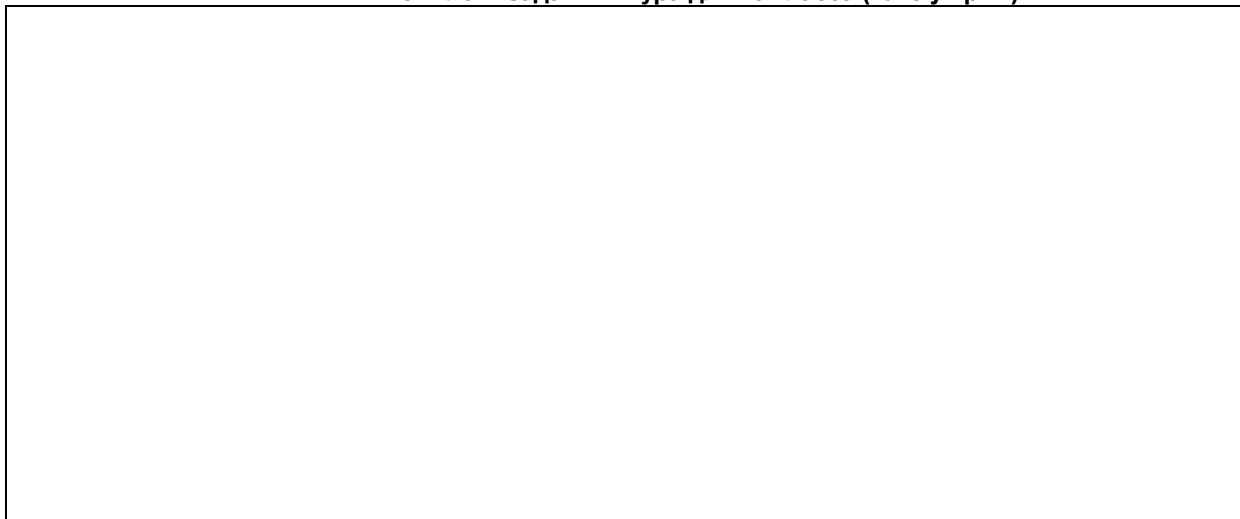
1. Найдите формулы выше упомянутых веществ и напишите все реакции. (8 баллов)

2. Нарисуйте структуры соединений X и Б. Какой формы будут структуры у X и Б?  
(1 балл)

3. Предположите почему соединение X будет газообразным. Почему многие соединения содержащие достаточное количество ... (элемента), будут в газовой фазе при нормальных условиях? (Подсказка: используйте дипольный момент молекул) (1 балл)

Алихан, незаметно украв неизвестный порошок, начал проводить с ним эксперименты. Взяв 52 г порошка, Алихан прокалил его вместе с металлическим цинком массой 72г. Оставшийся порошок сожгли на открытом воздухе. В результате неизвестный порошок был полностью истрачен.

4. Определите какая масса соли была образована? Какой объем (мл) раствора гидроксида натрия ( $\omega(\text{NaOH}) = 21.25\%$ ,  $\rho_{\text{раствор}} = 1.18 \text{ г/мл}$ ) потребуется для полной нейтрализации образованного при сжигании газа?



## Задача 2. Неорганическая изомерия.

Пункт	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	Всего	Вес
Макс.	12	2	12	1	1	28	9

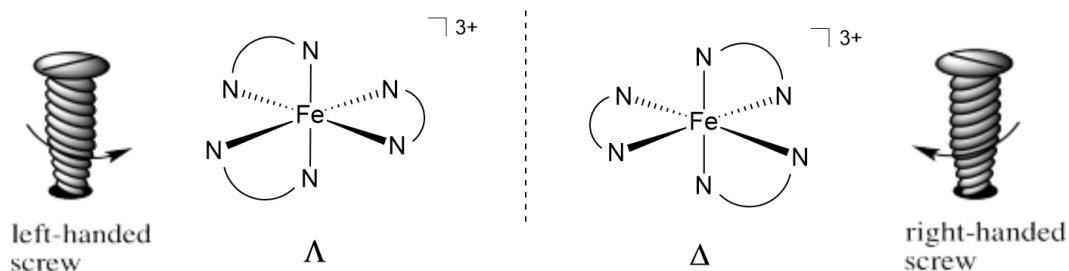
«Есть люди с настолько пространственным мышлением,  
что в каком измерении находятся мысли – неясно»

М. М. Мамчич

Одной из самых красочных и интенсивно исследуемых частей неорганической химии является химия координационных соединений, которая изучает металлы в окружении других атомов. В зависимости от своего молекулярного строения эти комплексы металлов способны проявлять различные типы изомерии:

- *цис-транс* изомерия, при которой существуют только два изомера комплекса, чьи два одинаковых лиганда лежат близ (*цис*) или напротив (*транс*) друг друга;
- *fac-mer* изомерия, которой соответствуют комплексы где три одинаковых лиганда расположены на одной грани (*fac*) или вдоль ребра (*mer*) полиэдра;
- оптическая изомерия, которой соответствуют несопоставимые структуры, являющиеся зеркальным отражением друг друга.

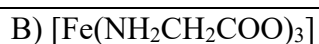
Стоит отметить что для бидентанных октаэдрических комплексов существует частный случай оптической изомерии – спиральная изомерия, в которой структуры напоминают винты или пропеллеры. Ниже представлены два энантиомера трис(этилендиамин)железа(III):



В качестве легкой визуализации мы можем представить себе как закручивается против часовой стрелки левосторонний ( $\Lambda$ -энантиомер) и по часовой стрелке правосторонний ( $\Delta$ -энантиомер) винты.

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021  
Комплект заданий I-тура для 10 класса (kazolymp.kz)

1. Нарисуйте все возможные изомеры каждого из представленных комплексов и укажите среди них пары энантиомеров, *цис/транс*-, *фас/мер*-,  $\Lambda/\Delta$ -изомеры. Для полидентантных лигандов достаточно указать атомы что образуют связь с металлом, а также изогнутый мостик между ними. (12 баллов)

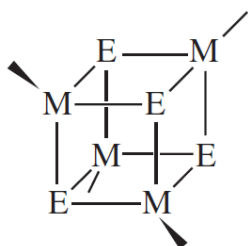






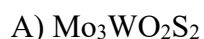
Лиганд (2-аминоэтил)фосфин из примера выше способен образовывать монодентатные комплексы с палладием, и предпочтительнее связывается с ионом металла через атом фосфора, нежели азота.

2. Кратко объясните причину подобного явления. (2 балла)

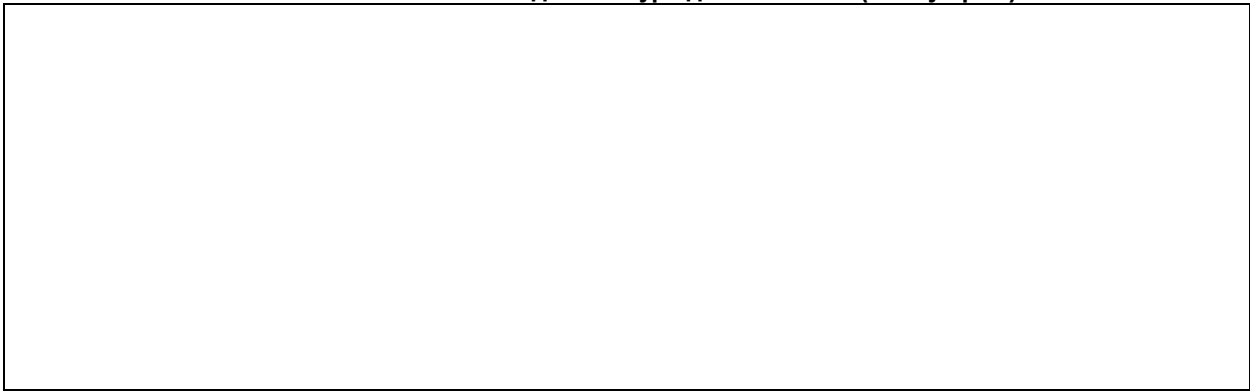


На сегодняшний день человечеству известно многочисленное количество неорганических веществ имеющих кластер кубанового типа  $\text{M}_4\text{E}_4$ , формального аналога органического кубана  $\text{C}_8\text{H}_8$ . Подобная структура обычно состоит из четырех металлов на противоположных углах куба, а также четырех неметаллов группы кислорода на остальных углах.

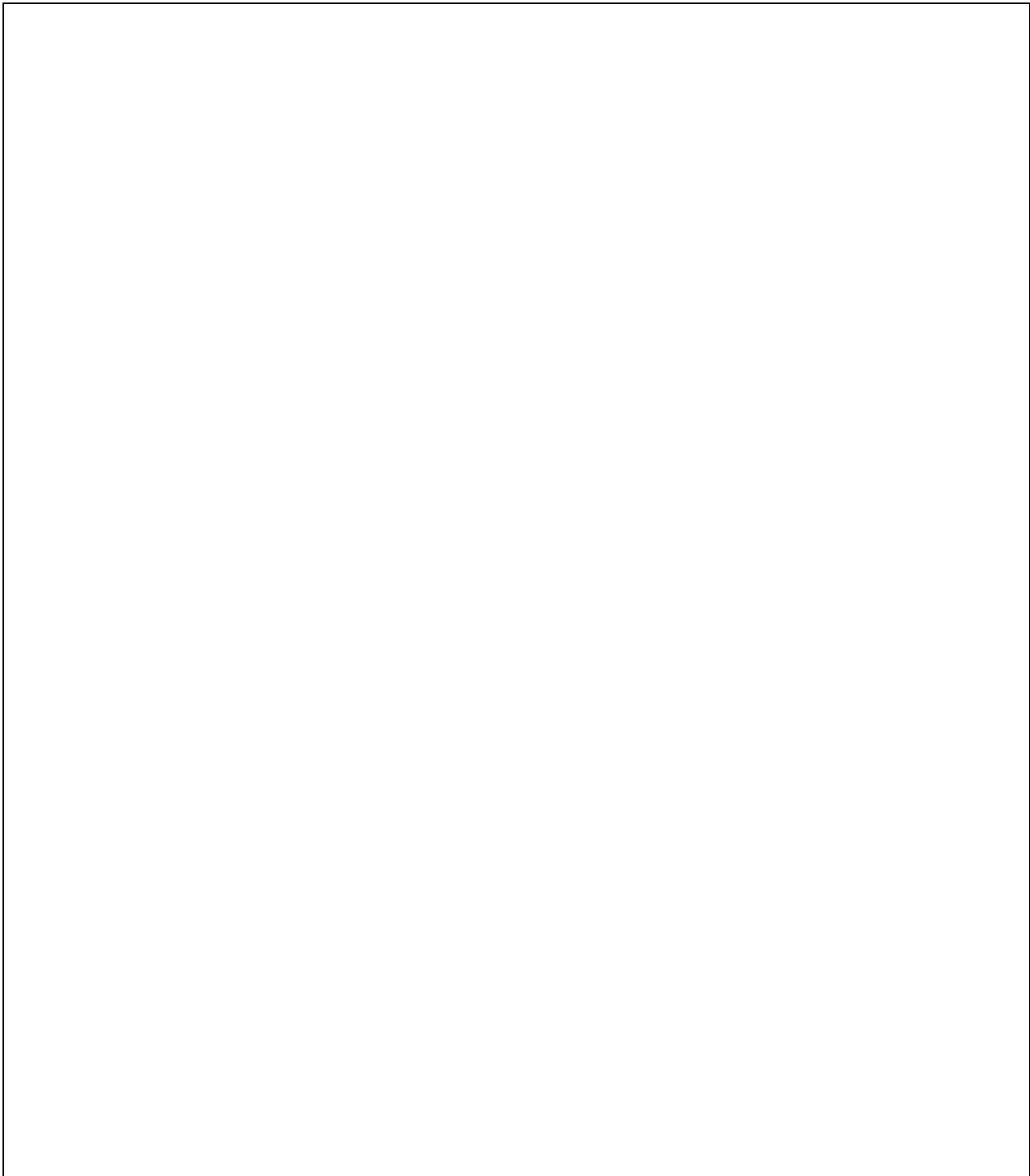
3. Нарисуйте все изомеры и укажите среди них энантиомерные пары, если подобный кластер имеет следующие формулы: (12 баллов)



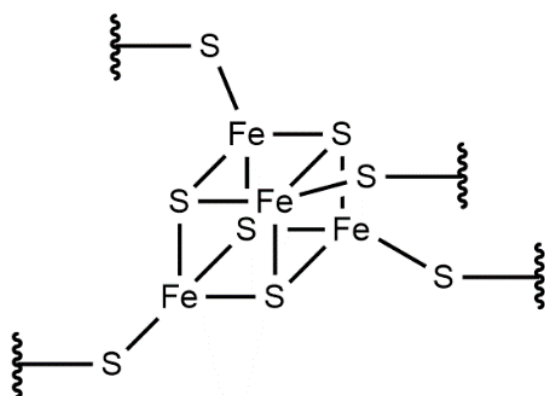
Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021  
Комплект заданий I-тура для 10 класса (kazolymp.kz)



Б)  $\text{CrMo}_2\text{WO}_2\text{SSe}$



4. Кратко объясните как металлоорганическая молекула с сердцевинной из кубанового кластера  $Fe_4S_4$  способна вращать плоскость поляризации света. (1 балл)



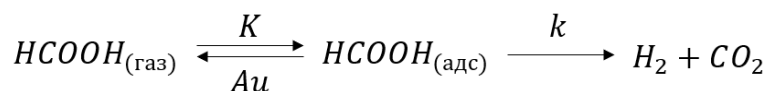
5. Какой из нижеперечисленных классов биомолекул способен иметь в своей структуре кубановый кластер  $Fe_4S_4$ ? (1 балл)

- нуклеиновые кислоты
- ферменты
- полисахариды
- жиры
- структурные белки

### Задача 3. Кинетика и электрохимия

Пункт	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	3.10	Всего	Вес
Макс.	3	2	2	3.5	0.5	3.5	4	1	2.5	3	25	9

Многие промышленные процессы проходят с участием гетерогенных катализаторов, чаще всего являющихся благородными металлами и их производными. В ходе одного исследования изучалась кинетика каталитического разложения муравьиной кислоты на катализаторе, состоящем из золотых пленок.



На первом этапе процесса муравьиная кислота адсорбируется на поверхности золота (константа равновесия адсорбции равна  $K$ ), а далее превращается в продукты реакции с константой скорости  $k$ . Суммарную скорость реакции можно описать следующей формулой:

$$r = kK \cdot p^x(HCOOH) = k_{наб} \cdot p^x(HCOOH),$$

где  $k_{наб}$  – наблюдаемая константа скорости реакции,  $x$  – порядок по муравьиной кислоте.

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021**  
**Комплект заданий I-тура для 10 класса (kazolymp.kz)**

В условиях эксперимента можно считать, что получаемые продукты не адсорбируются на поверхности катализатора, а количество адсорбированной муравьиной кислоты в определенный момент времени пренебрежимо мало по сравнению с количеством неадсорбированной кислоты. Изначально реактор был заполнен только парами муравьиной кислоты до давления 80 Па при  $22^{\circ}\text{C}$ , а получаемый углекислый газ удаляли из смеси путем вымораживания. Данные зависимости давления водорода в реакторе от времени представлены в таблице ниже.

<i>t, мин</i>	0	5	15	30	60
<i>p(H<sub>2</sub>), Па</i>	0	8.8	24.1	39.7	60.5

1. Установите порядок по муравьиной кислоте  $x$ , а также значение наблюдаемой константы скорости с указанием размерности.

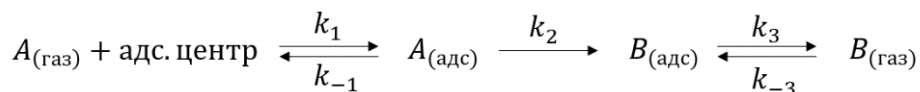
В другом эксперименте исследовали ту же реакцию, но при температуре  $32^{\circ}\text{C}$ . Данные эксперимента аналогично представлены в таблице.

<i>t, мин</i>	0	10	20	40
<i>p(H<sub>2</sub>), Па</i>	0	41.8	61.8	75.9

2. Рассчитайте значение константы скорости при  $32^{\circ}\text{C}$ , а также значение кажущейся энергии активации для данной реакции.

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021**  
**Комплект заданий I-тура для 10 класса (kazolymp.kz)**

В большинстве случаев, однако, продукт(-ы) гетерогенного катализа сами способны адсорбироваться на поверхности катализатора, что влияет на скорость процесса. Рассмотрим общую схему катализа превращения реагента  $A$  в продукт  $B$ :



В данном случае равновесие адсорбция–десорбция устанавливается быстро, то есть скорость адсорбции определенного газа равна скорости его десорбции. Количественно такое равновесие можно описать с помощью константы адсорбции  $K_A = \frac{k_1}{k_{-1}}$  для газа  $A$  и константы адсорбции  $K_B = \frac{k_{-3}}{k_3}$  в случае газа  $B$ .

Скорость же самой каталитической реакции определяется скоростью реакции, проходящей в адсорбционном слое, и пропорциональна она  $\theta_A$  – степени заполнения активных центров катализатора реагентом:  $r = k_2 \cdot \theta_A$

Газы  $A$  и  $B$  независимо друг от друга участвуют в процессе адсорбции, а их степени заполнения свободных центров адсорбции равны соответственно  $\theta_A$  и  $\theta_B$ . Доля свободных центров адсорбции обозначается  $\theta_0$ .

3. Запишите уравнения скоростей адсорбции и десорбции для газов  $A$  и  $B$  через константы скоростей элементарных стадий,  $\theta_A$  и  $\theta_B$ , а также давления  $p_A$  и  $p_B$  газов в реакторе.

4. Учитывая, что сумма степеней заполнения адсорбционных центров газами  $A$  и  $B$  и доли свободных центров равна единице ( $\theta_A + \theta_B + \theta_0 = 1$ ), выразите  $\theta_A$  через  $K_A, K_B, p_A$  и  $p_B$ .

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021  
Комплект заданий I-тура для 10 класса (kazolymp.kz)

5. Запишите выражение для суммарной скорости каталитической реакции через  $k_2, K_A, K_B, p_A$  и  $p_B$ .

6. Используя выражение из предыдущего пункта, определите порядок по реагенту в случае, когда а) адсорбция реагента и продукта протекает в незначительной степени; б) адсорбция реагента велика, а адсорбция продукта протекает в незначительной степени. Сходятся ли эти порядки с данными, полученными в пункте 1?

Примером каталитической реакции, в которой адсорбируются и реагент, и продукт, является разложение диоксида азота до монооксида азота и кислорода на поверхности платины. Данные эксперимента представлены в таблице.

t, с	320	700	1400	2100	3500	5100
$p_{O_2} \cdot 10^{-3}$ , Па	1.27	2.55	3.82	5.09	6.35	7.62
$p_{NO_2} \cdot 10^{-4}$ , Па	1.16	1.02	0.88	0.73	0.59	0.46
$1/r$ , с/Па	0.2253	0.3322	0.4724	0.6747	0.9640	1.4036

Скорость реакции в данных условиях описывается следующим выражением:

$$r = \frac{k_{eff} \cdot p_{NO_2}}{1 + K_{O_2} \cdot p_{O_2}}$$

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021

Комплект заданий I-тура для 10 класса (kazolymp.kz)

7. Методом линеаризации (после построения графика) указанной выше формулы оцените значения эффективной константы скорости  $k_{eff}$  и адсорбционной константы кислорода  $K_{O_2}$ .

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021  
Комплект заданий I-тура для 10 класса (kazolymp.kz)

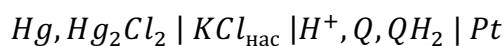
8. Сравнив выражение скорости реакции разложения диоксида азота с выражением, полученным в пункте 5, выберите верное утверждение:
- Адсорбция кислорода платиной мала и увеличивает скорость реакции
  - Адсорбция кислорода платиной мала и не влияет на скорость реакции
  - Адсорбция кислорода платиной велика и увеличивает скорость реакции
  - Адсорбция кислорода платиной велика и не влияет скорость реакции
  - Адсорбция кислорода платиной велика и уменьшает скорость реакции

Платина может быть использована не только в качестве катализатора гетерогенного равновесия, но и в качестве элемента хингидронного электрода, который используется для определения рН различных растворов.

Уравнение полуреакции, происходящей на данном электроде, записывается следующим образом:  $Q + 2H^+ + 2e = QH_2$ , где буквой Q обозначается хинон  $C_6H_4O_2$ , а  $QH_2$  – гидрохинон  $C_6H_6O_2$ . Стандартный потенциал этого электрода относительно стандартного водородного электрода равен  $E^0 = 0.6992$  В при  $25^\circ C$  и  $0.7177$  В при  $50^\circ C$

9. Запишите суммарное уравнение реакции в системе, состоящей из стандартного водородного и хингидронного электрода. Вычислите стандартную энтальпию и энтропию данной реакции, учитывая, что они не зависят от температуры.

Для измерения рН растворов обычно составляют электрохимический элемент из хингидронного и насыщенного каломельного электрода ( $Hg_2Cl_2 + 2e = 2Hg + 2Cl^-$ ,  $E^0 = 0.242$  В при  $25^\circ C$ ):



10. Определите значение рН в растворе кислоты, если электродный потенциал описанного выше электрохимического элемента в растворе этой кислоты равен  $0.2436$  В.



## Задача 4. Химия соединений кобальта.

Пункт	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	Всего	Вес
Макс.	3	7	4	5	4	6	6	35	10

При растворении в 100 г воды 10 г кристаллогидрата сульфата кобальта был получен 5.0% раствор  $\text{CoSO}_4$ . С помощью концентрированной серной кислоты раствор закислили и при охлаждении посуды с раствором льдом провели электролиз с использованием платиновой пластинки общей площадью  $32 \text{ см}^2$  в качестве анода при плотности тока  $0.055 \text{ А/см}^2$ . С выходом по току 93% на аноде был получен серо-голубой осадок вещества **X**.

При хранении **X** в воде выделяются пузырьки газа **Y** без цвета и запаха, поддерживающего горение (*реакция 1*). Газ **Z** с таким же качественным составом, что и **Y**, является одним из побочных продуктов, выделяющихся в небольших количествах на аноде при получении **X**. При этом взаимодействие сернокислого раствора сульфата кобальта(II) с газом **Z** также приводит к **X** (*реакция 2*). По данным элементного анализа, **X** содержит 16.14% Co, 13.17% S.

Интересно, что если при электролизе сульфата кобальта в раствор добавить сульфат одновалентного катиона  $\text{M}_2\text{SO}_4$ , то образуется синее вещество **Q**, имеющее структуру квасцов (параметр кубической кристаллической решетки  $a = 12.29 \text{ \AA}$ , число катионов **M** в элементарной ячейке равно 4, кристаллографическая плотность **Q** равна  $2.146 \text{ г/см}^3$ ).

1. Определите формулу исходного кристаллогидрата сульфата кобальта(II). Ответ подтвердите расчетом.

2. Определите вещества **X**, **Y**, **Z**. Состав **X** подтвердите расчетом.

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021  
Комплект заданий I-тура для 10 класса (kazolymp.kz)

3. Запишите уравнения *реакций 1* и *2*.

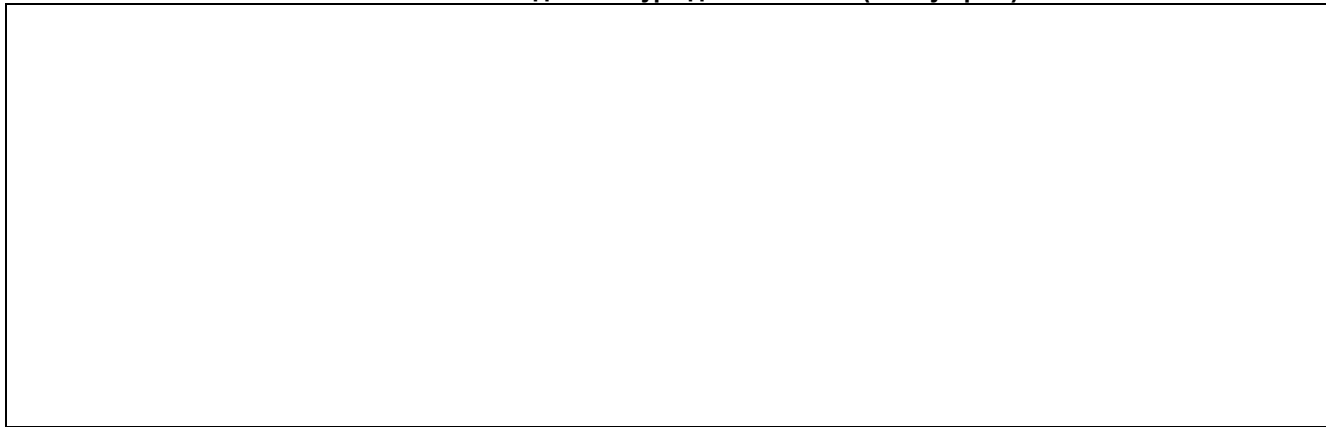
4. Определите металл **M** и формулу квасцов **Q**. Ответ подтвердите расчетом.

5. Какое время необходимо проводить электролиз для получения **X** описанным способом, чтобы превратить в **X** 90% кобальта? Постоянная Фарадея  $F = 96485$  Кл/моль

6. Вещества X и Q – редкие примеры соединений, содержащих октаэдрический акваион кобальта в неустойчивой для него степени окисления. Считая воду лигандом слабого поля, заполните диаграмму ТКП для этого акваиона, предскажите магнитный момент соединения Q (в магнетонах Бора) и характер его магнитных свойств (парамагнитные, диамагнитные, ферромагнитные).

7. Кристаллическую структуру Q можно представить как гранецентрированную кубическую упаковку акваионов  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{n+}]$ , в которой один тип пустот полностью занят ионами  $\text{M}^+$ , а другой тип пустот – сульфат-ионами. Часть молекул воды при этом связывает водородными связями акваионы и сульфат-ионы в трехмерный каркас.

- a) Какой тип пустот (тетраэдрические или октаэдрические) занят ионами  $\text{M}^+$ ?
- б) Какой тип пустот занят сульфат-ионами?
- в) Сколько молекул воды в каждой элементарной ячейке Q не участвует в образовании акваионов, а участвует только в образовании каркаса водородных связей?



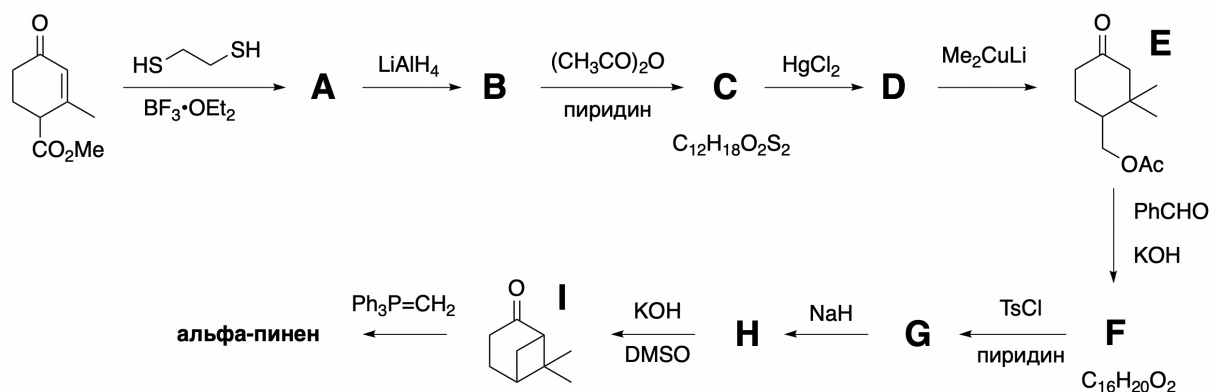
## Задача 5. Синтез альфа-пинена

Пункт	5.1	5.2	5.3	5.4	Всего	Вес
Макс.	1	1	2	8	12	11

Пинены – бициклические терпены с формулой  $C_{10}H_{16}$ , являющиеся важным компонентом смолы хвойных деревьев. Более того, название происходит от латинского слова *Pinus* – сосна. Пинены также встречаются в эфирных маслах многих растений.

Пинены являются бесцветными жидкостями с запахом сосновой хвои, хорошо растворимы в неполярных органических растворителях, не растворимы в воде. Они окисляются на воздухе, превращаясь в вязкое желтое масло.

Пинены применяются как растворители лаков и красок, сырье для получения соснового масла, терпинеола и душистых веществ. В этой задаче предлагаем вам расшифровать синтез **альфа-пинена**.



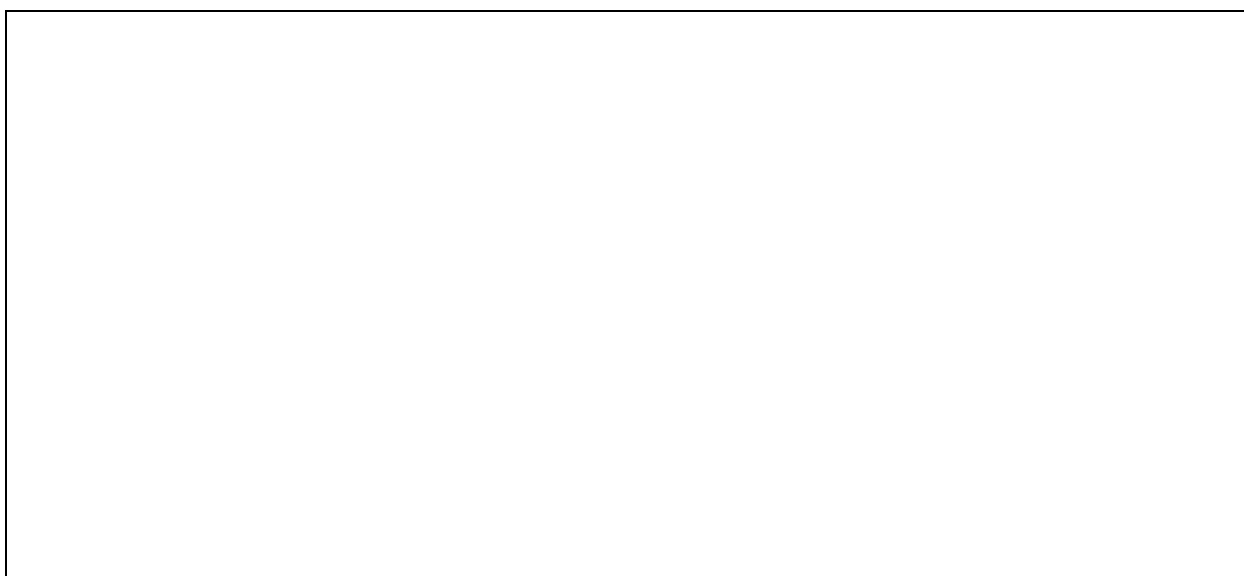
1. Запишите молекулярные формулы **E** и **I** (1 балл)



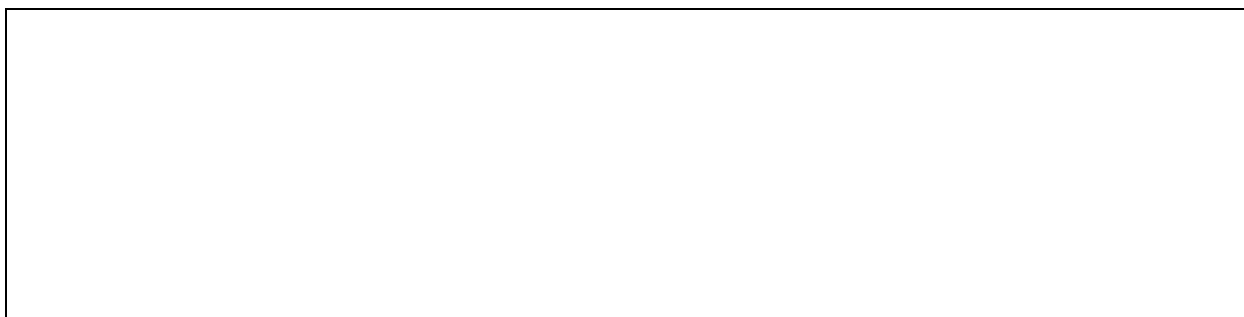
2. Определите HDI (*Hydrogen Deficiency Index* или *индекс ненасыщенности водородом*) для соединений **C** и **F**, если известно, что в соединении **C** сера находится в степени окисления  $-2$ . (1 балл)



3. Есть ли в соединении **I** хиральные (асимметричные) атомы углерода? Если нет, есть ли прохиральные атомы? Если да, то какие (нарисуйте структуры) стереоизомеры **I** могут существовать? (2 балла)



4. Расшифруйте схему и нарисуйте структуры соединений **A-H** и **альфа-пинена**. За каждую структуру вы получите 1 балл, всего 8 баллов. Вы можете не указывать стереохимическую информацию.



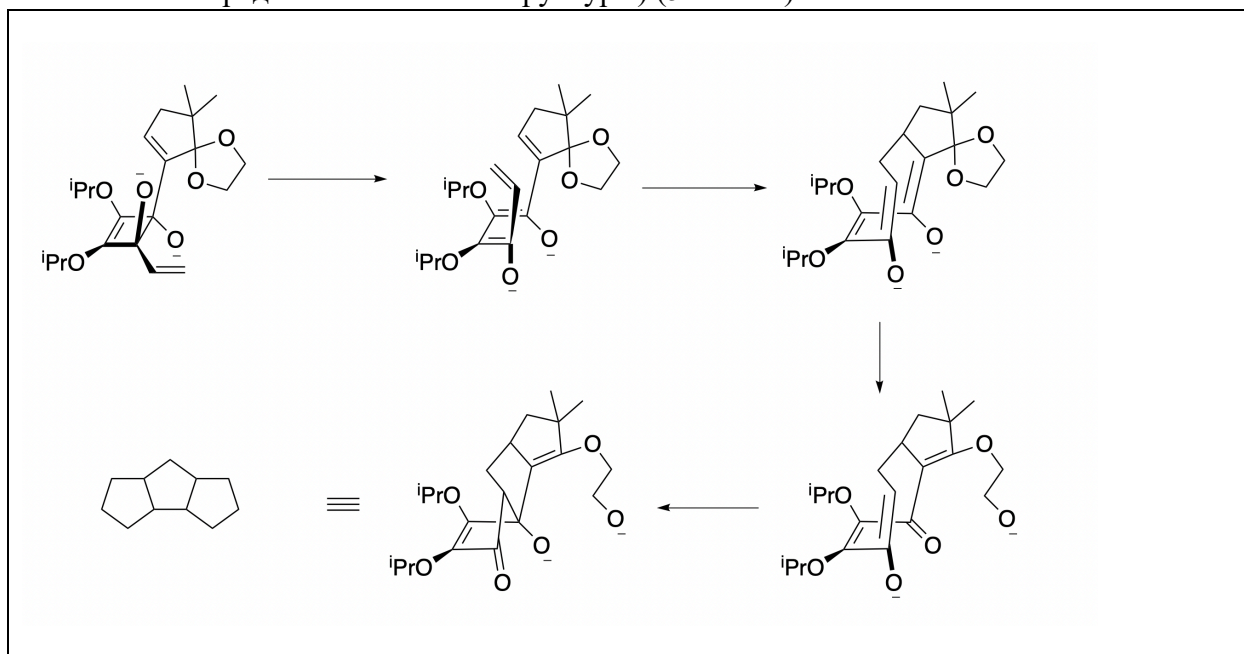


## Задача 6. Реакции и спектры

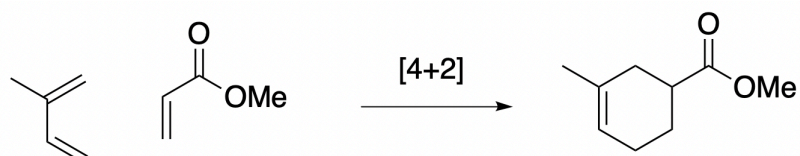
Пункт	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	Всего	Вес
Макс.	5	2	1	2	2	4	16	10

Гипнофилин (*hypnophilin*) содержит в своей структуре три сочлененных пятичленника, тем самым относится к классу полихиноанов. Синтез гипнофилина (и прочих полихиноанов) представляет особый исследовательский интерес поскольку гипнофилин обладает четко выраженными антибактериальными и противоопухолевыми свойствами. Одна из первых стадий синтеза гипнофилина включает в себя целый каскад реакций, начинающийся с электроциклического раскрытия циклобутена и заканчивающийся  $S_N2$  атакой.

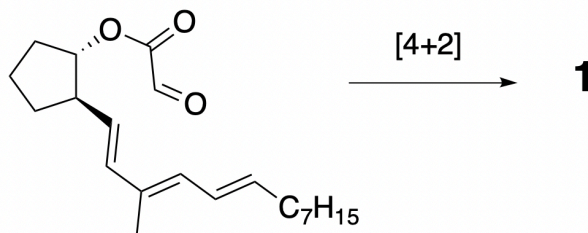
- Дорисуйте механизм каскадной реакции, нарисовав двуголовые стрелочки, показывающие движение электронов. В конце, перерисуйте финальный фрагмент в «плоском» виде (на схеме предоставлен скелет структуры) (5 баллов)



Реакция Дильса-Альдера – это реакция [4+2] циклоприсоединения (цифры 4 и 2 показывают количество электронов в сопряженной системе). Самый типичный пример реакции Дильса-Альдера показан ниже:



Однако, реакции [4+2] циклоприсоединения могут протекать с участием и атомов, отличных от атомов углерода. Например:

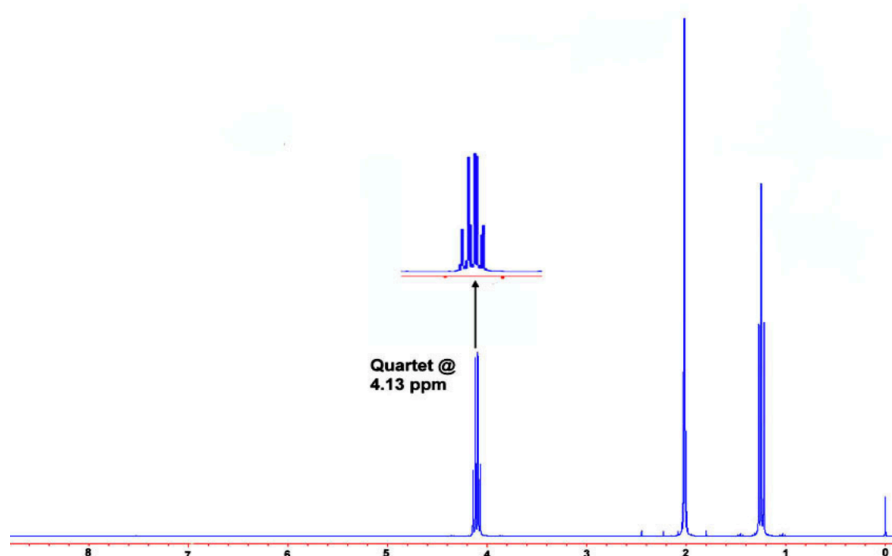


2. Нарисуйте механизм реакции образования **1** и структуру соединения **1**. (2 балла)

Чтобы получить экспериментальное подтверждение предполагаемых теоретических структур, химики используют разные спектроскопические методы, в том числе ЯМР.

Ниже представлен  $^1\text{H}$  ЯМР спектр некоего соединения **X** с молекулярной формулой  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  снятый в дейтерохлороформе. Известны следующие интегральные интенсивности пиков:

Химический сдвиг (м.д.)	Интегральная интенсивность
4.13	2.05
2.02	2.98
1.15	3.08





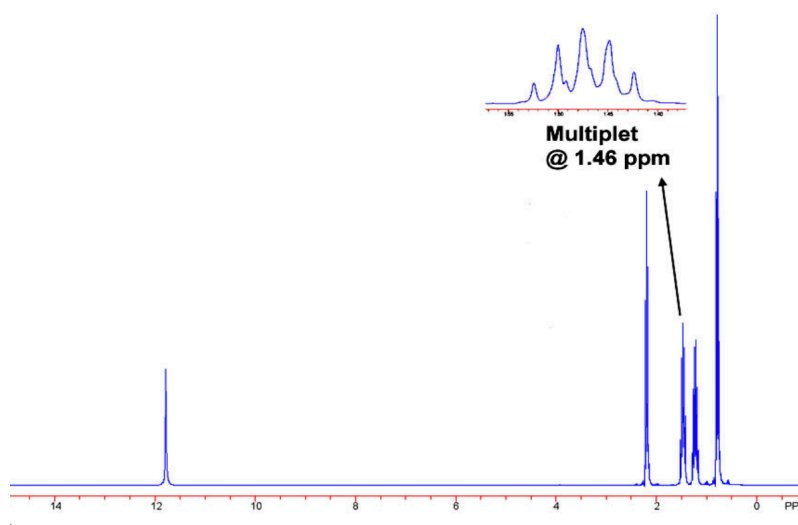
Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021  
Комплект заданий I-тура для 10 класса (kazolymp.kz)

3. Запишите молекулярную структуру дейтерохлороформа (1 балл)

4. Нарисуйте структуру соединения X и соотнесите пики с атомами водорода в этом соединении (2 балла)

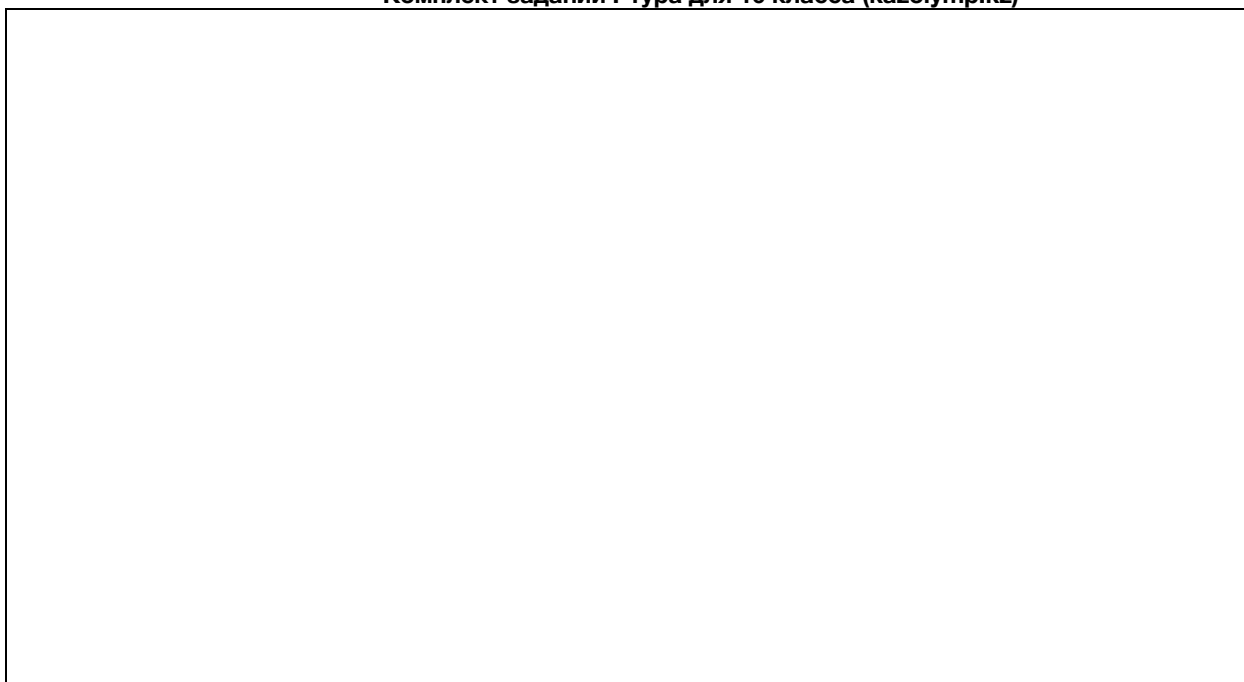
Некое соединение Y имеет молекулярную формулу  $C_5H_{10}O_2$ . Ниже представлен  $^1H$  ЯМР спектр этого соединения в дейтерохлороформе.

Химический сдвиг (м.д.)	Интегральная интенсивность	Мультиплетность
11.8	1.01	Синглет
2.20	1.92	Триплет
1.47	1.91	Мультиплет
1.22	1.91	Мультиплет
0.78	3.00	Триплет



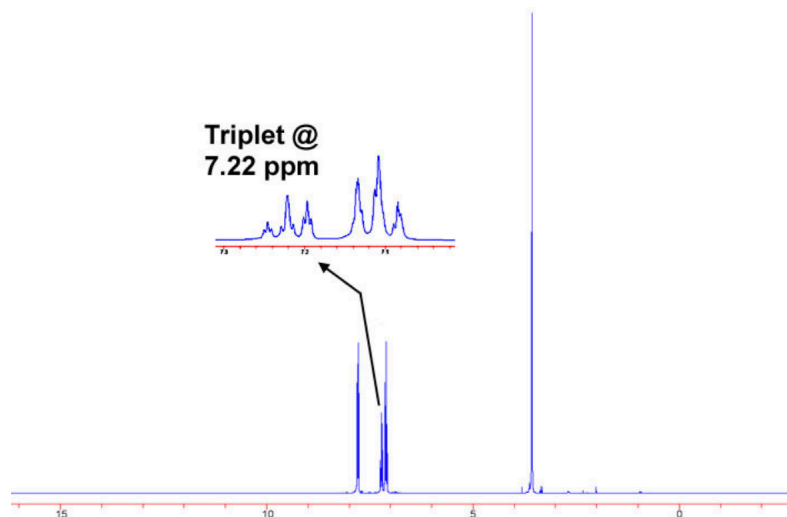
5. Нарисуйте структуру Y и соотнесите пики с атомами водорода в этом соединении (2 балла).

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021  
Комплект заданий I-тура для 10 класса (kazolymp.kz)

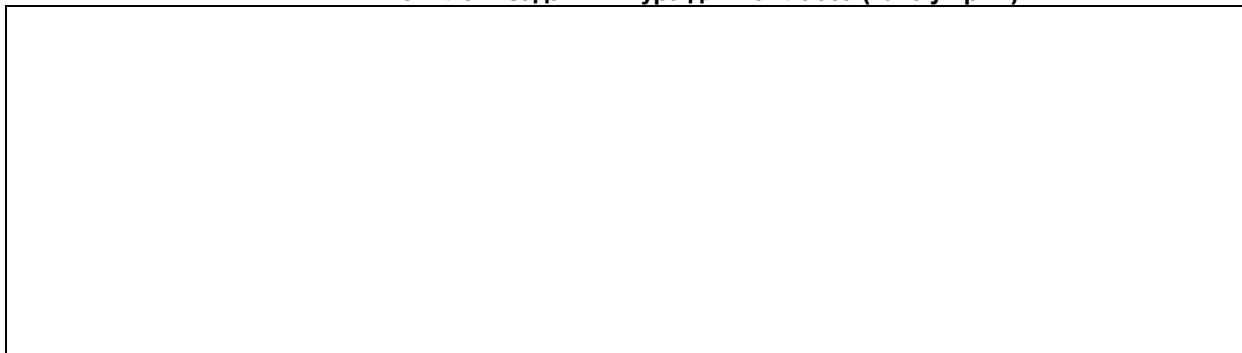


Некое соединение **Z** имеет молекулярную формулу  $C_8H_8O_2$ . Ниже представлен  $^1H$  ЯМР спектр этого соединения в дейтерохлороформе.

Химический сдвиг (м.д.)	Интегральная интенсивность	Мультиплетность
7.78	0.19	Дуплет дуплетов
7.22	0.10	Триплет
7.11	0.19	Триплет
3.58	0.30	Синглет



6. Нарисуйте структуру **Z** и соотнесите пики с атомами водорода в этом соединении (4 балла)



## Задача 7. Вращения и колебания

Пункт	3.1.1	3.1.2	3.1.3	3.1.4	3.2.1	3.2.2	3.2.3	3.2.4	Всего	Вес
Макс.	1	1	3	3	1	1	4	1	15	12

Любые химические связи, и в целом любые молекулы, не существуют «в замороженном» виде. Вместо этого они находятся в постоянном движении – вращательном или колебательном. Причем в движении находятся как отдельные связи, так и целые молекулы. В этой задаче мы рассмотрим аналитические методы с помощью, которых можно анализировать эти самые движения.

### Часть 1. Вращательная спектроскопия

Отдельные связи и молекулы в целом находятся в постоянном вращении. Поскольку вращение не влияет на энергию и стабильность молекул, требуется крайне маленькое количество энергии, чтобы изменить вращательное состояние молекулы. Как правило, достаточно даже энергии микроволнового излучения (длины волн порядка 0.1-1 см, а частота близкая к 10 ГГц). Именно поэтому вращательную спектроскопию часто называют микроволновой спектроскопией.

Определить энергию вращательных состояний в первом приближении можно с помощью модели «жесткого ротора». Жесткий ротор – тело, которое не подвергается деформации во время вращения. Энергия вращательного уровня  $J$  ( $J$  так же называют вращательным квантовым числом) равна:

$$E_J = hBJ(J + 1), \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

$$B = \frac{\hbar}{4\pi I}$$

Где  $h$  – постоянная Планка ( $6.626 \cdot 10^{-34}$  кг м<sup>2</sup>/с),  $\hbar$  – приведенная постоянная Планка  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ,  $I$  – момент инерции, а  $B$  – вращательная постоянная в Гц.

1.1. Определите изменение энергии  $\Delta E$  при переходе с уровня  $J$  на  $J + 1$  (1 балла)



**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021**  
**Комплект заданий I-тура для 10 класса (kazolymp.kz)**

1.2. Поставьте галочку напротив правильного(ых) утверждения(й) (1 балл):

При увеличении вращательного квантового числа $J$ , разница по энергии между двумя соседними уровнями будет увеличиваться	
При увеличении вращательного квантового числа $J$ , разница по энергии между двумя соседними уровнями будет оставаться неизменной	
При увеличении вращательного квантового числа $J$ , разница по энергии между двумя соседними уровнями будет уменьшаться	

Для линейных молекул  $AB$  момент инерции:

$$I = \mu R^2$$

Где  $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$  – эффективная масса молекулы, а  $R$  – межъядерное расстояние.

Экспериментально определили вращательную константу  $B$  для молекулы  $^{127}\text{I}^{35}\text{Cl}$ . Ее значение оказалось:  $0.1142 \text{ см}^{-1}$ .

1.3. Определите длину связи в  $^{127}\text{I}^{35}\text{Cl}$ . Здесь и далее, используйте значение  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$  в качестве постоянной Авогадро и  $3.141$  в качестве значения  $\pi$ . Вам пригодится соотношение  $c = \lambda \cdot \nu$  (где  $c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ м/с}$ ),  $\lambda$  – длина волны, а  $\nu$  – частота в Гц (или  $\text{сек}^{-1}$ ). (3 балла)

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021**  
**Комплект заданий I-тура для 10 класса (kazolymp.kz)**

Вращательные спектры можно анализировать не только в лаборатории на планете Земля, но и при изучении далеких галактик и созвездий. С одной поправкой: космические тела находятся в движении, что приводит к а) смещению и б) уширению сигналов во вращательной спектроскопии. Количественно, смещение можно выразить так:

$$\lambda' = \left( \frac{1 + s/c}{1 - s/c} \right)^{\frac{1}{2}} \lambda$$

Где  $\lambda$  – длина волны до смещения,  $\lambda'$  – длина волны после смещения,  $s$  – скорость, с которой источник удаляется от наблюдателя,  $c$  – скорость света.

Ширину спектральной линии  $\delta\lambda$  можно выразить так:

$$\delta\lambda = \frac{2\lambda}{c} \left( \frac{2RT \ln(2)}{M} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Где  $M$  – молярная масса (в кг/моль) молекулы, излучающей или поглощающей электромагнитное излучение,  $T$  – температура в К,  $R = 8.314$  Дж К/моль, а  $\lambda$  – длина волны до смещения.

- 1.4. Спектральная линия  $^{48}\text{Ti}^{8+}$  в атмосфере далекой звезды смещена с 654.2 нм к 706.5 нм, а ее ширина равна 61.8 пм. Определите скорость, с которой звезда удаляется от наблюдателя, и температуру атмосферы звезды. (3 балла)

## Часть 2. Колебательная спектроскопия

Все молекулы способны колебаться (или деформироваться). Это может проявляться в изменении длины связей (так называемые валентные или *stretching* колебания) или в изменении межсвязевых углов (так называемые деформационные или *bending* колебания). Даже у самых маленьких молекул может быть большое количество различных комбинаций этих самых колебаний. Например, у молекулы бензола, состоящей из 12 атомов, аж 30 различных колебательных режимов.

Очевидно, что такие колебания имеют гораздо более высокие энергетические барьеры, по сравнению с простыми вращениями. Потенциальная энергия на колебательном уровне  $n$  равна:

$$E_v = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Где:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Где  $k$  – силовая константа или «жесткость» связи, а  $\mu$  – эффективная масса (такая же, как и в части 1).

Переходы с уровня  $n$  на  $n + 1$  сопровождаются поглощением энергии в инфракрасном (ИК) диапазоне видимого спектра. Именно поэтому колебательную спектроскопию также называют ИК-спектроскопией.

2.1. Найдите разницу по энергии  $\Delta E$  при переходе с уровня  $n$  на уровень  $n + 1$  (1 балл)

--

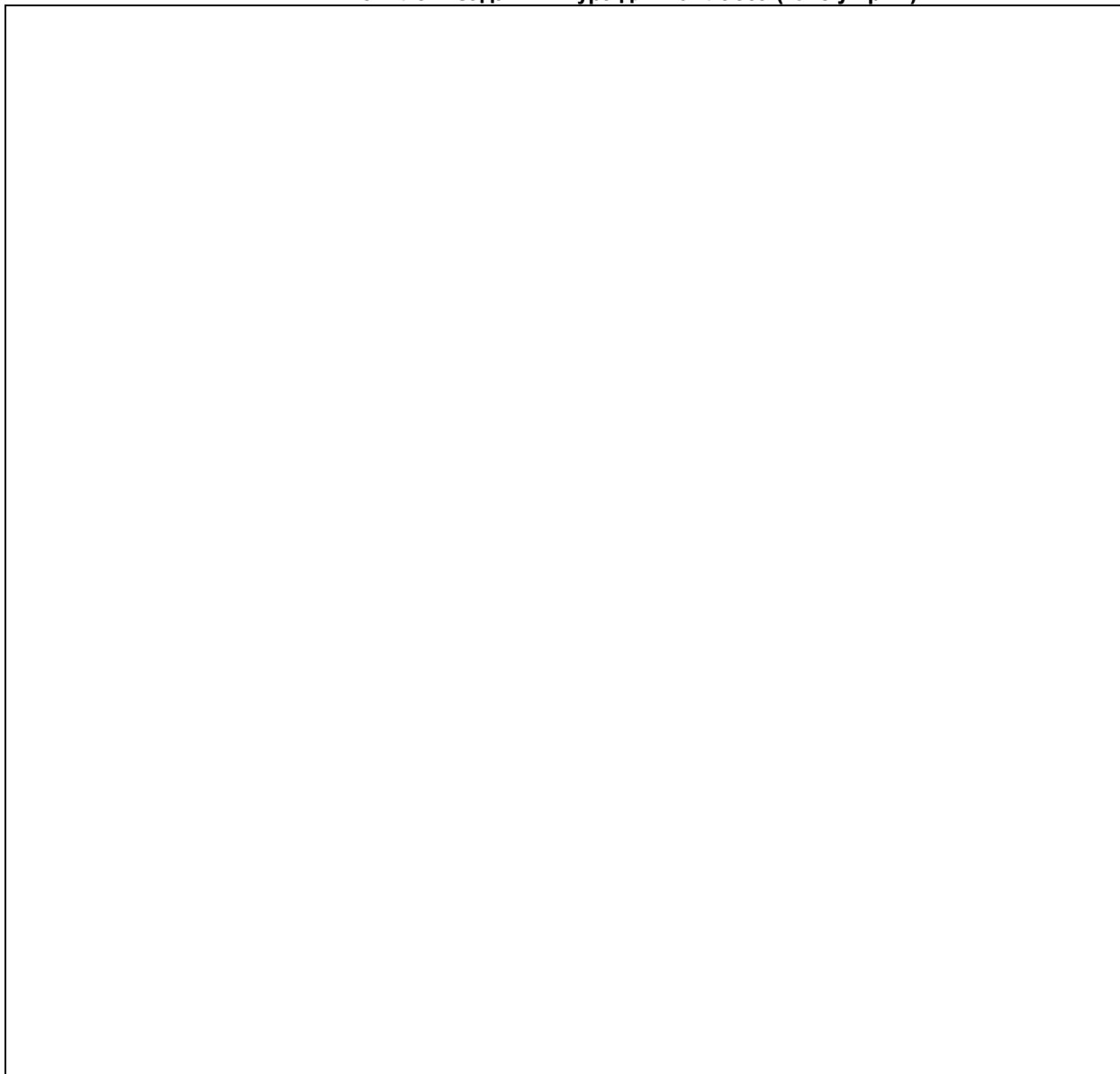
2.2. Поставьте галочку напротив правильного(ых) утверждения(й) (1 балл):

При увеличении колебательного квантового числа $n$ , разница по энергии между двумя соседними уровнями будет увеличиваться	
При увеличении колебательного квантового числа $n$ , разница по энергии между двумя соседними уровнями будет оставаться неизменной	
При увеличении колебательного квантового числа $n$ , разница по энергии между двумя соседними уровнями будет уменьшаться	

Известно, следующие фундаментальные колебательные волновые числа для галогенводородов:

	$HF$	$HCl$	$HBr$	$HI$
$\tilde{\nu}$ (см <sup>-1</sup> )	4141.3	2988.9	2649.7	2309.5

2.3. Определите силовые константы связей для  $HF$ ,  $HCl$ ,  $HBr$  и  $HI$ , если известно, что фундаментальные колебательные волновые числа соответствуют разнице энергии перехода с  $n$  на  $n + 1$  (4 балла). *Примечание:* используйте следующие значения  $A_r(H) = 1.0078$ ,  $A_r(F) = 18.998$ ,  $A_r(Cl) = 34.9688$ ,  $A_r(Br) = 80.9163$ ,  $A_r(I) = 126.9045$



2.4. Есть ли какая-то корреляция между силовыми константами связей и энергией связи в галогенводородах? (1 балл)

