



**Республиканская олимпиада по химии**  
*Заключительный этап (2021-2022).*  
*Официальный комплект заданий 11 класса*

## Регламент олимпиады:

Перед вами находится комплект задач республиканской олимпиады 2022 года по химии. **Внимательно** ознакомьтесь со всеми нижеперечисленными инструкциями и правилами. У вас есть **5 астрономических часов (300 минут)** на выполнение заданий олимпиады. Ваш результат – сумма баллов за каждую задачу, с учетом весов каждой из задач.

Вы можете решать задачи в черновике, однако, не забудьте перенести все решения на листы ответов. Проверяться будет **только то, что вы напишете внутри специально обозначенных квадратиков**. Черновики проверяться **не будут**. Учтите, что вам **не будет выделено** дополнительное время на перенос решений на бланки ответов.

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

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 **запрещается** пользоваться любыми материалами, не входящими в данный комплект задач, в том числе периодической таблицей и таблицей растворимости. На **странице 3** предоставляем единую версию периодической таблицы.

Вам **запрещается** общаться с другими участниками олимпиады до конца тура. Не передавайте никакие материалы, в том числе канцелярские товары. Не используйте язык жестов для передачи какой-либо информации.

За нарушение любого из данных правил ваша работа будет **автоматически** оценена в **0 баллов**, а прокторы получают право вывести вас из аудитории.

На листах ответов пишите **четко и разборчиво**. Рекомендуется обвести финальные ответы карандашом. **Не забудьте указать единицы измерения (ответ без единиц измерения будет не засчитан)**. Соблюдайте правила использования числовых данных в арифметических операциях. Иными словами, помните про существование значащих цифр.

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

Решения этой олимпиады будут опубликованы на сайте [www.gazcho.kz](http://www.gazcho.kz)

Рекомендации по подготовке к олимпиадам по химии есть на сайте [www.kazolymp.kz](http://www.kazolymp.kz).

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.  
Комплект заданий теоретического тура. 11 класс.**

1																	18
1 H 1.008	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 La-Lu	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 Ac-Lr	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. Химический блиц.

1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	Всего	Вес (%)
2	3	3	4	4	2	3	21	5

Предлагаем вам сделать небольшую интеллектуальную разминку и решить следующие задачи.

1. Установите формулу оксида, в котором массовая доля кислорода равна 56.36%.
2. Запишите уравнения реакций разложения а) нитрата калия, б) нитрата цинка, в) нитрата серебра.
3. Запишите уравнения реакций перманганата калия с нитритом калия в а) серной кислоте, б) воде, в) гидроксиде калия.
4. На полное восстановление 7.57 г. смеси оксидов железа (II) и меди потребовалось 2.24 л молекулярного водорода (при н.у.). Определите массовые доли оксидов в исходной смеси.
5. «Нужно больше олеума» подумал химик. Какую массу 20% (по массе) олеума необходимо добавить к 50 г. 98% (по массе) серной кислоты, чтобы получить олеум с массовой долей в 1.804%?
6. Запишите полную электронную конфигурацию атома меди.
7. Определите степени окисления каждого атома в следующих веществах: а)  $K_4[Fe(CN)_6]$  б)  $Na_2Cr_2O_7$  в)  $I_2$

### Задача №2. В чем сила?

2.1	2.2	2.3	2.4	Всего	Вес (%)
6	8	4	5	23	9

Некоторые химические элементы обладают уникальными свойствами – можно только поражаться многообразию и красоте их соединений. Но, к сожалению, бывают и трудности. Например, по совершенно необъяснимой причине, некоторые химики, переболев коронавирусной инфекцией, начинают говорить либо **только правду** (таких мы назовем **рыцарями**), либо **только ложь** (таких мы назовем **лжецами**).

Однажды собралась компания из пяти химиков, переболевших коронавирусом. Это Антон (**А**), Богдан (**Б**), Малена (**М**), Дильназ (**Д**), Тания (**Т**). Среди них есть два рыцаря. Они обсуждали соединения элемента **X**. Если химики говорят об окислительно-восстановительных свойствах соединений, образованных из **X**, они говорят о процессах, в которых **X** изменяет свою степень окисления.

**А.:** Соединение **2** (содержит 32.84% **X** по массе) образуется в результате реакции **X** с желто-зеленым газом **1**, состоящим из одного элемента.

**Д.:** Ну, вообще-то, газ **1**, состоящий из одного элемента, – светло-зеленый. Но да, реагируя с **X** он образует **2** (содержит 34.90% **X** по массе).

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.  
Комплект заданий теоретического тура. 11 класс.**

**М.:** Ребята, вы серьезно? При комнатной температуре **1** – темно-красная жидкость (которая при испарении образует коричневый газ, но все же это жидкость), которая состоит из одного элемента и реагируя с **X** образует **2** (содержит 18.90% **X** по массе).

**Б.:** Господа! Заметим, что **2** способно к автопротолизу. Разве это не примечательно?

**М.:** Я бы сказала примечательно то, что темно-красная жидкость **1** может вступать в реакцию с хлоридом натрия с образованием желто-зеленого газа. Магия химии, ничем не меньше!

**А:** **X** образует оранжевый оксид **3**, массовая доля **X** в котором ровно 52.00%!

**Д:** Глупости! Массовая доля **X** в высшем оксиде **3** составляет 56.01%.

**Т.:** Хотя бы давайте согласимся, что растворяясь в кислотах, высший оксид **3** образует оранжевые растворы, а растворяясь в щелочах – желтые.

**Б.:** Еще чего! Растворы **3** в кислотах – светло-желтые, а в щелочах и вовсе бесцветные!

**Д.:** Если растворить **3** в гидроксиде натрия, получится соль **4** (содержащая 27.70% **X** и 37.50% натрия по массе), которая, вопреки ожиданиям, не проявляет сильных окислительных свойств. Поразительно, да?

**А.:** Ну как же так: **4** – сильный и широко применяемый окислитель.

**Т.:** Зачем вводить людей в заблуждение? Продукт растворения **3** в гидроксиде натрия, соединение **4** известный восстановитель!

**Д.:** А вы знали, что соединение **3** катализирует одну из стадий важнейшего промышленного процесса?

**М.:** Конечно, ведь соединение **3** катализирует процесс Борна-Габера.

**А.:** Элемент **X** в нулевой степени окисления образует гомолептический октаэдрический парамагнитный комплекс **5** (23.63% **X** по массе), в состав которого входит ядовитый газ **6** с плотностью по водороду равной 14.

**Б.:** Да, плотность по водороду газа **6** равна 14, но какой же он ядовитый? Это же основной компонент воздуха!

**Д.:** Вообще-то массовая доля **X** в гомолептическом ( $XL_6$ ) октаэдрическом комплексе **5** слегка меньше и составляет 23.25%.

1. Определите, кто в этой компании лжет, а кто – рыцарь. Приведите вашу аргументацию и покажите ваши расчеты. *Подсказка:* попробуйте допустить, что человек говорит правду (или ложь) – приводит ли такое допущение к противоречиям? *Подсказка:* попробуйте сначала найти всех лжецов.
2. Определите элемент **X** и соединения **1-5**.
3. Приведите уравнения реакций, к которым ссылались рыцари в этой компании.

К компании присоединяется Санжар, который утверждает, что 1 моль соединения **3** содержит нечетное кол-во моль атомов, и **3** вступает в кислотно-основную реакцию с концентрированной азотной кислотой, образуя нитрат **7** (35.14% **X** по массе). А вот с концентрированной серной кислотой, **3** вступает в окислительно-восстановительную реакцию, образуя очень красивый синий раствор соли **8** (31.25% **X** по массе).

4. Кем является Санжар – лжецом или рыцарем? Если лжецом – обоснуйте, если рыцарем – укажите формулы **7** и **8**.

### Задача №3. Кристаллохимия.

3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	Всего	Вес (%)
4	4	6	4	4	10	8	8	48	8

При взаимодействии металла **A** с неметаллом **B** можно получить вещества **B** или **Г**, которые могут применяться как полупроводники и вещества, поглощающие микроволновое излучение.

Также синтез можно провести в гидротермальном реакторе при температурах выше 100°C. Для этого смешивают водный раствор вещества **Д** с раствором, полученным растворением **B** в растворе NaOH (*реакция 1*), затем добавляют к смеси гидразин (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) и нагревают в закрытой бомбе. В этой смеси при температурах 100-120°C образуется чистый **Г** (*реакция 2*), а при температуре 180°C через 6 часов кипячения образуется чистый **B** (*реакция 3*). *Реакции 2* и *3* протекают сложно: в них гидразин играет роль восстановителя, один из продуктов *реакции 1* – роль окислителя, а **Д** – источник металла **A**. Известен массовый состав вещества **Д**.

w(A)	w(C)	w(O)	w(H)
26.28%	22.98%	45.92	4.82%

На рисунках 1 и 2.а показаны элементарные ячейки кристаллических решеток **B** и **Г**, соответственно. На рисунке 2.б показан также вид сверху, совпадающий с видом спереди и сбоку, на ячейку **Г**. Сиреневые атомы – **A**, оранжевые – **B**.

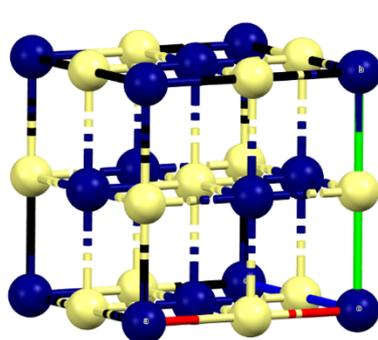


рис. 1

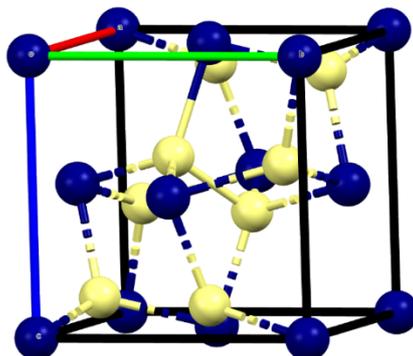


рис. 2. а

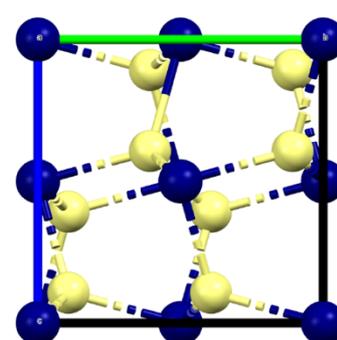


рис. 2. б

1. Сколько атомов **A** и атомов **B** расположено в одной элементарной ячейке вещества **B**? вещества **Г**?

2. Каково координационное число **A** в веществе **B**? в веществе **Г**?

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.**  
**Комплект заданий теоретического тура. 11 класс.**

3. Используя плотности и параметр ячеек **B** и **Г**, определите молярные массы элементов **A** и **Б**, запишите формулы **B** и **Г** и укажите степени окисления элементов в них.

	$a, \text{Å}$	$\rho, \text{г/см}^3$
<b>B</b>	5.440	5.52
<b>Г</b>	6.417	5.35

4. Какова электронная конфигурация металла **A** в **B**? Приведите пример еще одного элемента в устойчивой степени окисления с такой же электронной конфигурацией.

5. Приведите пример хотя бы одного природного вещества, изоструктурного **B**, и хотя бы одного природного вещества, изоструктурного **Г**.

6. Определите формулу вещества **Д** и напишите уравнения *реакций 1 – 3*.

7. Подробное рассмотрение структуры **Г** показывает, что 2 атома **Б** (на рис. 3 помечены  $a$  и  $b$ ) расположены на диагонали куба и равноудалены от вершин куба, образующих её концы. Известно, что расстояние от атома  $a$  до ближайшего атома элемента **A** (помечен  $c$ ) составляет  $2.379 \text{ Å}$ , а угол  $dac$  при атоме  $a$  равен  $75.8^\circ$ .

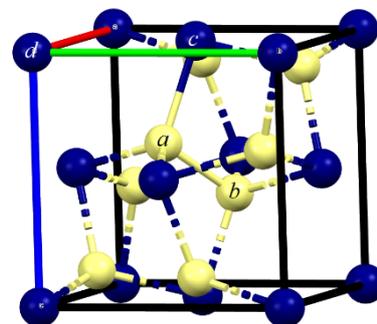


рис. 3

Рассчитайте длину связи **Б-Б** (то есть расстояние  $ab$ ) в веществе **Г**.

8. Расположение атомов в элементарной ячейке кристалла обычно описывают набором из трех координат ( $x, y, z$ ) относительно осей, направленных вдоль трех ребер элементарной ячейки, исходящих из одной вершины **O** – центра координат. Величина каждой координаты атома **X** равна отношению проекции **XO** на данную ось к параметру ячейки вдоль данной оси.

Рассчитайте координаты атомов  $a$  и  $b$  элемента **B** на рис. 3, если начало координат – атом  $d$ , а оси показаны цветом (красный – ось  $x$ , зеленый – ось  $y$ , синий – ось  $z$ ).

### Задача №4. Органическая электрохимия

4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	Всего	Вес (%)
12	12	12	18	12	15	14	5	100	10

**Указание:** во всех расчётах температуру полагайте равной  $298 \text{ K}$

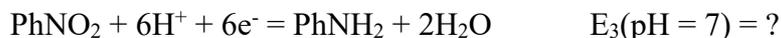
Восстановление нитробензола гранулами цинка в кислом или щелочном растворе – известный способ получения анилина. В кислой среде образуется преимущественно ион анилина, поэтому стандартные электродные потенциалы при  $\text{pH} = 0$  и  $\text{pH} = 14$  различаются:



**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.  
Комплект заданий теоретического тура. 11 класс.**



1. В нейтральной среде протекает реакция (изображена ниже). Рассчитайте стандартный электродный потенциал этого процесса.



2. Установите величину  $\text{pK}_b$  анилина в водном растворе.

Известен стандартный электродный потенциал восстановления цинка в кислой среде:



В щелочных средах ( $\text{pH} > 10$ ) ион цинка прочно связывается в гидроксокомплекс:



3. Рассчитайте стандартный электродный потенциал процесса:



4. Установите диапазон  $\text{pH}$ , в которых теоретически возможно восстановление анилина цинком. Примите, что при  $\text{pH} < 4.5$  основной формой анилина является  $\text{PhNH}_3^+$ , а при более высоких  $\text{pH}$  -  $\text{PhNH}_2$ . Аргументируйте ваш ответ расчётами.

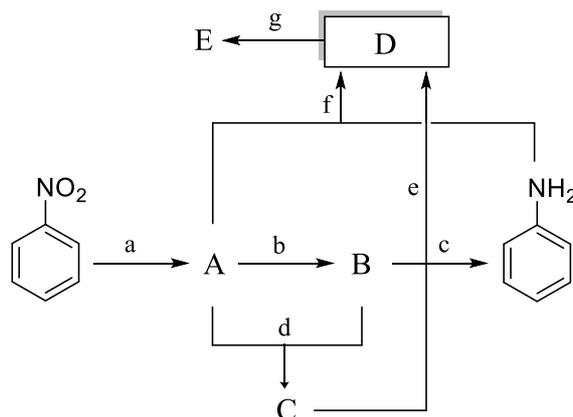
В слабощелочных и нейтральных средах возможно выпадение осадка гидроксида цинка:



5. Возможно ли образование осадка гидроксида цинка в диапазоне  $\text{pH}$ , найденных в пункте 4? Если да, то установите диапазон  $\text{pH}$ , в котором происходит образование осадка. Концентрации форм  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\text{pH} < 10$ ) и  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  ( $\text{pH} > 10$ ) примите стандартными и равными 1 М.

Восстановление нитробензола – пошаговый процесс, в результате которого образуется несколько промежуточных форм, способных реагировать между собой. Некоторые из этих форм могут быть выделены из реакционной смеси при контролируемом восстановлении. Взаимопревращения части промежуточных продуктов восстановления приведены ниже:

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.  
Комплект заданий теоретического тура. 11 класс.**



При этом известно следующее:

- В стадиях **a** и **e** участвуют одинаковые количества протонов и электронов и образуются одинаковые количества воды.
- Превращения **d** и **f** не являются электрохимическими процессами и сопровождаются образованием одной молекулы воды.
- Стадия **g** – изомеризация, сопровождающаяся образованием связи Ph-Ph.

6. Приведите структурные формулы соединений **A-E**.

На электрохимические характеристики процессов в ряду нитробензол-анилин значительно влияют заместители, вводимые в ароматическое кольцо. В 2011 году одна исследовательская группа изучила влияние заместителей в пара-положении бензольного кольца на потенциал стадии одноэлектронного переноса, сопровождающегося образованием анион-радикала:



Примечательно, что было обнаружено сразу две линейные зависимости. Первая, между энергией нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО) и величиной потенциала данной стадии. Вторая – между индексом электрофильности ( $\omega$ ) и величиной потенциала данной стадии.

X	COH	Cl	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Y
E <sup>°</sup> <sub>7</sub> , мВ	-1236	-1412			-1739
E(НСМО), эВ	-3.88	-3.45	-3.12		
$\omega$ , эВ		1.69		1.19	1.10

7. Вычислите величины, которые должны стоять в таблице на месте пропусков. Между какими группами в таблице должен располагаться заместитель X = H?
8. Определите заместитель Y, если массовая доля азота в исходном X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> равна 22.93%.

## Задача №5. Комплексы переходных металлов

5.1	5.2	5.3	Всего	Вес (%)
6.5	2	4	12.5	7

Комплексы переходных металлов играют важную роль в синтетической химии. С их помощью получают лекарственные препараты, производят полимеры для автомобилей и светодиоды для мобильных телефонов. До сих пор металлоорганическая химия воспринимается многими учеными как особый вид колдовства: «если добавить в колбу волшебный катализатор, то образуется новая связь С-С».

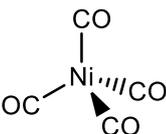
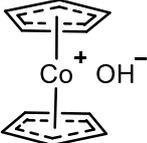
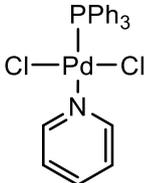
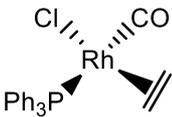
Поэтому, давайте мы немного развеем туман и начнем изучение металлокомплексных соединений.

Общее правило гласит, что в стабильных комплексах переходных металлов центральный атом должен иметь заполненную оболочку из 18 валентных электронов. Иногда есть исключения из правила в виде 16-электронных комплексов.

При подсчете электронов удобно принять, что атом металла имеет степень окисления 0, а все лиганды не заряжены. У металла следует учитывать только электроны валентной оболочки; их количество совпадает с номером группы.

Радикалы  $\cdot\text{CH}_3$ ,  $\cdot\text{H}$ ,  $\cdot\text{Cl}$  и им подобные предоставляют металлу один электрон, лиганды-основания Льюиса –  $:\text{CO}$ ,  $:\text{PPh}_3$ , карбен – по два электрона, циклопентадиенил  $\text{C}_5\text{H}_5$  – 5 электронов, бензол – 6 электронов.

Пример расчета валентных электронов в комплексах:

Complex	Calculations	Complex	Calculations
	Ni = 10e 4 CO = 4x2e total = 18e		Co = 9e 2 C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> = 2x5e charge = -1e total = 18e
	Pd = 10e PPh <sub>3</sub> = 2e C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N = 2e 2 Cl = 2 x 1e total = 16e		Rh = 9e Cl = 1e CO = 2e PPh <sub>3</sub> = 2e ethylene = 2e total = 16

*Перевод: complex – комплексное соединение, calculations – подсчет кол-ва электронов, total – общее кол-во электронов, charge – заряд, ethylene – этилен.*

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.  
Комплект заданий теоретического тура. 11 класс.**

1. Для приведенных частиц рассчитайте формальное количество электронов в валентной оболочке металла:  $(C_5H_5)_2TiCl_2$ ,  $[Fe(C_6H_6)_2]^+$ ,  $HCo(CO)_4$ ,  $(C_6H_6)Mo(PMe_3)_3$ ,  $(C_5H_5)Ru(CO)_2H$ ,  $Pd(PPh_3)_2Cl$ .
2. Какие комплексы являются стабильными?
3. Предложите путь стабилизации неустойчивых комплексов.

### Задача №6. Принцип неопределенности.

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	Всего	Вес (%)
4	4	2	1	2	3	1	4	21	10

Квантовая химия обладает удивительным свойством - она способна повергнуть в страх даже, казалось бы, самых стойких и смелых олимпиадников. Однако, неконтролируемая паника возникает только если пытаться мгновенно погрузиться в самую гущу математического аппарата. На самом деле, математика «квантов» – логическое продолжение школьной математики.

На уроках школьной математики вы работаете с дискретными случайными величинами. Например, дискретная случайная величина  $X$  принимает следующие значения:

$X$	1	2	3	4	5
Частота	2	3	1	2	2

1. Найдите среднее значение величин  $X$  и  $X^2$ . Найдите дисперсию и стандартное отклонение величины  $X$ .

*Подсказка:* если обозначить среднее значение  $X$  как  $\bar{X}$ , а среднее значение  $X^2$  как  $\overline{X^2}$ , то дисперсию ( $\sigma^2$ ) можно вычислить следующим образом:

$$\sigma^2 = \overline{X^2} - (\bar{X})^2$$

Стандартное отклонение ( $\sigma$ ) высчитывается так:  $\sigma = \sqrt{\sigma^2}$

Схожие вычисления помогут нам сегодня определить соответствует ли модель частицы в одномерном ящике принципу неопределенности Гейзенберга или нет. Модель частицы в одномерном ящике предполагает, что в интервале  $[0, L]$  волновая функция частицы имеет следующую форму:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi nx}{L}$$

Где  $n$  – натуральное число. Коэффициент  $\sqrt{\frac{2}{L}}$  нужен для того, чтобы волновая функция была нормализована на единицу:

$$\int_0^L \Psi_n^2(x) dx = \int_0^L \frac{2}{L} \sin^2 \frac{\pi nx}{L} dx = 1$$

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.  
Комплект заданий теоретического тура. 11 класс.**

2. Найдите среднее значение координаты  $x$  (таким образом вы найдете среднее местоположение частицы в одномерном ящике!). Для этого возьмите следующий интеграл:

$$\bar{x} = \int_0^L x \Psi_n^2(x) dx$$

*Подсказка:* вам может пригодиться следующий неопределенный интеграл:

$$\int x \sin^2 ax dx = \frac{\sin^2 ax}{8a^2} - \frac{\cos^2 ax}{8a^2} - \frac{x \sin ax \cos ax}{2a} + \frac{x^2}{4} + C$$

3. Покажите, что среднее значение величины  $x^2$  для частицы в одномерном ящике равно:

$$\overline{x^2} = \frac{L^2}{3} - \frac{L^2}{2n^2\pi^2}$$

*Подсказка:* для этого вам нужно взять интеграл:

$$\overline{x^2} = \int_0^L x^2 \Psi_n^2(x) dx$$

*Еще одна подсказка:* вам может пригодиться следующий неопределенный интеграл:

$$\int x^2 \sin^2 ax dx = \frac{\sin 2ax}{8a^3} - \frac{x \cos 2ax}{4a^2} - \frac{x^2 \sin 2ax}{4a} + \frac{x^3}{6} + C$$

4. Определите дисперсию координаты  $x$ , т.е.  $\sigma_x^2$ . *Совет:* в финальном ответе вынесите множитель  $\frac{L^2}{4\pi^2 n^2}$  за скобки.

Не унывайте! Следующие два интеграла будут гораздо приятнее.

5. Определите среднее значение импульса частицы в одномерном ящике  $\bar{p}$ . Для этого вам нужно будет сделать два шага:

Во-первых, упростите следующее выражение (для этого – продифференцируйте его).

$$A = \left(-i\hbar \frac{d}{dx}\right) \left[ \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi nx}{L} \right]$$

Где  $i$  – мнимая единица (примите ее как обычную константу), а  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ . Далее возьмите следующий интеграл:

$$\bar{p} = \int_0^L \left[ \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi nx}{L} \right] \cdot A dx$$

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.**  
**Комплект заданий теоретического тура. 11 класс.**

*Подсказка:* нетрудно заметить, что

$$\int_0^L dx \sin \frac{\pi n x}{L} \cos \frac{\pi n x}{L} = 0$$

6. Развязка близко! Надо найти среднее значение квадрата импульса. Для этого надо упростить выражение  $B$  (продифференцировав дважды) и решить последующий интеграл.

$$B = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} \left[ \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi n x}{L} \right]$$
$$\overline{p^2} = \int_0^L \left[ \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi n x}{L} \right] \cdot B dx$$

*Подсказка:* численное значение интеграла в этом пункте вы можете определить без решения самого интеграла!

7. Величина, которую вы нашли в предыдущем пункте,  $\overline{p^2}$ , называется среднеквадратическим импульсом. С ее помощью можно найти среднее значение энергии:  $\overline{E} = \overline{p^2}/2m$ . Чему равно  $\overline{E}$ ?
8. Настал момент, которого вы так ждали! Определите  $\sigma_p$  (стандартное отклонение импульса),  $\sigma_x$  (стандартное отклонение координат). Соответствуют ли эти значения принципу неопределенности Гейзенберга?

*Справочная информация:* принцип неопределенности Гейзенберга:  $\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}$

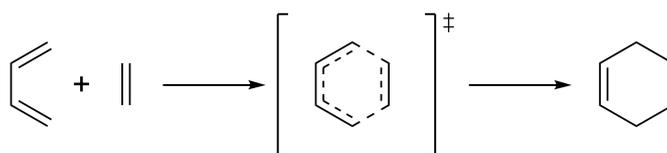
### **Задача №7. Перициклические реакции.**

7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	7.8	7.9	Всего	Вес (%)
4	10	20	6	21	2.5	4	3	6	76.5	9

#### **Часть 1. Реакция Дильса-Альдера**

Реакция Дильса-Альдера является одной из самых главных перициклических реакций. Механизм данной реакции достаточно прост: движущей силой является образование двух  $\sigma$ -связей из двух  $\pi$ -связей. Для описания ее протекания используется теория граничных орбиталей (ТГО), которая основана на учете взаимодействия лишь граничных молекулярных орбиталей – высшей заполненной и низшей свободной молекулярных орбиталей (ВЗМО и НСМО)

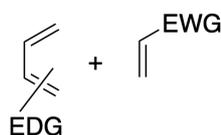
**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.  
Комплект заданий теоретического тура. 11 класс.**



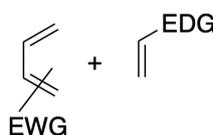
**циклическое переходное состояние**

1. Нарисуйте диаграмму молекулярных орбиталей для бутадиена-1,3 и этилена с указанием ВЗМО и НСМО. Сколько возможных взаимодействий ВЗМО-НСМО существует в данной реакции?

Теперь усложним нашу реакцию, добавив элементы, встречающиеся в реальном органическом синтезе: электрон-донорные (EDG, ЭДГ) и электрон-акцепторные группы (EWG, ЭАГ). Рассмотрим региоселективность реакции Дильса-Альдера в двух вариантах протекания реакции: классическом и обратном.



**Классический вариант**

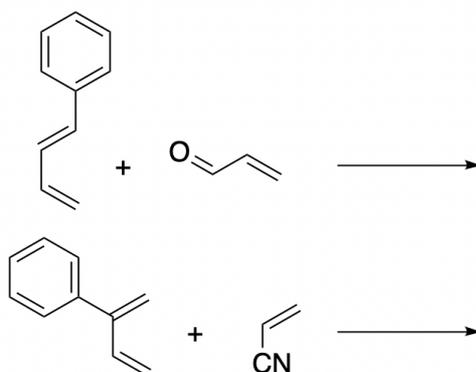


**Обращенный вариант**

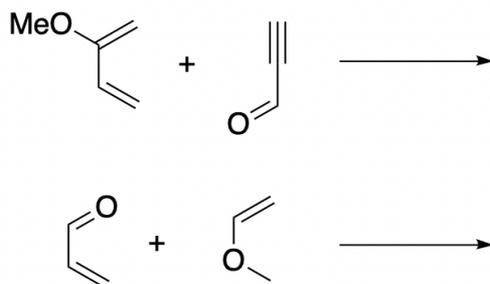
2. Нарисуйте диаграмму молекулярных орбиталей для диена и диенофила, указанных выше. Нарисуйте взаимодействие граничных МО в классическом и обратном вариантах. Каким образом наличие ЭДГ и ЭАГ влияет на диаграмму МО?

При определении региоселективности реакции, необходимо учитывать не только орбитальные взаимодействия, но и распределение электронной плотности.

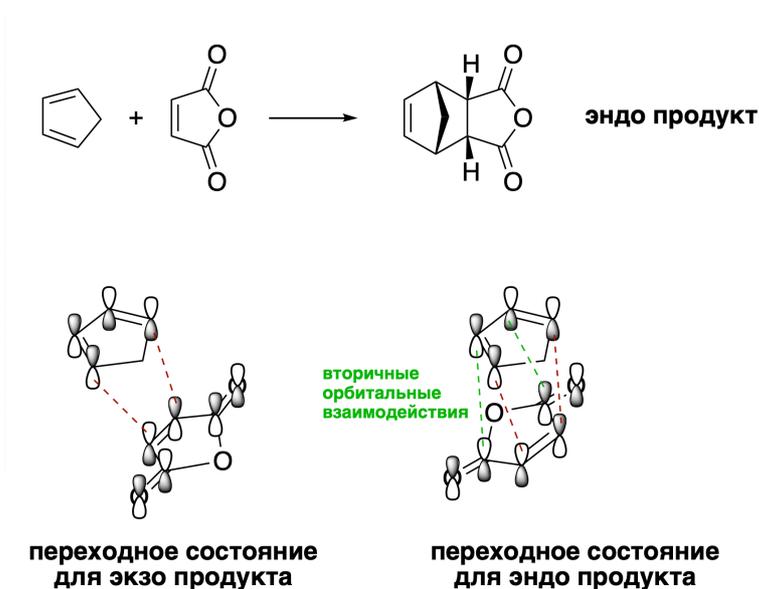
3. Запишите основной продукт (без учета стереохимии) каждой реакции. Обязательно укажите резонансные структуры, обосновывающие образование того региоизомера, который вы указали. Укажите вариант (классический или обратный) протекания реакции для каждого случая.



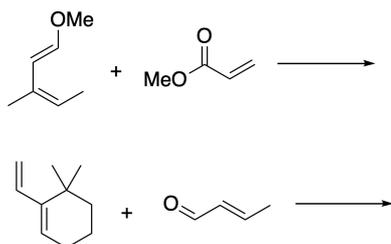
Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.  
Комплект заданий теоретического тура. 11 класс.



При определении относительной конфигурации стереоцентров в реакции Дильса-Альдера важную роль играют вторичные орбитальные взаимодействия – они являются решающими при определении стереохимии и образования эндо- или экзо-аддуктов. Вторичные орбитальные взаимодействия – дополнительные связывающие перекрытия орбиталей, не являющихся граничными. Для примера рассмотрим реакцию циклопентадиена и малеинового ангидрида, в которой участвуют ВЗМО диена и НСМО диенофила.

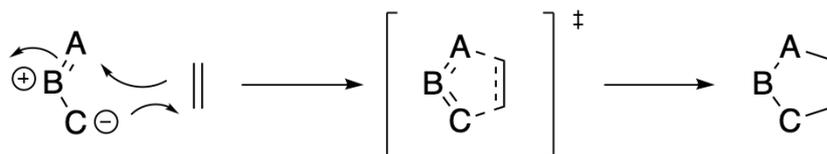


- Какой продукт образуется, если в реакции будут участвовать НСМО диена и ВЗМО диенофила? Объясните свой ответ.
- Определите продукты реакций и объясните их образование, учитывая региоселективность и стереохимию. Покажите орбитальные взаимодействия между реагентами.



## Часть 2. 1,3-диполярные циклоприсоединения

1,3-диполярное циклоприсоединение также является типом перициклических реакций, в которой роль привычного диена из реакции Дильса-Альдера выполняет молекула-диполь.



Примером 1,3-диполярного циклоприсоединения является реакция озонлиза, в результате которой происходит разрыв и окисление двойной связи, которым предшествует образование циклического интермедиата – триоксолана.

6. Нарисуйте структуру Льюиса для молекулы озона. Запишите всевозможные резонансные структуры

Триоксолан образуется в результате двух 1,3-диполярных циклоприсоединений между которыми происходит ретро 1,3-диполярное циклоприсоединение

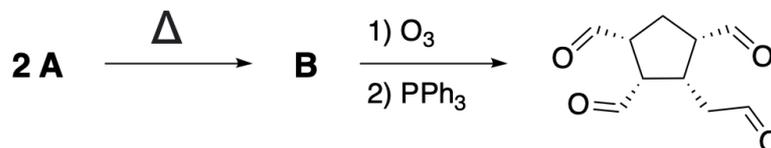
7. Предложите механизм озонлиза бут-2-ена до момента образования триоксолана

В реакции озонлиза, триоксолан является лишь интермедиатом, а не конечным продуктом. Исход реакции зависит от условий, которым подвергается интермедиат: для неполного окисления двойной связи используется трифенилфосфин или диметилсульфид.

8. Закончите механизм озонлиза бут-2-ена с трифенилфосфином.

*Подсказка:* фосфор имеет высокое сродство к кислороду, а продукты озонлиза активно участвуют в альдольной конденсации

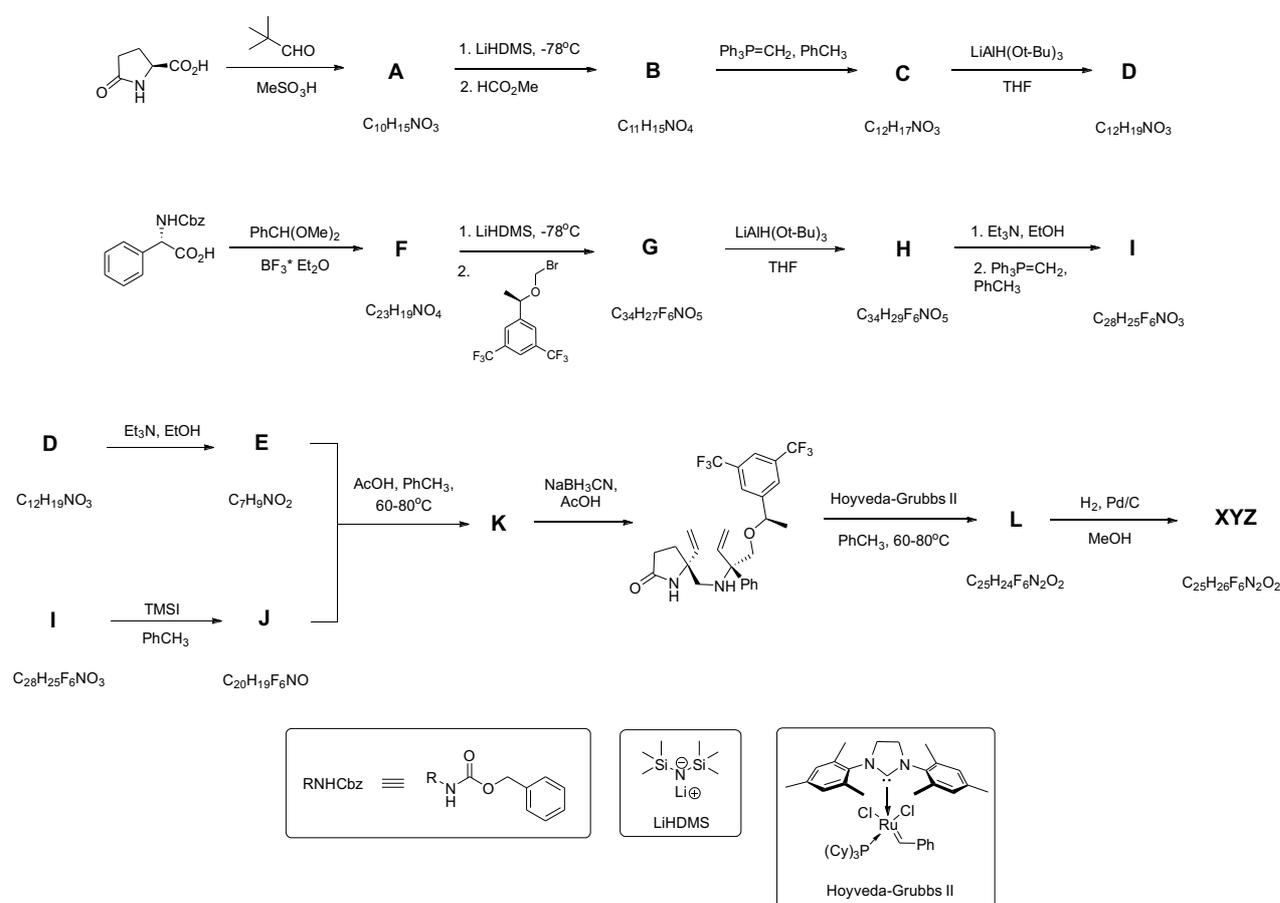
9. Расшифруйте вещества А и В.



## Задача №8. Синтез противорвотного средства

8.1	Всего	Вес (%)
13	13	12

В терапии онкологических заболеваний используют химиотерапевтические препараты. К сожалению, эти препараты, будучи высокотоксичными веществами, вызывают огромное количество побочных действий, самыми безобидными из которых являются тошнота и рвота. Тем не менее, для улучшения качества жизни пациента ему прописывают прием противорвотных средств. Синтез одного из таких препаратов XYZ, являющегося антагонистом тахикининового рецептора, зашифрован в следующей схеме:



Предложите структуры веществ **A-L**, **XYZ** с учетом правильной стереохимии, учитывая следующие замечания:

1. Соединения **A-D** содержат по два цикла
2. Соединения **G** и **H** содержат равное количество циклов
3. **LiHDMS** – сильное ненуклеофильное основание
4. Превращение в соединения **A** и **F** имеют одинаковый химизм
5. Превращение **I** в **J** приводит к удалению **Cbz** защитной группы
6. Катализатор Ховейды-Груббса второго поколения способствует метатезису алкенов