

Республиканская олимпиада по химии 2021

Заключительный этап I-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
- D.C. Harris, Quantitative Chemical Analysis. 978-1464135385

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>

Задачи прошлых республиканских и областных олимпиад можно найти:

- На официальном ресурсе РНПЦ Дарын: <https://t.me/kazolympbot>

Также рекомендуем ознакомиться с задачами Международных Химических Олимпиад (IChO). Их, как правило, можно найти на сайте олимпиады. Например, можете посетить сайт IChO 2021:

- <https://www.icho2021.org/problems/>

Более подробный план подготовки, советы олимпийцев прошлых лет и другие олимпиадные задачи можно найти на сайте, посвященном олимпиадам в РК:

- <https://olympiads.bc-pf.org>

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект решений I-тура для 11 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 -

Задача 1. Химия соединений кобальта

Пункт	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	Всего	Вес
Макс.	3	7	4	4	6	5	2	6	37	

При растворении в 100 г воды 10 г кристаллогидрата сульфата кобальта был получен 5.0% раствор 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 см^2 в качестве анода при плотности тока 0.055 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.

Интересно, что если при электролизе сульфата кобальта в раствор добавить сульфат одновалентного катиона M_2SO_4 , то образуется синее вещество **Q** (параметр кубической кристаллической решетки $a = 12.29 \text{ \AA}$, число катионов **M** в элементарной ячейке равно 4, кристаллографическая плотность **Q** равна 2.146 г/см^3). Кристаллическую решетку **Q** можно представить как гранецентрированную кубическую решетку катионов $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$, в которой все октаэдрические пустоты заполнены ионами M^+ , а все тетраэдрические – сульфат-ионами. Кроме того, в каждой элементарной ячейке есть 24 молекулы воды, которые не образуют координационную связь с кобальтом, но образуют водородные связи с сульфат-ионом и акваионом кобальта, создавая трехмерный каркас кристалла.

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

$$\text{Масса безводной соли: } m(\text{CoSO}_4) = (100 + 10) \cdot 0.05 = 5.5 \text{ г} \quad \mathbf{1 \text{ балл}}$$

$$n(\text{CoSO}_4) = \frac{m}{M} = \frac{5.5}{155.0} = 0.0355 \text{ моль} = n(\text{CoSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O})$$

$$M(\text{CoSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{n} = \frac{10}{0.0355} = 281.8 \text{ г/моль} = 58.9 + 32 + 64 + 18n \quad \mathbf{1 \text{ балл}}$$

$$n = 7 \quad \mathbf{1 \text{ балл}}$$

При ином способе решения и верном ответе выставляется полный балл (3 балла). При отсутствии расчетов и верном ответе – 1 балл из трёх.

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

При анодном окислении CoSO_4 в среде серной кислоты мог образоваться сульфат кобальта(III). Судя по маленькой массовой доле, X – его кристаллогидрат, $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Из уравнения:

$$\frac{2 \cdot 58.93}{2 \cdot 58.93 + 96 \cdot 3 + 18x} = 0.1614$$

получаем $x = 18$. То есть X – $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Co^{3+} в отсутствие сильных комплексообразователей – очень сильный окислитель, поэтому способен окислять воду. Тогда Y – кислород, O_2 .

Такой же качественный состав, как и O_2 , имеет только озон. Z – это O_3 .

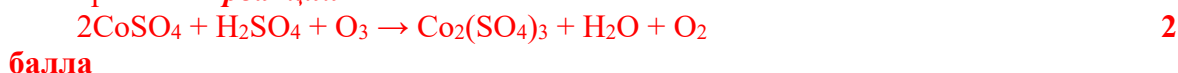
Формулы 3 веществ – по 2 балла, расчет – 1 балл.

3. Запишите уравнения реакций 1 и 2.

Уравнение реакции 1:



Уравнение реакции 2:



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

Закон Фарадея запишем в виде

$$n(\text{Co}^{3+}) = \frac{It\eta}{zF}$$

$z = 1$, так как в полуреакции $\text{Co}^{2+} - e^- \rightarrow \text{Co}^{3+}$ передается 1 электрон.

$$n(\text{Co}^{3+}) = 0.9 \cdot 0.0355 = 0.03195 \text{ моль.}$$

$$t = \frac{n(\text{Co}^{3+})zF}{I\eta} = \frac{0.03195 \cdot 1 \cdot 96485}{32 \cdot 0.055 \cdot 0.93} = 1883 \text{ с}$$

Учёт $z = 1$ – 1 балл, верный ответ – 2 балла, верные единицы измерения ответа – 1 балл.

5. Определите число ионов $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$, M^+ , SO_4^{2-} в элементарной ячейке Q.

Поскольку в каждой ячейке ионы $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ образуют ГЦК упаковку, их в каждой ячейке **4 штуки**.

В ГЦК ячейке всего 4 октаэдрические пустоты и 8 тетраэдрических, значит ионов M^+ - **4 штуки**, а сульфат-ионов - **8 штук**.

Количество каждого из ионов - **по 2 балла**.

6. Определите металл M и формулу Q. Ответ подтвердите расчетом.

Кроме 4 ионов $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$, 4 ионов M^+ и 8 сульфат-ионов, в каждой ячейке есть дополнительно 24 молекулы воды, то есть всего, вместе с комплексными ионами, 48 молекул воды. Тогда в каждой ячейке всего 4 формульных единица вида $\text{MCo}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (структурный тип квасцов).

Тогда:

$$M(Q) = \frac{1}{4} \rho N_A a^3 = 0.25 \cdot 2.146 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \cdot (12.29 \cdot 10^{-8})^3 = 599.7 \text{ г/моль}$$

За вычетом двух сульфат-ионов, 1 иона кобальта и 12 молекул воды остается 132.8 г/моль, то есть **M – это Cs, Q – это $\text{CsCo}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$** .

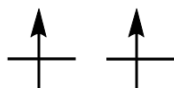
Расчет молярной массы - **3 балла**, формула M и Q - **по 1 баллу**.

7. Если рассматривать ионы M^+ в отдельности, то какую решетку образуют они в кристаллической структуре Q (ОЦК, ГЦК, ПК, ГПУ)?

Ионы M^+ занимают в решетке те же позиции, которые занимают ионы натрия в структурном типе NaCl. Последний является совокупностью двух ГЦК. Значит, ионы цезия образуют **ГЦК подрешетку**.

2 балла

8. 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).



Кобальт(III) имеет конфигурацию $3d^6$. 6 электронов заселяют расщепленные в октаэдрическом поле орбитали так, как показано на рисунке.



Магнитный момент равен $\mu = \sqrt{4(4+1)} = 4.47$ мБ.

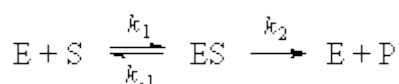
Вещество парамагнитное.

6 электронов на диаграмме – 1 балл, верно заполненная диаграмма – 2 балла, предсказание парамагнетизма – 1 балл, магнитный момент – 2 балла.

Задача 2. Ферментативный катализ

Пункт	2.1	2.2	2.3	2.4	Всего	Вес
Макс.	2	2	4	2	10	

Ферменты играют ключевую роль во многих химических реакциях в живых организмах. Простейшая модель ферментативного катализа включает в себя обратимое образование комплекса ES из фермента E и субстрата S, и дальнейший распад этого комплекса с образованием продукта P.



Решением этой схемы является уравнение Михаэлиса-Ментен:

$$v = \frac{v_{\max}[S]}{[S] + K_m} = \frac{k_2[E]_0[S]}{[S] + K_m}$$

Где, K_m константа Михаэлиса; $[E]_0$ -начальная концентрация фермента; $[S]$ - концентрация субстрата; v_{\max} - максимальная скорость реакции равная $k_2[E]_0$.

1) Порядок реакции для уравнения Михаэлиса-Ментен зависит от изначальной концентрации субстрата. Напишите уравнение при малой $K_m \gg [S]$, и при большой $K_m \ll [S]$ концентрации субстрата. В каждом случае определите порядок реакции(2 балла).

1) При малой концентрации субстрата $K_m \gg [S]$, значением $[S]$ в знаменателе можно пренебречь. Если учесть что концентрация фермента остается постоянной, скорость реакции будет линейно зависеть от концентрации субстрата (первый порядок).

$$v = \frac{k_2[E]_o[S]}{K_m} = \frac{k_2[E]_o}{K_m} [S]$$

При большой концентрации субстрата $K_m \ll [S]$. Уравнение будет принимать следующий вид:

$$v = \frac{k_2[E]_o[S]}{[S]} = k_2[E]_o$$

То есть скорость реакции равна V_{max} - максимальной скорости фермента. В этом случае скорость реакции не зависит от концентрации субстрата (нулевой порядок).

2) 0.1 μM фермента катализирует трансформацию субстрата с концентрацией равной 0.8 K_m . Найдите скорость реакции в $\mu\text{M}/\text{c}$ если известно что значение k_2 равно $1.4 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$. (2 балла)

$$2) [E]_o = 0.1 \mu\text{M} \quad k_2 = 1.4 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$$

$$[S] = 0.8K_m$$

$$v = \frac{k_2[E]_o[S]}{[S] + K_m} = \frac{1.4 \cdot 10^4 \cdot 0.1 \cdot 0.8K_m}{0.8K_m + K_m} = 622.2 \mu\text{M}/\text{c}$$

3) Для того чтобы определить значения важных кинетических констант K_m и V_{max} , используют линейное уравнение Михаэлиса-Ментен, где $1/v$ является линейной функцией $1/[S]$.

$[S]$, моль/л	0.1	0.05	0.025	0.0125	0.00625
$v \cdot 10^3 \text{ M c}^{-1}$	15.44	8.015	4.086	2.062	1.036

Выведите линейную зависимость для уравнения Михаэлиса-Ментен. Используя данные приведенные в таблице найдите значения для K_m и V_{max} (4 балла).

3) Чтобы получить линейную функцию, мы должны выразить уравнение Михаелиса-Ментен через $y=mx+b$;

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

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

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

Возьмем, две точки из значений линейной зависимости, при концентрации 0.1 моль/л и 0.05 моль/л.

$$\begin{cases} \frac{1}{15.44 \cdot 10^{-3}} = \frac{K_m}{v_{max}} \frac{1}{0.1} + \frac{1}{v_{max}} \\ \frac{1}{8.015 \cdot 10^{-3}} = \frac{K_m}{v_{max}} \frac{1}{0.05} + \frac{1}{v_{max}} \end{cases}$$

$$K_m = 1.26 \text{ моль/л}$$

$$v_{max} = 0.21 \text{ моль/л} \cdot \text{с}$$

4) Ниже приведены данные K_m и k_2 для различных ферментов. Исходя из уравнения Михаелиса-Ментен определите какой из ферментов является самым эффективным, а какой менее всего эффективным (2 балла).

Фермент	k_2 (с ⁻¹)	K_m (моль/л)
Ацетилхолинэстераза	$1.4 \cdot 10^4$	$9.0 \cdot 10^{-5}$
Фумараза	$8.0 \cdot 10^2$	$5.0 \cdot 10^{-6}$
β -Лактамаза	$2.0 \cdot 10^3$	$2.0 \cdot 10^{-5}$
Каталаза	$4.0 \cdot 10^7$	1.1
Пепсин	$5.0 \cdot 10^{-1}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$

4) Каталитическую эффективность можно высчитать из соотношения значений k_2 и K_m

$$\text{Каталитическая эфф.} = \frac{k_2}{K_m}$$

I. Ацетилхолинэстераза

$$\frac{k_2}{K_m} = \frac{1.4 * 10^4}{9 * 10^{-5}} = 1.56 * 10^8$$

IV. Каталаза

$$\frac{k_2}{K_m} = \frac{4.0 * 10^7}{1.1} = 3.64 * 10^7$$

II. Фумараза

$$\frac{k_2}{K_m} = \frac{8.0 * 10^2}{5.0 * 10^{-6}} = 1.6 * 10^8$$

V. Пепсин

$$\frac{k_2}{K_m} = \frac{5.0 * 10^{-1}}{3.0 * 10^{-4}} = 1.67 * 10^3$$

III. β -Лактамаза

$$\frac{k_2}{K_m} = \frac{2.0 * 10^3}{2.0 * 10^{-5}} = 1.0 * 10^8$$

Наибольшей каталитической активностью обладает Фумараза, наименьшей Пепсин.

Задача 3. Синтез альфа-пинена

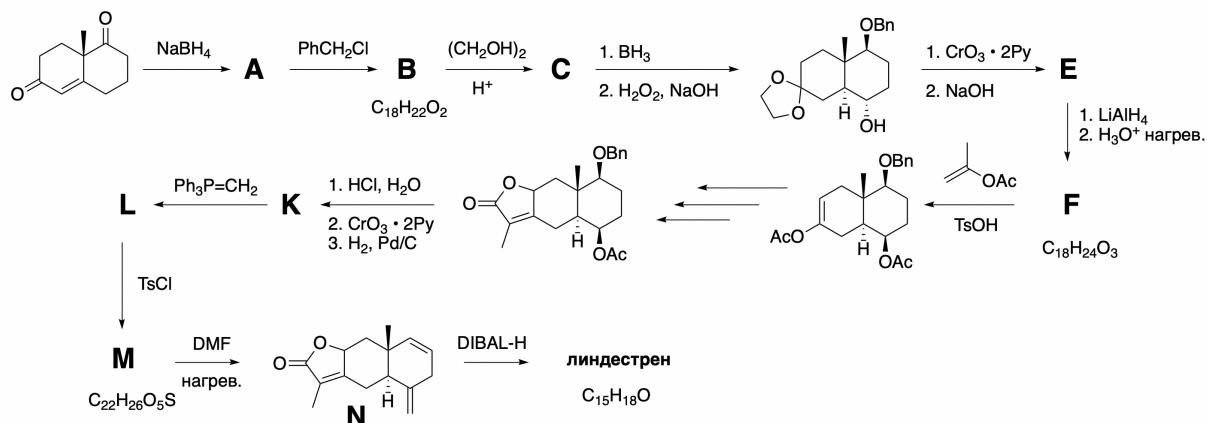
Пункт	3.1	3.2	3.3	Всего	Вес
Макс.	1	1	9	11	

Линдестрен – органическое соединение, являющееся одним из главных компонентов мирры, смолы, получаемой из африканских и аравийских деревьев рода Коммифора (семейство Бурзеровые).

Мирра обладает приятным запахом и остропряным вкусом. В древности ценилась как благовонное курительное вещество. Использовалась при ангинах, цинге, для полосканий в зубной практике, а также для ингаляций.

На данный момент используется в медицине как средство улучшающее пищеварение и в парфюмерной промышленности. В пособии для средних специальных учебных заведений, составленном Т. А. Мельниченко, утверждается, что её аромат «вселяет оптимизм и снимает эмоциональное напряжение»

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект решений I-тура для 11 класса (kazolymp.kz)



1. Запишите молекулярную формулу N (1 балл)

Формула N $C_{15}H_{18}O_2$ (1 балл)

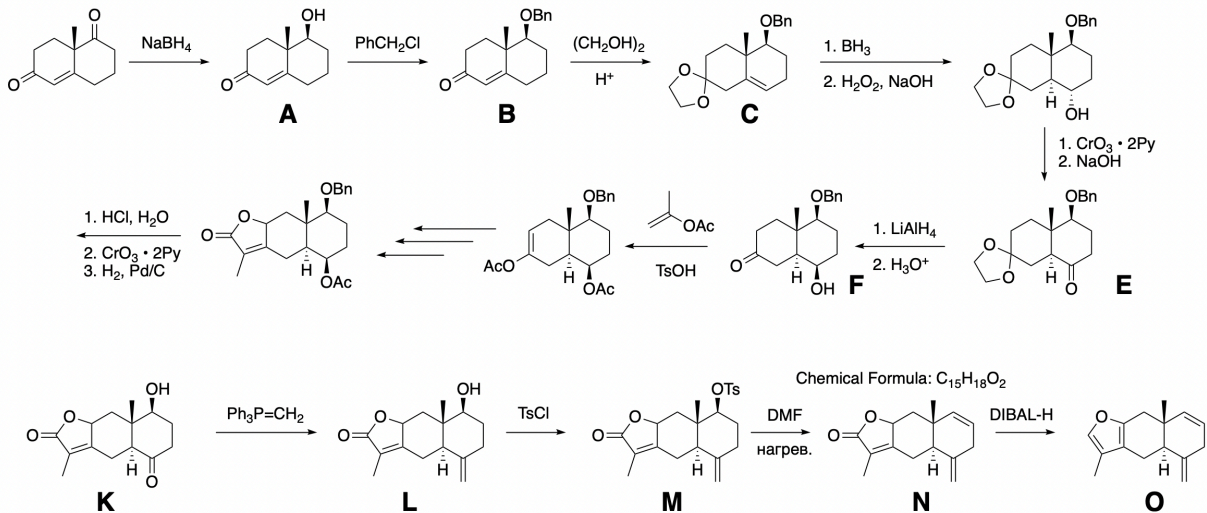
2. Сколько стереоизомеров есть у соединения N? (1 балл)

В соединении N два хиральных центра. Поскольку сочленение шестичленных циклов может быть как цис- так и транс-, всего у N есть 4 (четыре) стереоизомера.

3. Расшифруйте схему синтеза линдестрена и нарисуйте структуры A-M и линдестрена. За каждую структуру вы получите по 1 баллу (всего 9 баллов).

Решение:

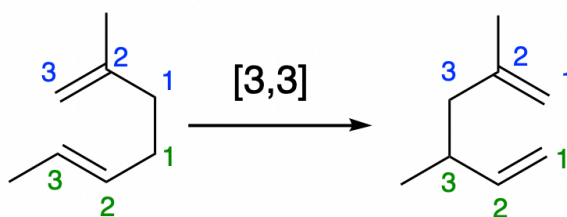
За каждую структур по 1 баллу. Если нарисована структура с неверной стереохимической конфигурацией – полный 1 балл.



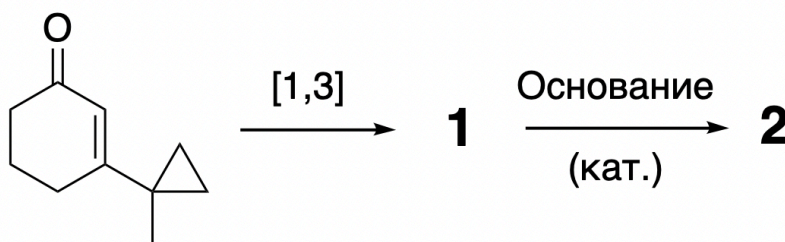
Задача 4. Реакции и спектры

Пункт	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	Всего	Вес
Макс.	3	4	1	2	4	4	18	

[3,3]-сигматропная перегруппировка – это перициклическая реакция, в которой изменяется положение σ и π связей. Цифры 3 и 3 обозначают количество атомов между σ связью, которая разрывается, и σ связью, которая образуется. Классический пример [3,3]-сигматропной перегруппировки – это перегруппировка Коупа:

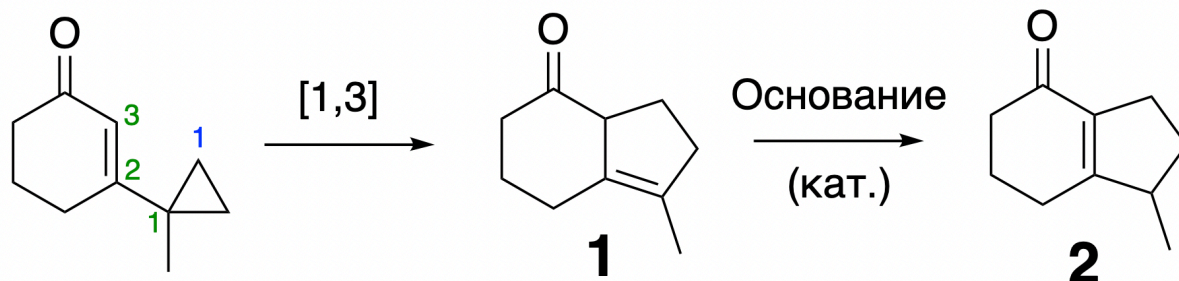


Однако, сигматропные перегруппировки могут происходить в самых разнообразных молекулах. Например, образование соединения **1** протекает по механизму [1,3]-сигматропной перегруппировки:

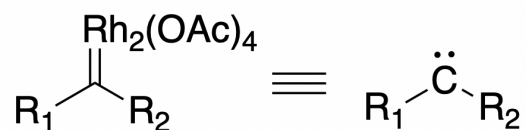


- Нарисуйте структуры соединений **1** и **2**. Четко обозначьте нумерацию атомов, благодаря которой определяется, что это [1,3] сигматропная перегруппировка. Известно, что волновое число карбонильной группы в ИК-спектре сначала повышается (при образовании соединения **1**), а затем понижается к изначальному значению (при образовании соединения **2**). Также известно, что изначальное соединение, соединение **1** и соединение **2** обладают одинаковой молекулярной формулой. (3 балла)

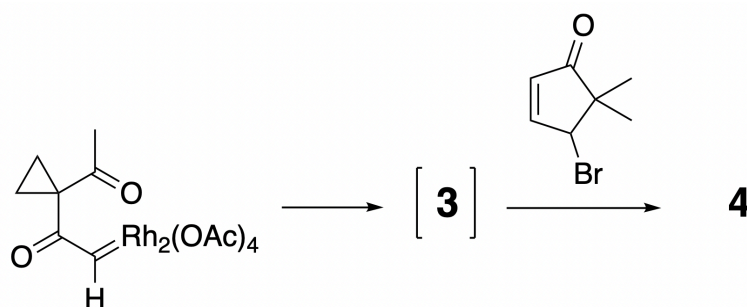
Нумерация – 1 балл, структура **1** – 1 балл, структура **2** – 1 балл. Структуру **2** можно определить следующим образом: учитывая то, что **2** и **1** обладают одинаковой молекулярной формулой, можно понять, что **2** и **1** – изомеры. Изменение волнового числа в ИК спектре у карбонильной группы можно связать с изменением электронного окружения (а именно исчезновением сопряженной двойной связи в **1**). Поскольку волновое число возвращается к изначальному значению в **2**, можно заключить, что двойная связь снова становится сопряженной с карбонильной группой.



Карбены – это соединения углерода, в которых в окружении атома углерода находится всего 6 электронов. В силу этого карбены являются чрезвычайно реакционными соединениями. Один из способов сделать карбены более стабильными – замаскировать карбены через соединение с переходными металлами, например родием:

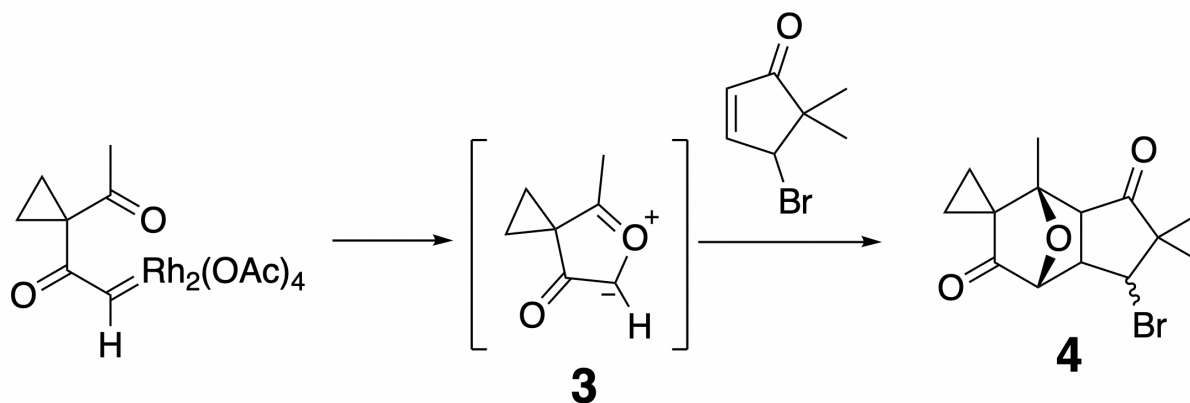


Одно из применений карбенов можно найти в синтезе Иллидина М – цитотоксичного сесквитерпена, обладающего антибактериальными и противоопухолевыми свойствами:



2. Запишите структуры соединений **3** и **4** если известно, что соединение **3** является илидом (т.е. содержит отрицательный и положительный заряд на соседних атомах) (4 балла)

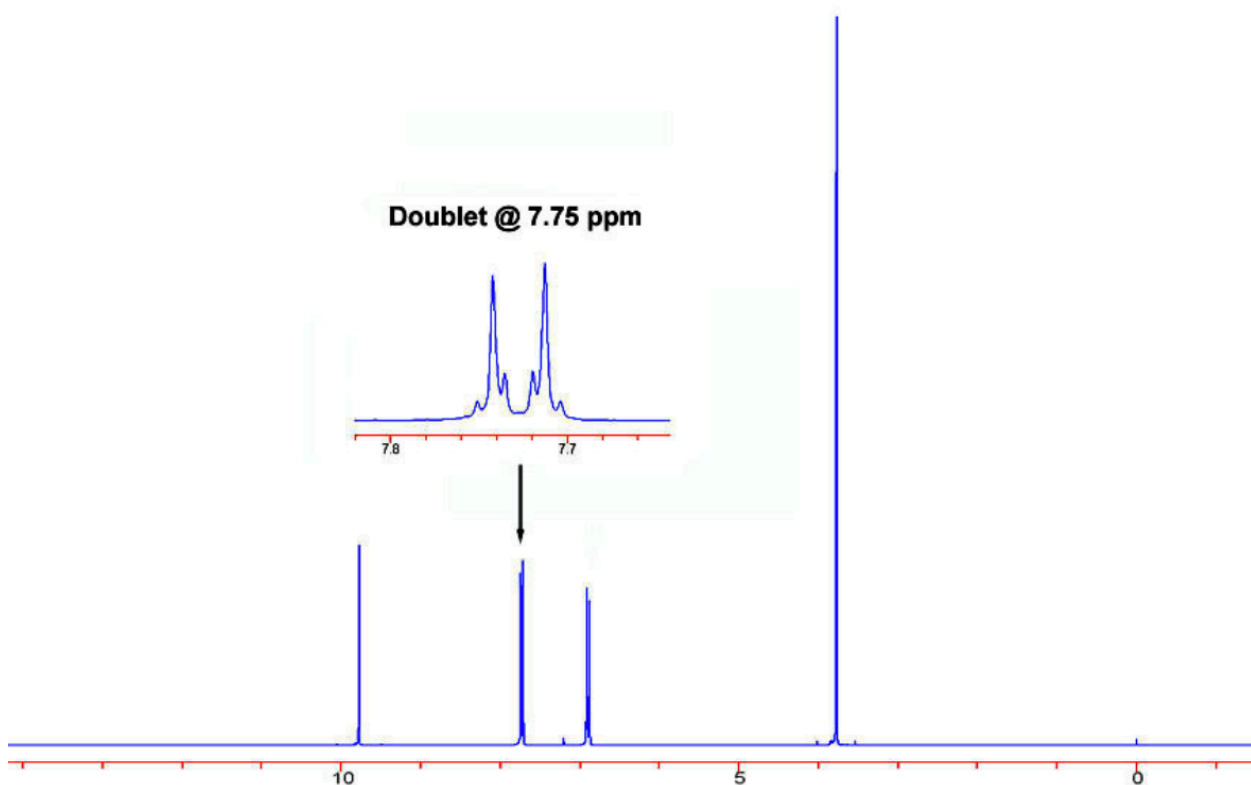
За каждую структуру по 2 балла



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

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

Химический сдвиг (м.д.)	Интегральная интенсивность	Мультиплетность
9.78	1.00	Синглет
7.75	2.02	Дуплет
6.90	2.01	Дуплет
3.77	3.17	Синглет

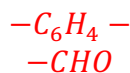


3. Запишите молекулярную структуру дейтерохлороформа (1 балл)

$CDCl_3$ (1 балл)

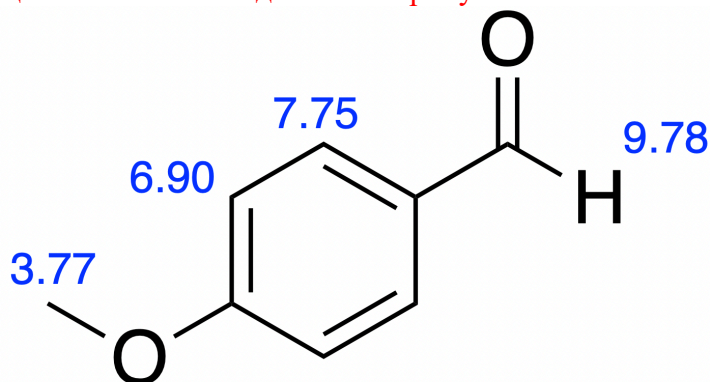
4. Нарисуйте структуру соединения X и соотнесите пики с атомами водорода в этом соединении (2 балла)

Для начала посчитаем сколько атомов водорода принадлежит каждому пику. Суммарная интегральная интенсивность: $3.17 + 2.02 + 2.01 + 1.00 = 8.2$. Всего в соединении 8 атомов водорода, значит на один атом водорода приходится $\frac{8.2}{8} = 1.03$ интегральной интенсивности. Тогда на пик при 9.78 приходится $\frac{1}{1.03} = 1$ атом водорода, на пик при 7.75 м.д. приходится $\frac{2.02}{1.03} = 2$ атома водорода, на пик при 6.90 м. д. приходится $\frac{2.01}{1.03} = 2$ атома водорода, на пик при 3.77 приходится $\frac{3.17}{1.03} = 3$ атома водорода. Пик при 9.78 м.д. характерен для альдегидов. Два пика (каждый по 2 Н) в ароматическом регионе, намекают на пара-замещенный бензол. Таким образом, мы имеем:



И остается фрагмент CH_3O . Таким образом, мы имеем пара-метоксибензальдегид. Соотнесение пиков в ароматическом регионе можно провести с учетом того, что альдегид – это электроакцепторная группа, понижающая электронную плотность в орто-положении, смещая химические сдвиги в сторону слабого поля, а метокси- группа наоборот является электрондонорной, повышает электронную плотность в орто-

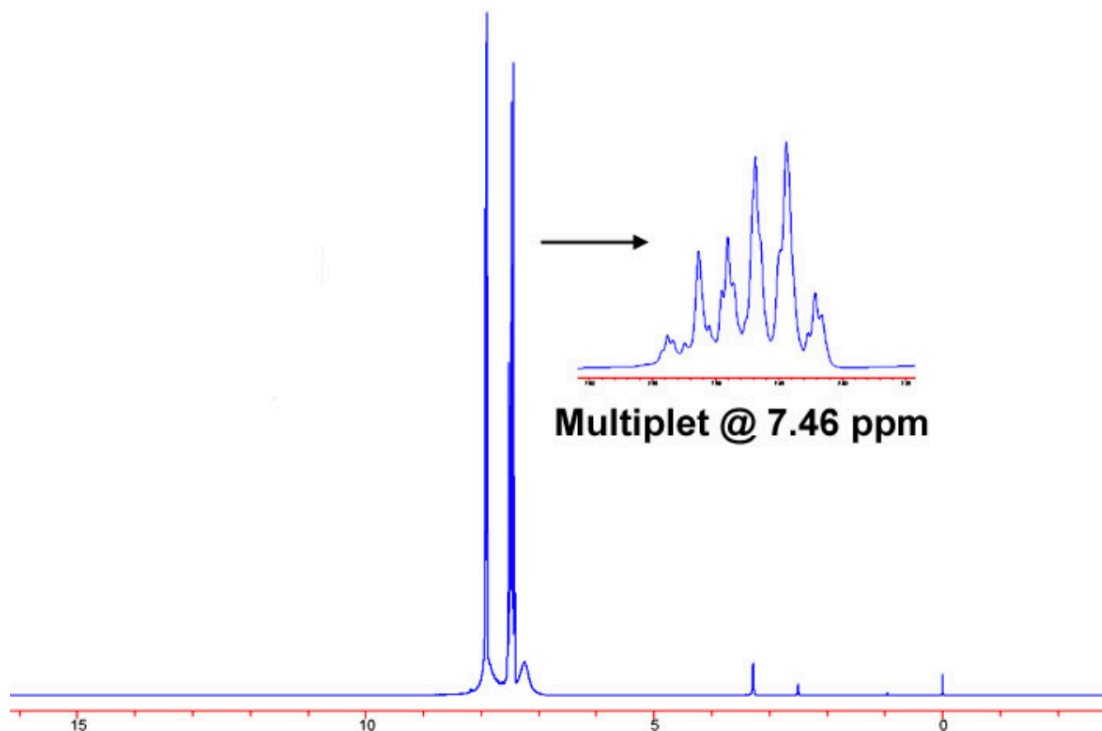
положении и смещает химические сдвиги в сторону сильного поля.



1 балл за структуру, 1 балл за соотнесение пиков

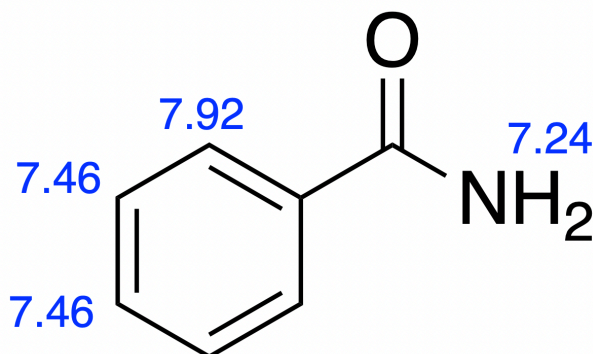
Некое соединение **Y** имеет молекулярную формулу C_7H_7NO . Ниже представлен 1H ЯМР спектр этого соединения в ДМСО- d_6 . *Примечание:* некоторые атомы водорода могут быть полностью или частично дейтерированы.

Химический сдвиг (м.д.)	Интегральная интенсивность	Мультиплетность
7.92	2.00	Дуплет
7.46	3.16	Мультиплет
7.24	0.51	Расширенный синглет



5. Нарисуйте структуру соединения **Y** и соотнесите пики с атомами водорода в этом соединении (4 балла)

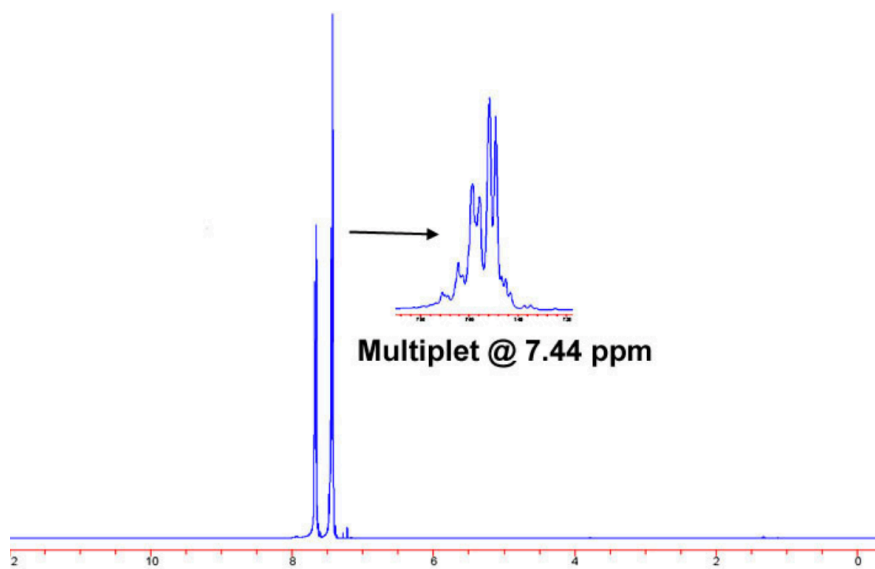
Если мы попробуем повторить аналогичные действия как в п.4. для поиска количества атомов водорода, относящихся к каждому пику, мы получим нецелые (и сильно отличающиеся от целых) значения. Однако, если учесть, что пик при 7.24 слабо выражен, является уширенным синглетом, и зная, что спектр был снят в ДМСО, можем предположить, что это кислый атом водорода, который в ином случае вовсе отсутствовал бы в ЯМР спектре. Учитывая молекулярную формулу Y , мы можем предположить наличие OH или NH_x групп. Если посчитать интегральную интенсивность пиков при 7.92 и 7.46 м.д. вычитая 1 (в случае OH и NH групп) или 2 (в случае NH_2 группы) атома водорода из молекулярной формулы, получим соотношение 2:3 в последнем случае. Таким образом, мы имеем моно-замещенный бензол и NH_2 группу. Неучтенным остался лишь один атом углерода и один атом кислорода. Таким образом, скорее всего мы имеем дело с амидом бензойной кислоты.



За структуру 2 балла, за соотнесение 2 балла

Некое соединение Z имеет молекулярную формулу $C_{14}H_{10}$. Ниже представлен 1H ЯМР спектр этого соединения в дейтерохлороформе.

Химический сдвиг (м.д.)	Интегральная интенсивность	Мультиплетность
7.67	2.02	Мультиплет
7.44	2.82	Мультиплет

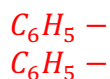


6. Нарисуйте структуру соединения **Z** и соотнесите пики с атомами водорода в этом соединении (4 балла)

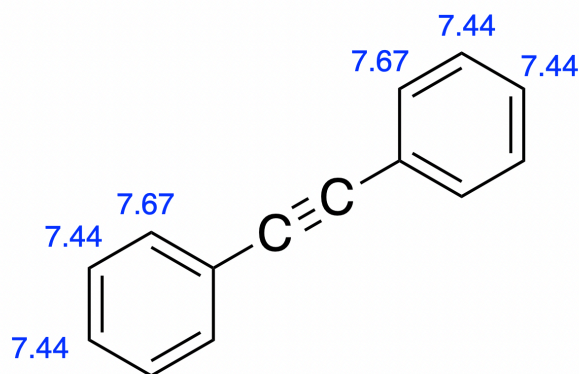
Сразу можем заметить, что **Z** должно обладать высокой симметрией. Определим HDI: насыщенный углеводород с 14 атомами углерода: $C_{14}H_{30}$.

$$HDI = \frac{30 - 10}{2} = 10$$

Очевидно в соединении должно быть как минимум одно бензольное кольцо. С учетом высокой симметрии их может быть два. Найдем кол-во атомов водорода, относящихся к каждому из пиков: для 7.67 м.д. это 4 H, для 7.44 м.д. это 6 H. Очень похоже на два моно-замещенных фенильных фрагмента.



Тогда остается только два атома углерода. Единственный способ соединить их с фенильными фрагментами, сохраняя симметрию, - через алкин.



2 балла за структуру, 2 балла за соотнесение пиков

Задача 5. Вращения и колебания

Пункт	5.1.1	5.1.2	5.1.3	5.1.4	5.1.5	5.1.6	5.2.1	5.2.2	5.2.3	5.2.4	Всего	Вес
Макс.	1	1	3	4	2	2	1	1	2	1	18	

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 м²/с), \hbar – приведенная постоянная Планка $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, I – момент инерции, а B – вращательная постоянная в Гц.

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

$$\Delta E = E_{J+1} - E_J = hB(J + 1)(J + 2) - hBJ(J + 1) = hB(J + 1)(J + 2 - J) = 2hB(J + 1)$$

1 балл за расчет

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	ГАЛОЧКА
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	

Вероятность найти молекулу на уровне с энергией E_J при вырожденности уровня n пропорциональна:

$$P_J \propto n \cdot e^{-\frac{E_J}{kT}}$$

- 1.3. Для линейных молекул каждый вращательный уровень E_J имеет вырожденность $(2J + 1)$. Найдите значение J , при котором вероятность $P(J)$ будет максимальной. (3 балла)

Чтобы найти J при котором вероятность $P(J)$ будет максимальной нужно продифференцировать P по J и приравнять производную к нулю. (1 балл за идею)

$$P(J) \propto (2J + 1)e^{-\frac{hBJ(J+1)}{kT}}$$

$$\frac{dP(J)}{dJ} = 2e^{-\frac{hBJ(J+1)}{kT}} - (2J + 1)e^{-\frac{hBJ(J+1)}{kT}} \left(\frac{hB}{kT} (2J + 1) \right) = 0$$

$$2 = (2J + 1)^2 \frac{hB}{kT}$$

$$(2J + 1)^2 = \frac{2kT}{hB}$$

$$2J + 1 = \sqrt{\frac{2kT}{hB}}$$

$$J_{max} = \frac{\sqrt{\frac{2kT}{hB}} - 1}{2}$$

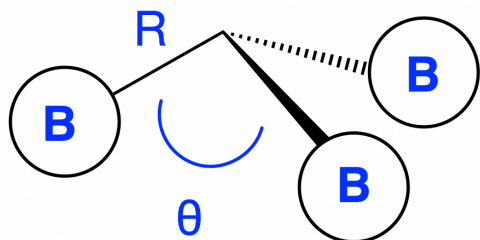
2 балла за нахождение J_{max} . Всего 3 балла за пункт.

Для молекул типа AB_3 есть два момента инерции: параллельный и перпендикулярный главной молекулярной оси:

$$I_{\parallel} = 2m_B(1 - \cos(\theta))R^2$$

$$I_{\perp} = m_B(1 - \cos(\theta))R^2 + \frac{m_B m_A}{3m_B + m_A} (1 + 2 \cos(\theta))R^2$$

Где R – длина связи $A - B$, а θ – угол BAB (см. рис ниже)



При этом появляются две новые константы:

$$A = \frac{\hbar}{4\pi I_{\parallel}} \quad B = \frac{\hbar}{4\pi I_{\perp}}$$

Представим, что Вы пытаетесь определить присутствие (или отсутствие) плоских молекул SO_3 в микроволновом спектре межзвездных газовых облаков.

1.4. Определите вращательные постоянные A и B для $^{32}S^{16}O_3$, для которых длина связи $S - O$ равна 143 пм. (4 балла)

Для начала определим моменты инерции (по 1 баллу за каждый момент инерции):

$$I_{\parallel} = 2 \cdot \left(\frac{16 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}}{1000 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{МОЛЬ}^{-1}} \right) (1 - \cos(120)) (143 \cdot 10^{-12} \text{ м})^2 = 1.63 \cdot 10^{-45} \text{ кг м}^{-2}$$

$$I_{\perp} = \frac{1.63 \cdot 10^{-45} \text{ кг м}^{-2}}{2} + \frac{16 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}} * 32 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}}{3 * 16 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}} + 32 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}} \frac{1}{1000 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{МОЛЬ}^{-1}} (1 + 2 \cos(120)) (143 \cdot 10^{-12} \text{ м})^2 = 8.15 \cdot 10^{-46} \text{ кг м}^{-2}$$

$$A = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ кг м}^{-2} \text{ с}^{-1}}{8\pi^2 1.63 \cdot 10^{-45} \text{ кг м}^{-2}} = 5.15 \cdot 10^9 \text{ Гц}$$

$$B = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ кг м}^{-2} \text{ с}^{-1}}{8\pi^2 8.15 \cdot 10^{-46} \text{ кг м}^{-2}} = 1.03 \cdot 10^{10} \text{ Гц}$$

По 1 баллу за A и B . Всего 4 балла.

1.5. Сможете ли вы, изучая микроволновый спектр, определить относительные количества молекул $^{32}S^{16}O_3$ и $^{33}S^{16}O_3$? (2 балла)

Поскольку масса серы не влияет на вращательные постоянные (обратите внимание, что $1 + \cos(120) = 0$ и таким образом $I_{\perp} = \frac{I_{\parallel}}{2}$, а I_{\parallel} не зависит от массы серы), микроволновая спектроскопия не может различить между $^{32}S^{16}O_3$ и $^{33}S^{16}O_3$. (2 балла)

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 λ – длина волны до смещения, λ' – 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 λ – длина волны до смещения.

1.6. 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. (2 балла)

Для начала определим скорость удаления звезды:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\lambda'}{\lambda} \right)^2 &= \frac{1 + s/c}{1 - s/c} \\ \left(\frac{\lambda'}{\lambda} \right)^2 - \frac{s}{c} \left(\frac{\lambda'}{\lambda} \right)^2 &= 1 + \frac{s}{c} \\ \frac{s}{c} &= \frac{\left(\frac{\lambda'}{\lambda} \right)^2 - 1}{\left(\frac{\lambda'}{\lambda} \right)^2 + 1} \\ s &= \frac{\left(\frac{706.5 \text{ нм}}{654.2 \text{ нм}} \right)^2 - 1}{\left(\frac{706.5 \text{ нм}}{654.2 \text{ нм}} \right)^2 + 1} \cdot 2.998 \cdot 10^8 \text{ м/с} = 2.301 \cdot 10^7 \text{ м/с} \end{aligned}$$

1 балл за вычисление скорости отдаления звезды с расчетами.

Теперь определим температуру атмосферы звезды:

$$\begin{aligned} \left(\frac{(\delta\lambda)c}{2\lambda} \right)^2 &= \frac{2RT \ln(2)}{M} \\ T &= \frac{M}{2R \ln(2)} \left(\frac{(\delta\lambda)c}{2\lambda} \right)^2 \\ T &= \frac{48 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}}{2 \cdot 8.314 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1} \cdot \ln(2)} \left(\frac{61.8 \cdot 10^{-12} \text{ м} \cdot 2.998 \cdot 10^8 \text{ м/с}}{2 \cdot 654.2 \cdot 10^{-9} \text{ м}} \right)^2 = 8.35 \cdot 10^5 \text{ К} \end{aligned}$$

1 балл за вычисление температуры с расчетами

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

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект решений I-тура для 11 класса (kazolymp.kz)**

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 μ – 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 ΔE при переходе с уровня n на уровень $n + 1$ (1 балл)

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \left(n + 1 + \frac{1}{2}\right) h\nu - \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu = h\nu$$

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	ГАЛОЧКА
При увеличении колебательного квантового числа n , разница по энергии между двумя соседними уровнями будет уменьшаться	

Известно, следующие фундаментальные колебательные волновые числа для галогенводородов:

	<i>HF</i>	<i>HCl</i>	<i>HBr</i>	<i>HI</i>
$\tilde{\nu}$ (см ⁻¹)	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 $n + 1$ (2 балла). *Примечание:* используйте следующие значения

$$A_r(H) = 1.0078, \quad A_r(F) = 18.998, \quad A_r(Cl) = 34.9688, \quad A_r(Br) = 80.9163, \quad A_r(I) = 126.9045$$

$$hc\tilde{\nu} = h\nu$$

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

$$c^2\tilde{\nu}^2 = \frac{k}{4\pi^2\mu}$$

$$k = 4\pi^2\mu c^2\tilde{\nu}^2$$

$$k = 4(3.141)^2 \frac{m_A \frac{\Gamma}{\text{МОЛЬ}} m_B \frac{\Gamma}{\text{МОЛЬ}}}{m_A \frac{\Gamma}{\text{МОЛЬ}} + m_B \frac{\Gamma}{\text{МОЛЬ}}} \frac{1}{1000 * 6.022 \cdot 10^{23} \text{ МОЛЬ}^{-1}} (2.998 \cdot 10^{10} \text{ см/с})^2 (\tilde{\nu} \text{ см}^{-1})^2$$

Проведем эти вычисления для каждого из галогенводородов:

	<i>HF</i>	<i>HCl</i>	<i>HBr</i>	<i>HI</i>
$\tilde{\nu} \text{ (см}^{-1}\text{)}$	4141.3	2988.9	2649.7	2309.5
$k \text{ кг с}^{-2}$	967	515	412	314

За каждое из значений по 0.5 баллов

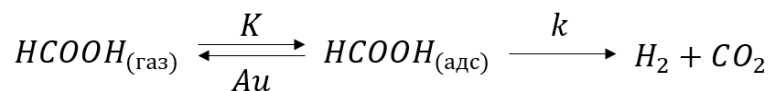
2.4. Есть ли какая-то корреляция между силовыми константами связей и энергией связи в галогенводородах? (1 балл)

С учетом трендов электроотрицательности и изменения размеров атомов при движении вниз по группе галогенов, можем сказать, что энергия связи уменьшается от *HF* к *HI*. Таким образом, мы имеем прямую корреляцию между силовой константой и энергией связи (1 балл)

Задача 6. Кинетика и электрохимия

Пункт	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	6.9	6.10	Всего	Вес
Макс.	3	2	2	3.5	0.5	3.5	4	1	2.5	3	25	

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 быстро 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:

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

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект решений I-тура для 11 класса (kazolymp.kz)

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

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 при 22°C . Данные зависимости общего давления в реакторе от времени представлены в таблице ниже.

$t, \text{ мин}$	0	5	15	30	60
$p_{\text{общ}}, \text{ Па}$	80	88.8	104.1	119.7	141.9

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



$80 - a$

$a \quad a$

Пусть за время t израсходовалось a Па муравьиной кислоты, тогда общее давление в сосуде составит $p_{\text{общ}} = 80 - a + a + a = 80 + a$, а давление самой муравьиной кислоты составит $p = 80 - a$. С учетом этого составим таблицу зависимости давления муравьиной кислоты от времени.

$t, \text{ мин}$	0	5	15	30	60
$p_{\text{общ}} = 80 + a, \text{ Па}$	80	88.8	104.1	119.7	140.5
$p = 80 - a, \text{ Па}$	80	71.2	55.9	40.3	19.5

Если бы реакция имела нулевой порядок по реагенту, то за равные промежутки времени расходовалось бы равное количество муравьиной кислоты, что не соответствует экспериментальным данным. Рассмотрим случай первого порядка и вычислим значения констант для нескольких времен.

$$p = p_0 \cdot e^{-kt}$$

$$kt = \ln \frac{p_0}{p}$$

$$k_5 = 0.0233 \quad k_{15} = 0.0239 \quad k_{30} = 0.0229 \quad k_{60} = 0.0235$$

Значения констант приблизительно равны, следовательно порядок по реагенту первый. (2 балла)

$$k_{\text{ср}} = 0.0234 \text{ мин}^{-1} \text{ (1 балл)}$$

В другом эксперименте исследовали ту же реакцию, но при температуре 32°C . Данные эксперимента аналогично представлены в таблице.

$t, \text{ мин}$	0	10	20	40
$p_{\text{общ}}, \text{ Па}$	80	121.8	141.8	155.9

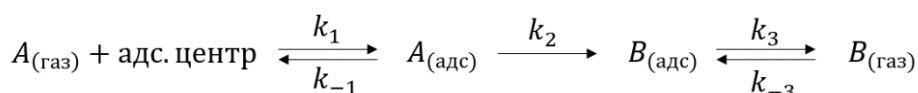
2. Рассчитайте значение константы скорости при 32°C , а также значение кажущейся энергии активации для данной реакции.

Повторяем аналогичные с первым пунктом расчеты для константы реакции первого порядка и получаем, что $k_{\text{cp}} = 0.074 \text{ мин}^{-1}$ (1 балл)

Если записать уравнение Аррениуса для двух температур $k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$, то можно вывести формулу для расчета энергии активации:

$$E_A = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{8.314 \cdot 295 \cdot 305}{295 - 305} \cdot \ln \frac{0.0234}{0.074} = 86.1 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \text{ (1 балл)}$$

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 θ_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 θ_A и θ_B . Доля свободных центров адсорбции обозначается θ_0 .

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

$$r_{\text{адс}A} = k_1 \cdot p_A \cdot \theta_0 \text{ (0.5 балла)}$$

$$r_{\text{дес}A} = k_{-1} \cdot \theta_A \text{ (0.5 балла)}$$

$$r_{\text{адс}B} = k_{-3} \cdot p_B \cdot \theta_0 \text{ (0.5 балла)}$$

$$r_{\text{дес}B} = k_3 \cdot \theta_B \text{ (0.5 балла)}$$

4. Учитывая, что сумма степеней заполнения адсорбционных центров газами A и B и доли свободных центров равна единице, выразите θ_A через K_A , K_B , p_A и p_B .

$$r_{\text{адс}A} = r_{\text{дес}A}$$

$$k_1 \cdot p_A \cdot \theta_0 = k_{-1} \cdot \theta_A$$

$$\theta_0 = \frac{k_{-1} \cdot \theta_A}{k_1 \cdot p_A} = \frac{\theta_A}{K_A \cdot p_A} \text{ (1 балл)}$$

$$r_{\text{адс В}} = r_{\text{дес В}}$$

$$k_{-3} \cdot p_B \cdot \theta_0 = k_3 \cdot \theta_B$$

$$\theta_B = \frac{k_{-3}}{k_3} \cdot p_B \cdot \theta_0 = K_B \cdot p_B \cdot \frac{\theta_A}{K_A \cdot p_A} = \frac{K_B \cdot p_B}{K_A \cdot p_A} \cdot \theta_A \text{ (1 балл)}$$

$$\theta_A + \theta_B + \theta_0 = 1$$

$$\theta_A + \frac{\theta_A}{K_A \cdot p_A} + \frac{K_B \cdot p_B}{K_A \cdot p_A} \cdot \theta_A = \theta_A \cdot \left(1 + \frac{1}{K_A \cdot p_A} + \frac{K_B \cdot p_B}{K_A \cdot p_A}\right) = 1 \text{ (1 балл)}$$

$$\theta_A = \frac{K_A \cdot p_A}{1 + K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B} \text{ (0.5 балла)}$$

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

$$r = k_2 \cdot \theta_A = \frac{k_2 \cdot K_A \cdot p_A}{1 + K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B} \text{ (0.5 балла)}$$

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?

а) Незначительная адсорбция продукта и реагента означает, что $K_A p_A \ll 1$ и $K_B p_B \ll 1$:
 $r = k_2 \cdot K_A \cdot p_A \rightarrow$ порядок по реагенту первый **(1.5 балла)**

б) Высокая адсорбция реагента означает, что $K_A p_A \gg 1$, а незначительная адсорбция продукта – $K_B p_B \ll 1$:

$$r = \frac{k_2 \cdot K_A \cdot p_A}{K_A \cdot p_A} = k_2 \rightarrow \text{порядок по реагенту нулевой (1.5 балла)}$$

В случае муравьиной кислоты адсорбция и реагента, и продукта была незначительной, следовательно порядок по реагенту должен быть первым, что соответствует экспериментальным данным. **(0.5 балла)**

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:

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

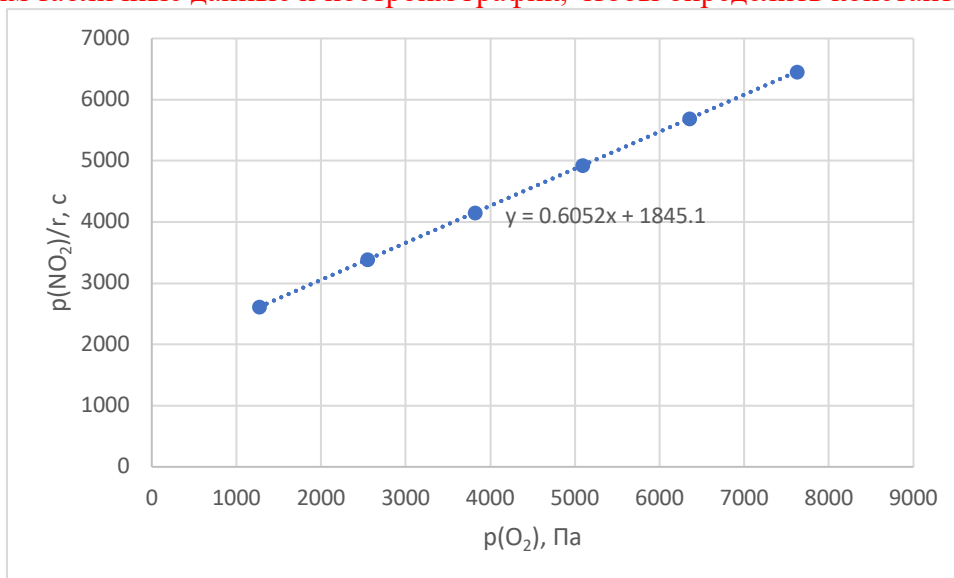
7. Методом линеаризации указанной выше формулы оцените значения эффективной константы скорости k_{eff} и адсорбционной константы кислорода K_{O_2} .

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

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

$$\frac{1}{r} \cdot p_{NO_2} = \frac{1}{k_{eff}} + \frac{K_{O_2}}{k_{eff}} \cdot p_{O_2} \text{ (1.5 балла)}$$

Подставим табличные данные и построим график, чтобы определить константы.



Построив график или введя данные в раздел статистики на калькуляторе, можно получить следующее уравнение: $y = 1845.1 + 0.6052x$ (1.5 балла)

$$\frac{1}{k_{eff}} = 1845.14 \rightarrow k_{eff} = 5.42 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1} \text{ (0.5 балла)}$$

$$\frac{K_{O_2}}{k_{eff}} = 0.60516 \rightarrow K_{O_2} = 3.28 \cdot 10^{-4} \text{ (0.5 балла)}$$

8. Сравнив выражение скорости реакции разложения диоксида азота с выражением, полученным в пункте 5, выберите верное утверждение:

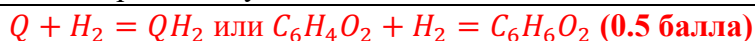
- Адсорбция кислорода платиной мала и увеличивает скорость реакции
- Адсорбция кислорода платиной мала и не влияет на скорость реакции
- Адсорбция кислорода платиной велика и увеличивает скорость реакции
- Адсорбция кислорода платиной велика и не влияет на скорость реакции
- Адсорбция кислорода платиной велика и уменьшает скорость реакции (1 балл)

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект решений I-тура для 11 класса (kazolymp.kz)

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.



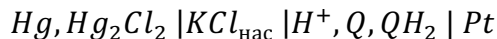
Подставим соответствующие значения в равенство $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -nFE^0$ и составим систему уравнений:

$$\Delta H^0 - 298\Delta S^0 = -2 \cdot 96485 \cdot 0.6992 = -134924.6$$

$$\Delta H^0 - 323\Delta S^0 = -2 \cdot 96485 \cdot 0.7177 = -138494.6$$

$$\Delta H^0 = 92.37 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \text{ (1 балл)}, \Delta S^0 = 142.8 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \text{ (1 балл)}$$

Для измерения рН растворов обычно составляют электрохимический элемент из хингидронного и насыщенного каломельного электрода ($Hg_2Cl_2 + 2e = 2Hg + 2Cl^-$, $E_{\text{калом}}^0 = 0.242$ 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.

$$E_{\text{хингидр}} = E^0 + \frac{0.059}{2} \cdot \lg[H^+]^2 = 0.6992 + 0.059 \cdot \lg[H^+] = 0.6992 - 0.059pH \text{ (2 балла)}$$
$$E = E_{\text{хингидр}} - E_{\text{калом}} = 0.6992 - 0.059pH - 0.242 = 0.2436$$
$$pH = 3.62 \text{ (1 балл)}$$

Задача 7. Биосинтез антибиотиков

Пункт	7.1	7.2	7.3	Всего	Вес
Макс.	4	2	4	10	

Биосинтез семейства антибиотиков **Z** начинается с конденсации трех альфа-аминокислот **A**, **B** и **C** нерибосомной пептид синтазой в пептид **D** с использованием АТФ. Альфа-аминокислоты **B** и **C** являются каноническими, то есть входят в состав белков, в отличие от **A**. Массовые доли кислорода составляют **39.71%** в **A**, **26.41%** в **B** и **27.32%** в **C**. **A** и **C** состоят из четырех химических элементов, в то время как **B** – из пяти. Все три аминокислоты имеют один стереоцентр, который находится в (*S*)-конфигурации. **C** содержит один третичный (соединен с тремя атомами углерода) углерод и не содержит вторичных (соединен с двумя атомами углерода) углеродов в боковой цепи. **A** и **B** содержат вторичные, но не третичные углероды в боковой цепи. **A** и **B** имеют три ионизируемые группы, в то время как **C** – две. Хотя **A** и не входит в состав белков, оно является своего рода гомологом с еще одной метиленовой группой двух других канонических аминокислот, которые, как и **A**, содержат больше атомов кислорода чем обычно.

1. Какое минимальное число атомов кислорода может содержать аминокислота? Используя эту информацию, вычислите молекулярные массы аминокислот, если они содержат минимальное, минимальное + 1, минимальное + 2 число атомов кислорода. Основываясь на этом, определите структуры **A**, **B** и **C** с учетом стереохимии. Предпочтение отдавайте структурам с меньшей массой если они соответствуют условию. (4 балла)

1. В аминокислотах содержится минимум 2 атома кислорода от карбоксильной группы.

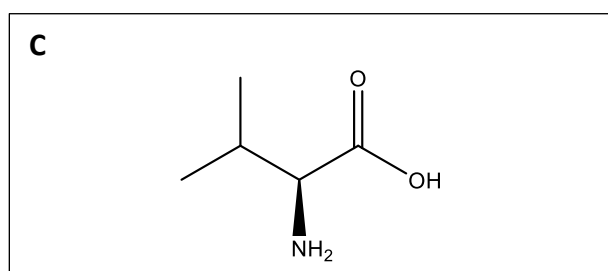
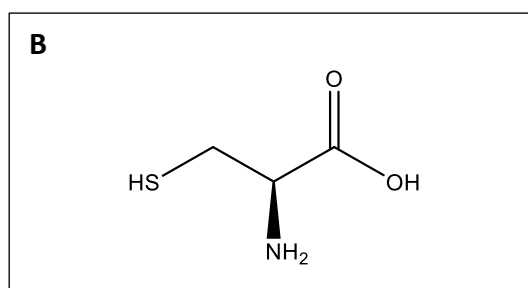
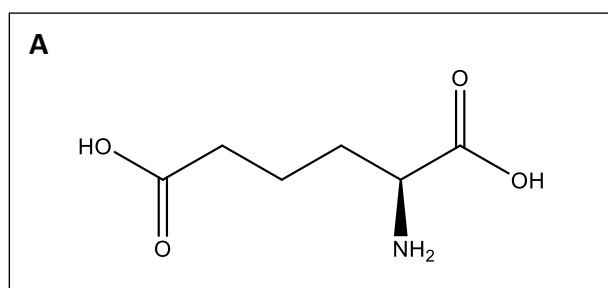
Рассчитаем молекулярные массы в г/моль для аминокислот, а также для их боковых цепей путем вычитания массы общего фрагмента аминокислот:

	A			B			C		
N(O)	2	3	4	2	3	4	2	3	4
M	80.58	120.88	161.17	121.17	181.75	242.33	117.3	175.7	234.26
M _R	6.52	46.82	87.11	47.11	107.69	168.27	43.24	101.64	160.2

Все аминокислоты содержат углерод, водород, кислород и азот. Тогда **A** и **C** также содержат только эти элементы в боковой цепи, а в **B** есть еще один элемент. Для **A** 2 атома кислорода дают слишком маленькую массу боковой цепи. При трех атомах, один кислород находится в боковой цепи, поэтому масса оставшегося фрагмента составляет 30.82 г/моль. Зная, что это комбинация углерода, водорода и азота (в **A** всего четыре элемента и весь кислород уже учтен), примерно подходит только N₂H₃. Однако

тогда **A** не похоже ни на одну другую каноничную аминокислоту, да и в такой молекуле может быть 4 ионизируемые группы. При четырех атомах кислорода, масса соответствует карбоксильной кислоте в боковой цепи, с тремя ионизируемыми группами. Таким образом, **A**- гомолог аспартата и глутамата, 2-аминоадипат. Пятый элемент может быть только серой; с учетом трех ионизируемых групп, **B**- цистеин. Самая маленькая масса для боковой цепи **C** соответствует пропильной группе. С учетом того, что имеется третичный атом углерода, **C**- валин.

(2 балла за структуру **A**, по 1 баллу за структуры каждую из структур **B** и **C**, -0.2 балла за неправильную стереохимию в каждой структуре, то есть в общем до -0.6) балла за неправильную стереохимию в каждой структуре, то есть в общем до -0.6)

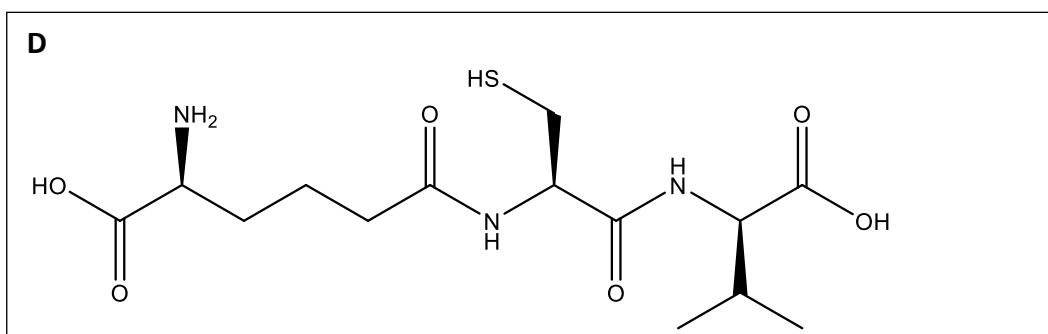


Пептид **D** является довольно необычным представителем своего класса. В то время как N-концевая аминогруппа обычных пептидов имеет pK_a сопряженной кислоты ~ 8 , N-концевая аминогруппа **D** имеет $pK_a \sim 9.7$. Примечательно что альфа-аминогруппы в свободных аминокислотах имеют почти такое же значение pK_a , около 9.5. Такая разница между свойствами свободных аминокислот и пептидов вызвана тем, что соседняя с аминогруппой карбоксильная группа в пептидах превращена в амид, значительно изменяя физико-химические свойства. Еще одна особенность заключается в том, что при полном гидролизе **D** образуются свободные аминокислоты **A**, **B** и **E**, то есть энзим превратил аминокислоту **C** в **E**. При этом **C** и **E** обладают одинаковыми химическими свойствами, одинаковым составом, одинаковыми молекулярными массами и атомы в них соединены одинаковым образом.

2. Таким образом, С и Е являются примером пары _____ (1 слово).

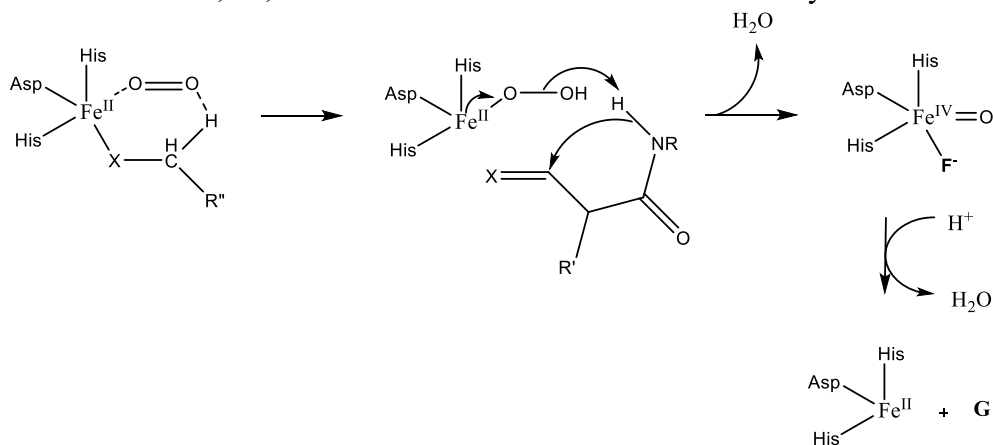
Если карбоксильная группа А образует амид с аминогруппой В, а карбоксильная группа В образует амид с аминогруппой Е (карбоксильная группа Е остается свободной), приведите структуру D с учетом стереохимии. (2 балла)

С и Е являются примером пары энантиомеров, так как эти вещества имеют одинаковые физико-химические свойства, но разные конфигурации стереоцентров. А имеет в составе две карбоксильные группы, и рас уж свойства альфа-аминогруппы не меняются, это значит что амид образует карбоксильная группа боковой цепи. Структура D:



(0.4 балла за слово, 1.6 баллов за структуру D, -0.6 баллов если указан неправильный амид, -0.2 балла если хотя бы один стереоцентр изображен неправильно)

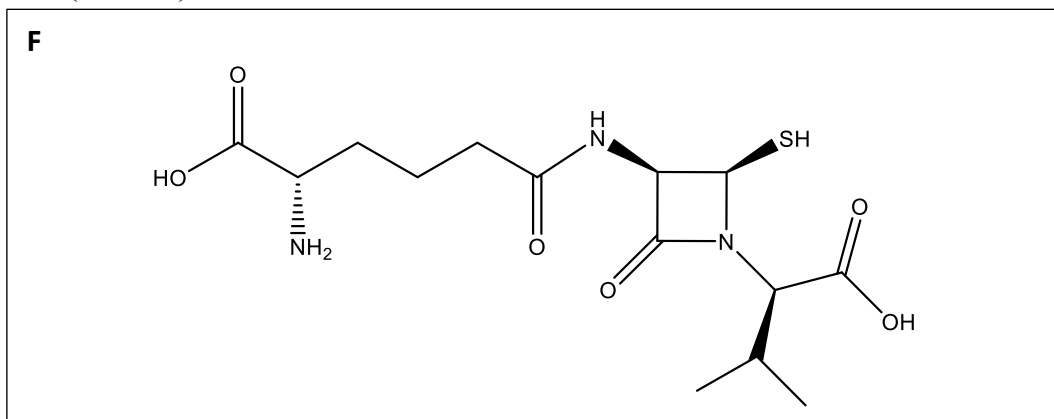
После образования D, за дело берется другой фермент. Возможности этого белка не оставят равнодушным ни одного химика-органика. Схема образования бициклического ядра семейства Z из D приведена ниже. Цепочка реакций в активном центре белка начинается с координирования железом молекулы кислорода и пептида D через пятый химический элемент X аминокислотного остатка В. При этом D теряет один протон от X и превращается в анион. R, R', R'' обозначают остальные части молекул.



Гидропероксид анион, образовавшийся после восстановления молекулы кислорода пептидом D, затем распадается на оксо лиганд 4-валентного железа и гидроксид, который депротонирует амид между остатками В и Е, приводя к циклизации в анион F⁻.

Отрицательный заряд опять несет элемент X. Четырехвалентное железо через оксо лиганд затем реагирует с боковой цепью остатка E с отрывом протона и образованием радикала, который является самым стабильным из возможно образующихся (ряд стабильности радикалов соответствует ряду катионов). Элемент X затем замыкает второй цикл, образуя связь с радикалом и отдавая второй электрон, что приводит к образованию G.

3. Если стереоцентр, который образовался в F, находится в (R)-конфигурации, приведите структуры F (то есть не аниона, а нейтральной молекулы) и G с учетом стереохимии. (4 балла)



Самый стабильный радикал образуется из третичного атома валина; структура изопенициллина N: (по 2 балла за каждую структуру F и G, -0.5 балла за неправильную стереохимию)

