

Республиканская олимпиада по химии 2021

Заключительный этап I-тур

11 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 **31 страниц**, включая титульный лист.

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

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

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

Таблица оценивания:

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

Задача	Изначальный балл	Апелляция	Конечный балл	Макс. Балл	Вес Задачи	Финальный балл
№1. Химия соединений кобальта				37	9	
№2. Ферментативный катализ				10	9	
№3. Синтез альфа-пинена				11	11	
№4. Реакции и спектры				18	10	
№5. Вращения и колебания				18	12	
№6. Кинетика и электрохимия				25	10	
№7. Биосинтез антибиотиков				10	9	
Суммарно					70	

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	9

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% Со.

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.

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

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

3. Запишите уравнения *реакций 1 и 2*.

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

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

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

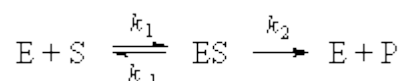
7. Если рассматривать ионы M^+ в отдельности, то какую решетку образуют они в кристаллической структуре **Q** (ОЦК, ГЦК, ПК, ГПУ)?

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).

Задача 2. Ферментативный катализ

Пункт	2.1	2.2	2.3	2.4	Всего	Вес
Макс.	2	2	4	2	10	9

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).

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

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

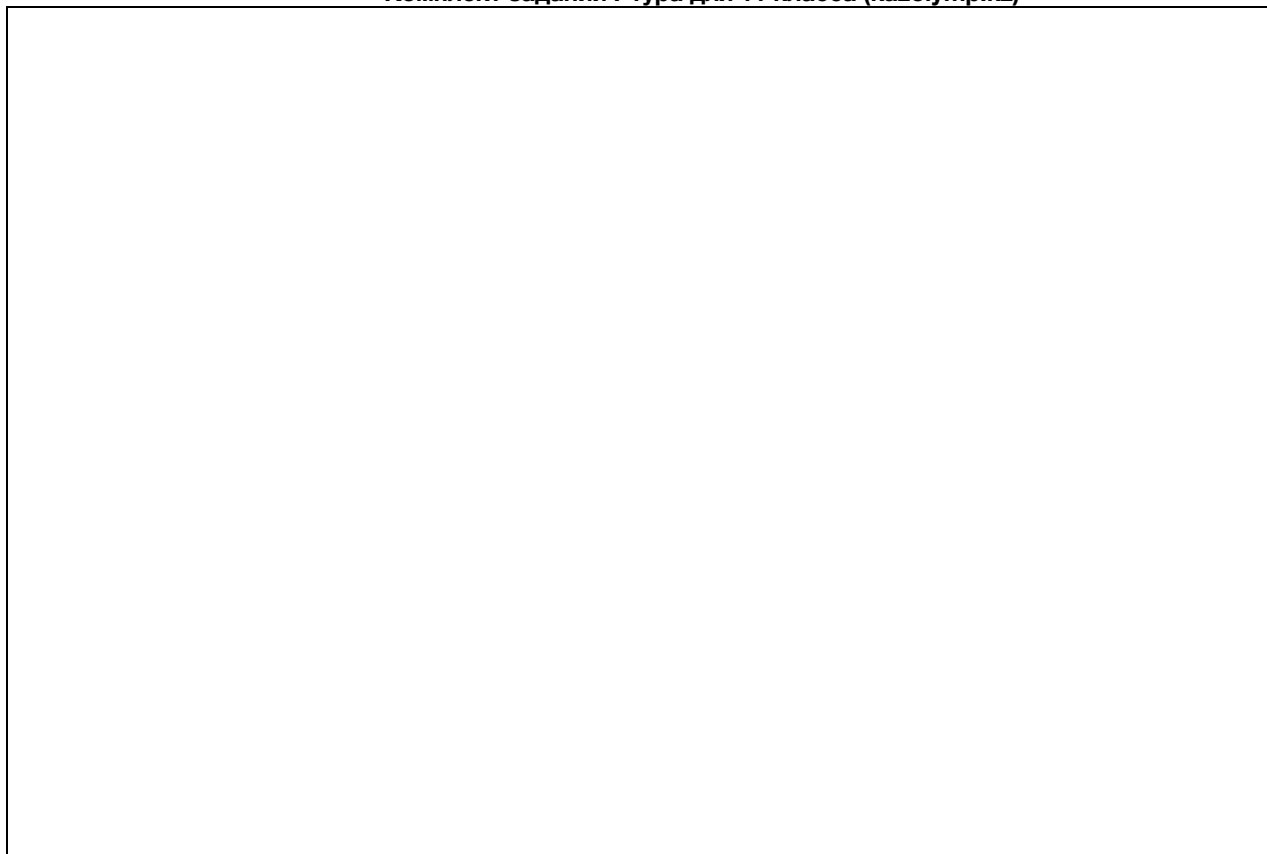
3) Для того чтобы определить значения важных кинетических констант K_m и V_{max} , используют линейное уравнение Михаэлиса-Ментен, где $1/v$ является линейной функцией $1/[S]$.

[S], моль/л	0.1	0.05	0.025	0.0125	0.00625
$v \cdot 10^3$ М с ⁻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).

4) Ниже приведены данные K_m и k_2 для различных ферментов. Исходя из уравнения Михаэлиса-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	$5.0 \cdot 10^{-1}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$



Задача 3. Синтез альфа-пинена

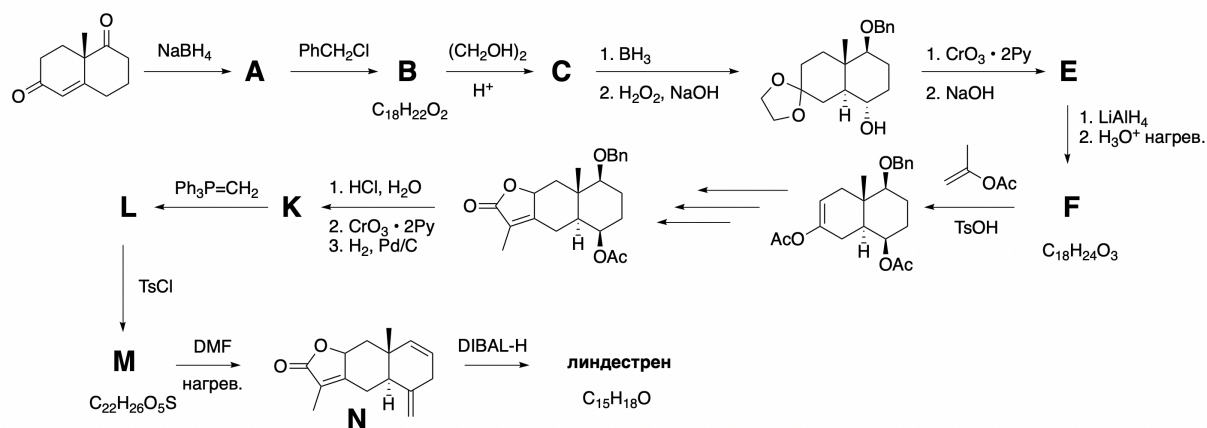
Пункт	3.1	3.2	3.3	Всего	Вес
Макс.	1	1	9	11	11

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 заданий I-тура для 11 класса (kazolymp.kz)

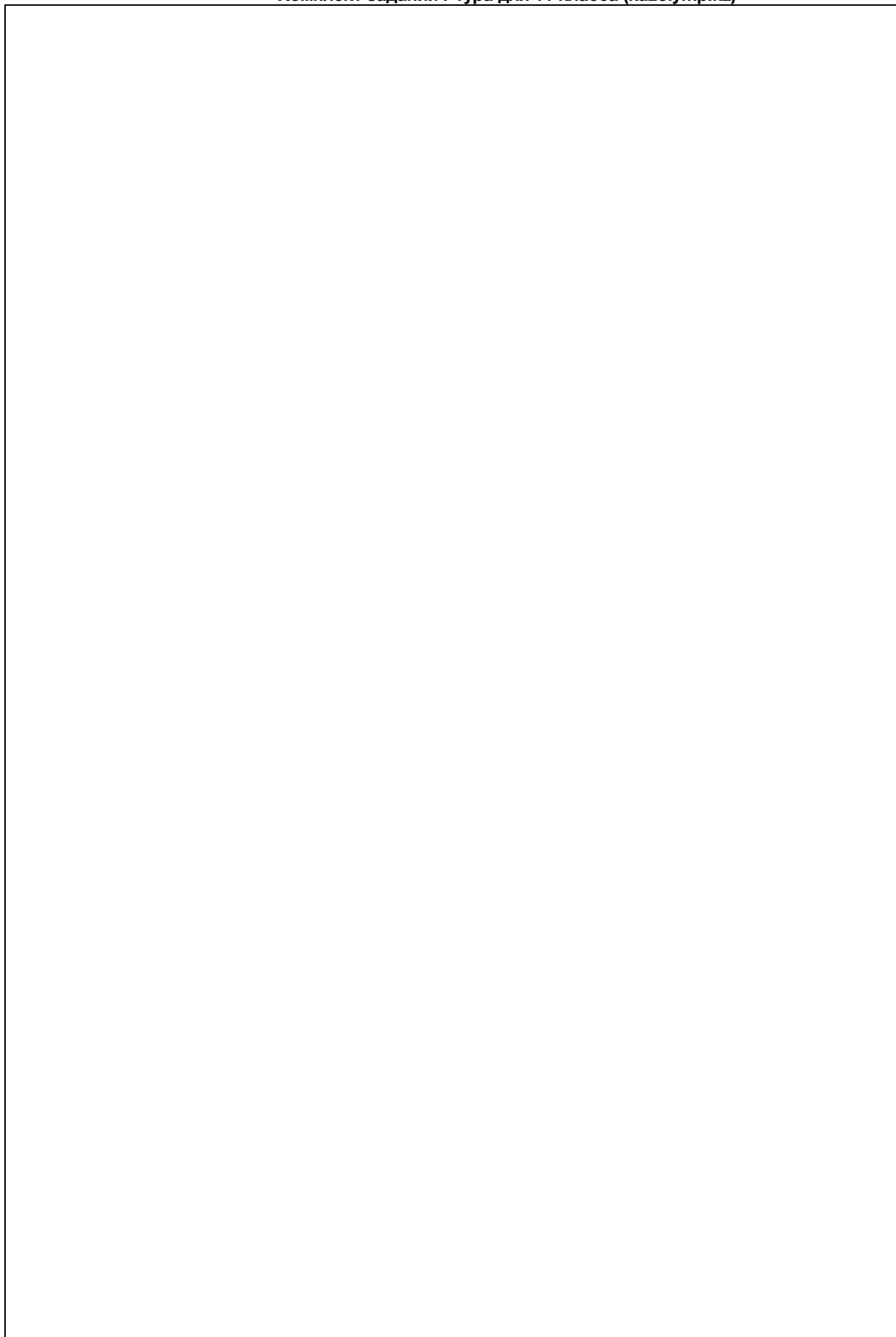


1. Запишите молекулярную формулу N (1 балл)

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

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

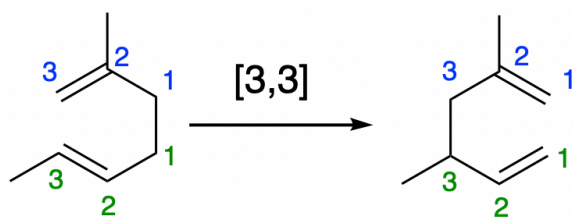
**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект заданий I-тура для 11 класса (kazolymp.kz)**



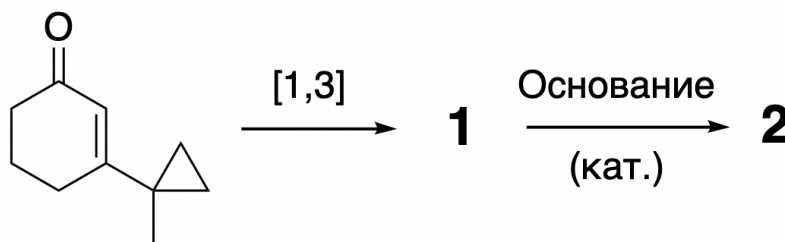
Задача 4. Реакции и спектры

Пункт	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	Всего	Вес
Макс.	3	4	1	2	4	4	18	10

[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:



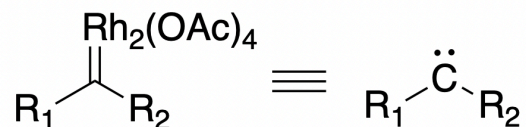
Однако, сигматропные перегруппировки могут происходить в самых разнообразных молекулах. Например, образование соединения **1** протекает по механизму [1,3]-сигматропной перегруппировки:



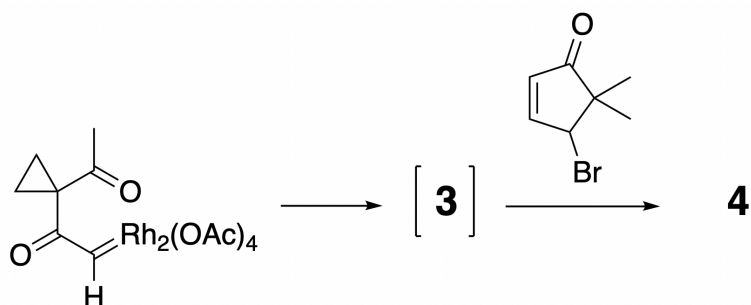
1. Нарисуйте структуры соединений **1** и **2**. Четко обозначьте нумерацию атомов, благодаря которой определяется, что это [1,3] сигматропная перегруппировка. Известно, что волновое число карбонильной группы в ИК-спектре сначала повышается (при образовании соединения **1**), а затем понижается к изначальному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

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

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:



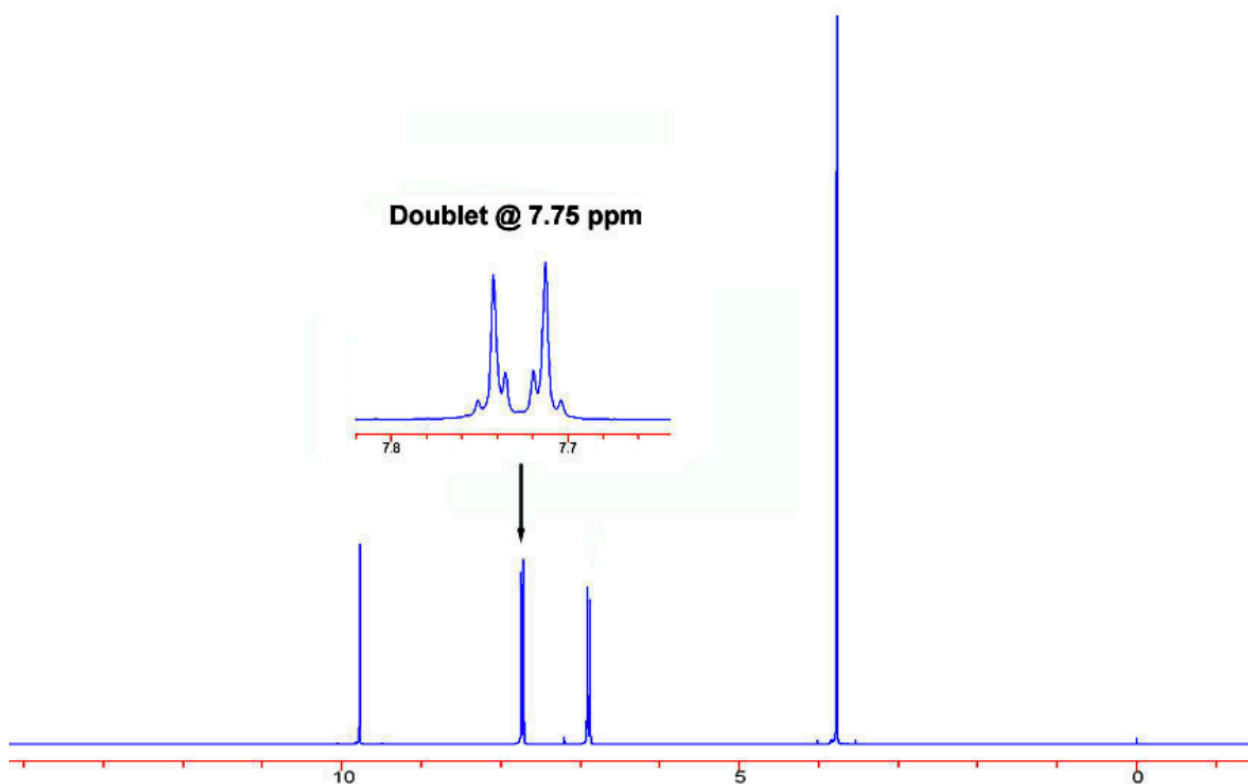
2. Запишите структуры соединений **3** и **4** если известно, что соединение **3** является илидом (т.е. содержит отрицательный и положительный заряд на соседних атомах) (4 балла)

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:

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

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



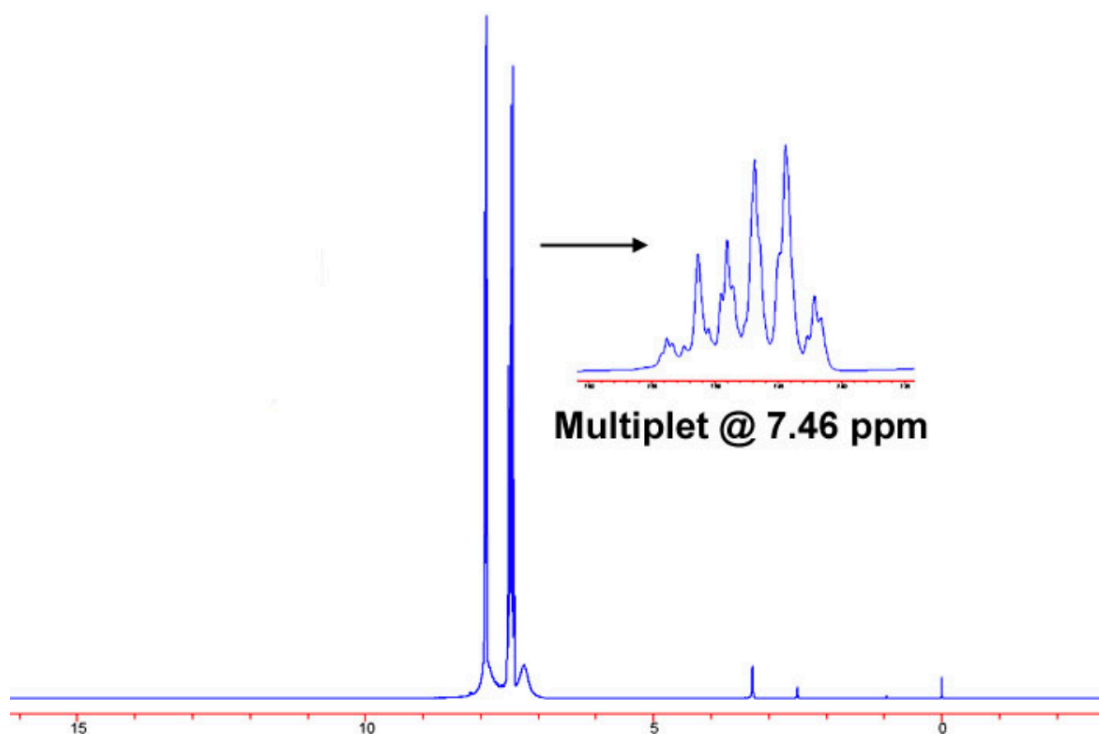
3. Запишите молекулярную структуру дейтерохлороформа (1 балл)

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

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

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

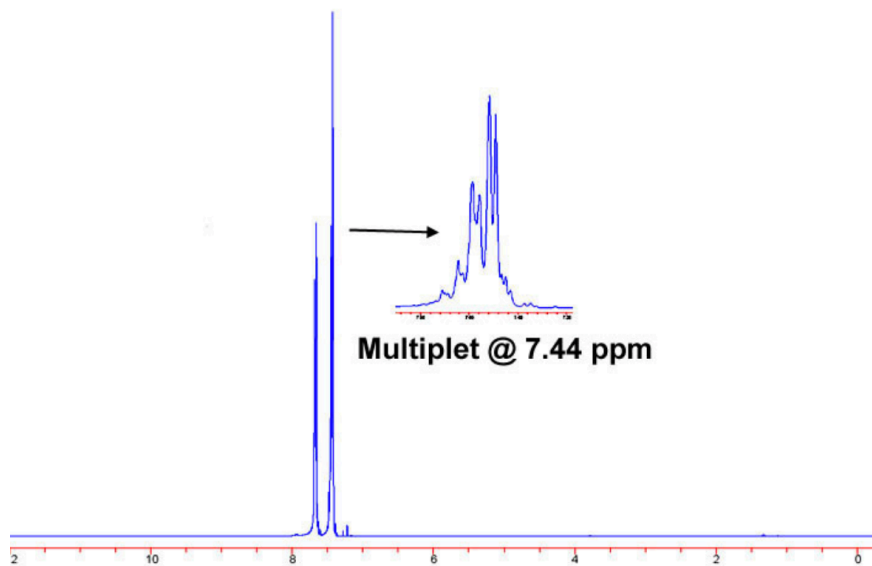


5. Нарисуйте структуру соединения **Y** и соотнесите пики с атомами водорода в этом соединении (4 балла)

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

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)

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	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 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)

--

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	<input type="checkbox"/>
При увеличении вращательного квантового числа J , разница по энергии между двумя соседними уровнями будет оставаться неизменной	<input type="checkbox"/>
При увеличении вращательного квантового числа J , разница по энергии между двумя соседними уровнями будет уменьшаться	<input type="checkbox"/>

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

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

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

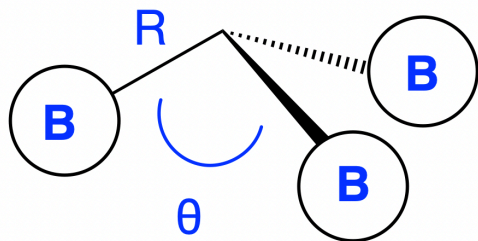
1.3. Для линейных молекул каждый вращательный уровень E_J имеет вырожденность $(2J + 1)$.
 Найдите значение J , при котором вероятность $P(J)$ будет максимальной. (3 балла)

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)

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

1.5.Сможете ли вы, изучая микроволновый спектр, определить относительные количества молекул $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_3$ и $^{33}\text{S}^{16}\text{O}_3$? (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.

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

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)

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.

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

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)

--

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

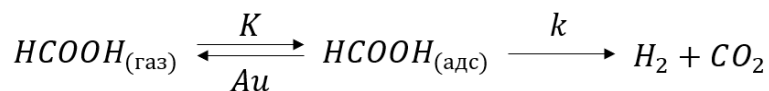
--

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

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	10

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:

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

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.

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

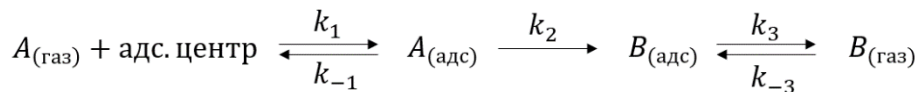
В другом эксперименте исследовали ту же реакцию, но при температуре 32°C . Данные эксперимента аналогично представлены в таблице.

<i>t, мин</i>	<i>0</i>	<i>10</i>	<i>20</i>	<i>40</i>
<i>p_{общ}, Па</i>	<i>80</i>	<i>121.8</i>	<i>141.8</i>	<i>155.9</i>

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

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

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 .

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

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

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

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
- (1 балл)

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.

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

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 ($Hg_2Cl_2 + 2e = 2Hg + 2Cl^-$, $E_{\text{калом}}^0 = 0.242$ 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.

Задача 7. Биосинтез антибиотиков

Пункт	7.1	7.2	7.3	Всего	Вес
Макс.	4	2	4	10	9

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

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

своего рода гомологом с еще одной метиленовой группой двух других каноничных 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)

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

A

B

C

Пептид **D** является довольно необычным представителем своего класса. В то время как N-концевая аминокислотная группа обычных пептидов имеет pK_a сопряженной кислоты ~ 8 , N-концевая аминокислотная группа **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 аминокислотной группой 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.

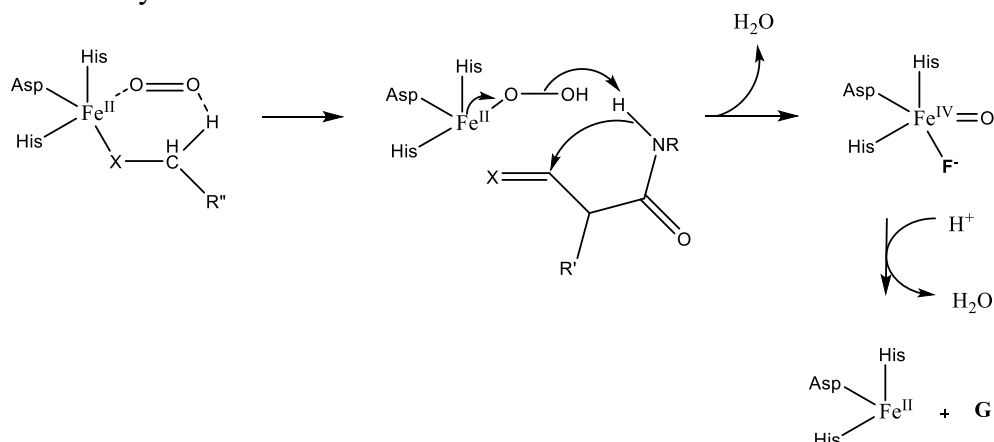
2. Таким образом, **C** и **E** являются примером пары _____ (1 слово). Если карбоксильная группа **A** образует амид с аминокислотной группой **B**, а карбоксильная группа **B** образует амид с аминокислотной группой **E** (карбоксильная группа **E** остается свободной), приведите структуру **D** с учетом стереохимии. (2 балла)

D

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

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

остатка **B**. 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 **B** и **E**, 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)

F	
G	