

Константы

Скорость света, c	$2.998 \times 10^8 \text{ м с}^{-1}$
Число Авогадро, N_A	$6.022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Элементарный заряд, e	$1.602 \times 10^{-19} \text{ Кл}$
Масса электрона, m_e	$9.109 \times 10^{-31} \text{ кг}$
Универсальная газовая постоянная, R	$8.314 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$
Постоянная Больцмана, k_B	$1.381 \times 10^{-23} \text{ Дж К}^{-1}$
Постоянная Фарадея, F	$96485 \text{ Кл моль}^{-1}$
Постоянная Планка, h	$6.626 \times 10^{-34} \text{ Дж с}$
Число пи, π	3.141 592 653 589 793
Температура в Кельвинах (К)	$T_K = T_{\text{°C}} + 273.15$
Ангстрем, Å	$1 \times 10^{-10} \text{ м}$
пико, п	$1 \text{ пм} = 1 \times 10^{-12} \text{ м}$
нано, н	$1 \text{ нм} = 1 \times 10^{-9} \text{ м}$
микро, мк	$1 \text{ мкм} = 1 \times 10^{-6} \text{ м}$

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 -



Республиканская олимпиада по химии

Заключительный этап (2023-2024).

Официальный комплект заданий 10-класса.

Регламент олимпиады:

Перед вами находится комплект задач Республиканской олимпиады 2024 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 полей**. 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 **титульной странице** 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 получат 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 не будет засчитан)**. Соблюдайте правила использования числовых данных в арифметических операциях. Иными словами, помните про существование значащих цифр.

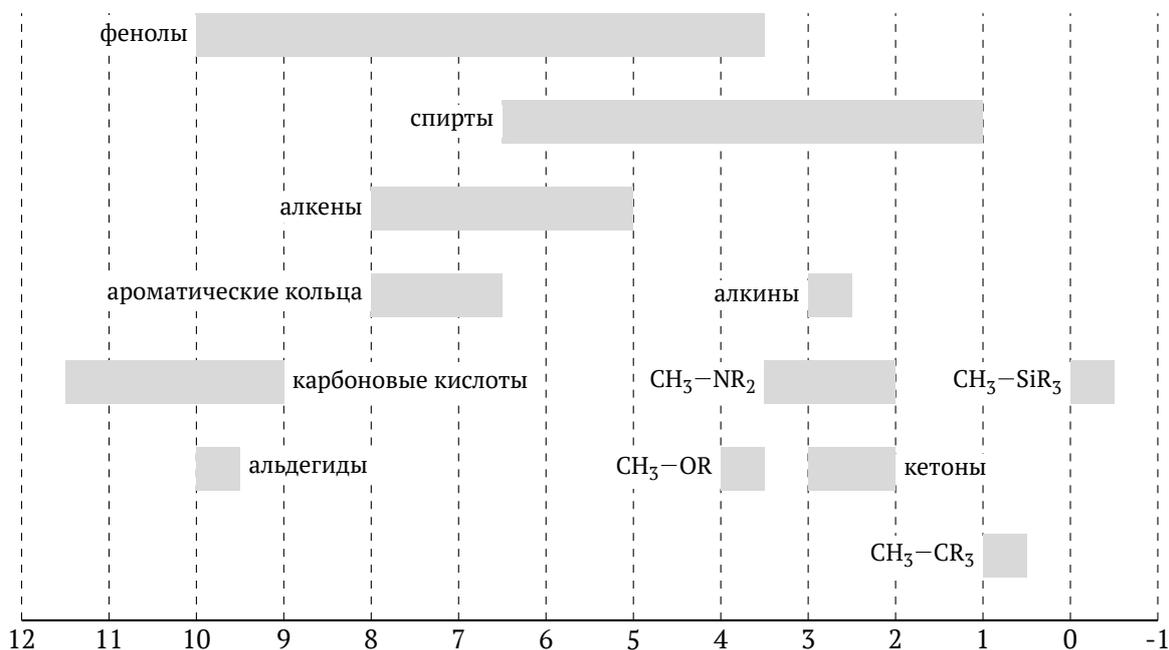
Если вы укажете только конечный результат решения без приведения соответствующих вычислений, то Вы получите **0 баллов**, даже если ответ правильный. Аналогично, любой ответ приведенный без обоснования будет оценен в **0 баллов** (за исключением тестовых вопросов).

Решения этой олимпиады будут опубликованы на сайтах www.qazcho.kz и daryn.kz.

Рекомендации по подготовке к олимпиадам по химии есть на сайте www.kazolymp.kz.

Химические сдвиги в ПМР

Значения химических сдвигов в ^1H ЯМР спектре (в ppm, относительно TMS):



Уравнения и законы

Уравнение Менделеева-Клапейрона

$$pV = nRT$$

Энтальпия, H

$$H = U + pV$$

Изменение энтропии

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

Энергия фотона

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$$

Уравнение Нернста

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ред}}}{c_{\text{ок}}}$$

Уравнение Аррениуса

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

Константа равновесия реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Волновое число, $\tilde{\nu}$

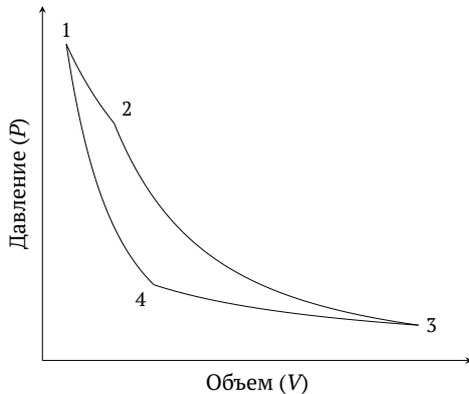
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Объем сферы с радиусом r

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

Задача №4. Термодинамические циклы

4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	Всего	Вес(%)
3	16	4	4	2	2	6	37	9



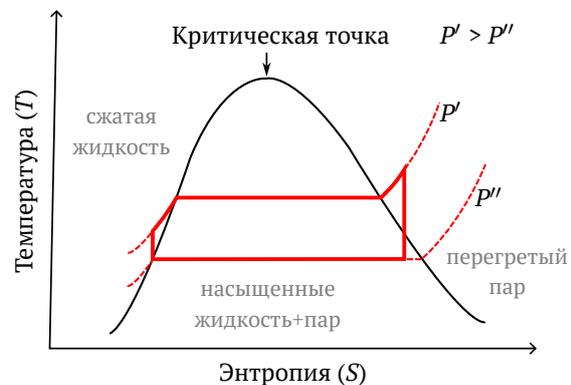
Цикл Карно является самым эффективным способом преобразования внутренней энергии рабочего тела в полезную работу. Слева представлен цикл Карно, оперирующий между температурами $T_H = 500^\circ\text{C}$ и $T_C = 25.0^\circ\text{C}$; процессы $1 \rightarrow 2$ и $3 \rightarrow 4$ являются изотермическими, а процессы $2 \rightarrow 3$ и $4 \rightarrow 1$ — адиабатическими. Рабочим телом в данном случае является 0.50 моль азота. Давление в точке 1 равно 5.0 бар, а в точке 2 — 1.0 бар. Объем газа в точке 3 равен 348.0 л.

В рамках этой задачи примите, что азот — идеальный газ и что при данных температурах колебательные степени свободы азота являются вымороженными, из-за чего ими можно пренебречь.

1. Рассчитайте значения удельных теплоемкостей азота, C_V и C_P . Возьмите за данное, что каждая из степеней свободы вносит одинаковый вклад в кинетическую энергию молекулы в размере $\frac{1}{2}k_B T$.
2. Для каждого процесса в цикле Карно рассчитайте **изменение внутренней энергии, изменение энтропии, работу, совершенную телом, и теплоту, поглощенную телом**. Примите, что каждый процесс является обратимым. Если вам не удалось найти значения теплоемкостей в предыдущем пункте, используйте значения $C_V = 10.0 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ и $C_P = 15.0 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$.
3. Рассчитайте площадь области, ограниченной циклом. Чему равен КПД данного цикла?

Несмотря на то, что цикл Карно в теории имеет наибольший возможный КПД, в жизни он используется не часто, так как его эффективность очень чувствительна к неидеальным условиям реального мира. Вместо него широко используются другие циклы, к примеру, цикл Ренкина, изображенный справа. В отличие от цикла Карно, в цикле Ренкина рабочее тело претерпевает фазовый переход (жидкость–пар).

На диаграмме изображено разделение фаз — черная кривая. Слева от нее тело находится в состоянии “сжатой” жидкости, **на** левой части кривой тело является насыщенной жидкостью, **на** правой части кривой тело является насыщенным паром, справа от кривой тело находится в состоянии перегретого пара, а между кривыми насыщенной жидкости и насыщенного пара две фазы находятся в равновесии.



Сам цикл состоит из четырех процессов: $1 \rightarrow 2$ — адиабатическое сжатие, $2 \rightarrow 3$ — изобарное нагревание, $3 \rightarrow 4$ — адиабатическое расширение, $4 \rightarrow 1$ — изобарное охлаждение.

4. Отметьте на диаграмме точки 1, 2, 3 и 4, соответствующие разным состояниям рабочего тела в цикле Ренкина.
5. Рассчитайте КПД цикла Ренкина, если за один цикл рабочее тело получает 2800 кДж и отдает 2020 кДж тепла.
6. Какими способами (изменением каких параметров) можно увеличить КПД цикла Ренкина изображенного на диаграмме выше? Назовите как минимум два способа.
7. Схематично изобразите цикл Карно на диаграмме T - S и цикл Ренкина на диаграмме P - V .

Задача №5. Спектрофотометрия и комплексы

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	Всего	Вес(%)
4	4	3	4	3	4	22	11

Юные химики Алихан и Асанали решили исследовать комплексообразование между M^{2+} и разными лигандами L^- и Q^- . Предполагается, что комплекс M^{2+} с L^- является довольно устойчивым, а комплекс M^{2+} с Q^- является малоустойчивым. Они решили определить состав комплексов двумя разными методами, которые основываются на применении спектрофотометрии.

Часть 1. Определение состава комплекса ML_n

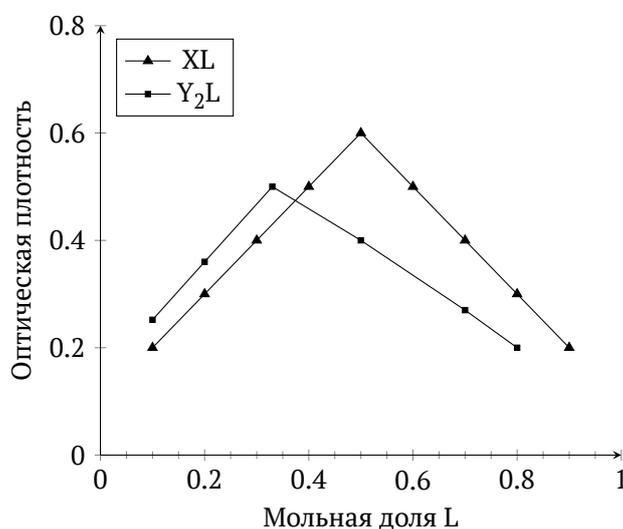
Первым делом, они приготовили серию растворов путем смешивания растворов M^{2+} и L^- с одинаковыми молярными концентрациями (0.001 М) так, чтобы суммарный объем растворов оставался постоянным, а соотношение кол-в M^{2+} и L^- в полученных растворах варьировалось. Затем, подобрав длину волны λ , при которой можно пренебречь поглощением ионами металла и лиганда, они измерили оптическую плотность каждого приготовленного раствора ($l = 1$ см).

Асанали: Полагаю, мы собираемся определить состав комплекса графическим путем?

Алихан: Так точно! Если нарисовать график зависимости оптической плотности каждого раствора от мольной доли лиганда (определяется как отношение общей концентрации лиганда к сумме общей концентрации лиганда и металла в полученном растворе), то можно сразу же определить стехиометрию образованного комплексного соединения по точке максимума.

Асанали: А как именно это делается?

Алихан: Можно показать это математически, но это довольно трудоемкий процесс, поэтому я покажу два примера, на основе которых можно экстраполировать результат на общий случай. В нижеприведенном графике представлены зависимости оптической плотности растворов от мольной доли лиганда для двух устойчивых комплексов XL и Y_2L .



К несчастью, Алихан и Асанали потеряли большую часть полученных данных, и у них остались лишь четыре точки из девяти. Поразмыслив, ребята пришли к одной идее, с помощью которой им удалось определить стехиометрию комплексного соединения. Повторив эксперимент заново, но с другими концентрациями, они подтвердили полученный результат. Ниже приведена таблица с оставшимися у юных химиков данными:

Раствор №	$V_{M^{2+}}$, мл	V_{L^-} , мл	A
1	9	1	0.291
2	8	2	0.572
8	2	8	1.131
9	1	9	0.564

1. При какой мольной доле лиганда оптическая плотность раствора будет максимальной в случае рассматриваемого комплекса ML_n ? Ответ обоснуйте.
2. Определите стехиометрию комплексного соединения ML_n на основе вышеприведенных данных.
3. Оцените значение коэффициента экстинкции (ϵ_{ML_n}) на основе четырех точек.
4. Оцените значение константы комплексообразования комплекса ML_n , используя значения в точке максимума.

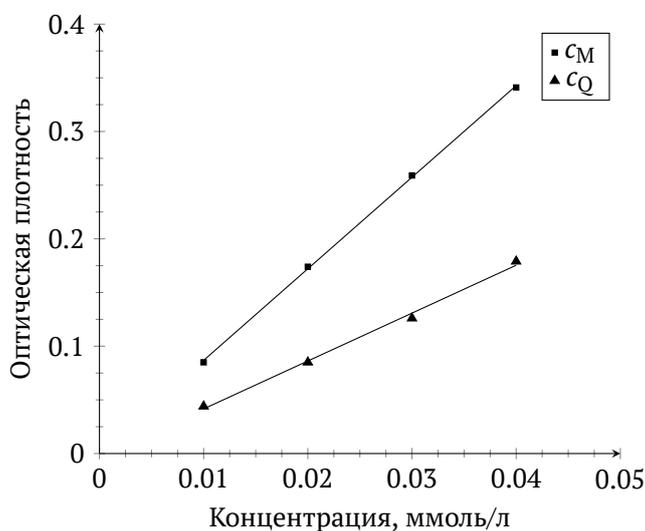
Часть 2. Определение состава комплекса MQ_m

Для определения стехиометрии комплексного соединения MQ_m , юные химики использовали немного другой подход. Они приготовили две серии растворов: 1) в каждом приготовленном растворе лиганд находится в большом избытке по сравнению с металлом; 2) в каждом приготовленном растворе металл находится в большом избытке по сравнению с лигандом. При этом, общий объем приготовленных растворов держался постоянным. Далее, подобрав длину волны λ , при которой можно пренебречь поглощением ионами металла и лиганда, они измерили оптическую плотность каждого приготовленного раствора.

Асанали: Я, кажется, понял суть этого метода! Для серии растворов 1) мы собираемся нарисовать график зависимости оптической плотности каждого раствора от общей концентрации металла, а для серии растворов 2) мы собираемся нарисовать график зависимости оптической плотности каждого раствора от общей концентрации лиганда, так ведь?

Алихан: Абсолютно верно! Полученные графики позволят нам определить стехиометрию образованного комплексного соединения MQ_m .

На этот раз, юным химикам удалось успешно провести эксперименты, результаты которых представлены в нижеприведенном графике:

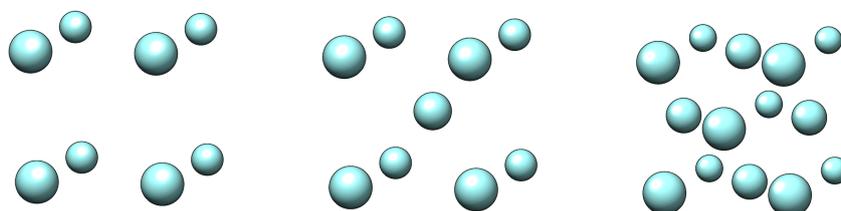


5. Выведите зависимости оптической плотности раствора от общей концентрации металла/лиганда для каждой серии растворов, сделав необходимые допущения.
6. Определите стехиометрию комплексного соединения MQ_m на основе вышеприведенного графика.

Задача №6. Позитивный металл

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	Всего	Вес(%)
3	1	2	1	3	10	14

Переходный металл **X** встречается в природе в виде бинарного кристаллического соединения **A**, второй элемент которого очень распространен в земной коре; **A** не реагирует ни с какими окислителями. При высокой температуре, **A** переходит в кубическую пространственную группу; при помещении такого образца на порошковый дифрактометр, длина ребра куба элементарной ячейки оказалась равной 5.09 Å. Ввиду того, что **X** обладает гораздо большим числом электронов, чем второй элемент, основной вклад в интенсивность дифракции вносит **X**. При этом, видны, в основном, пики от плоскостей (111), (200), (220), (311), а также эквивалентные им ввиду симметрии пики (например (020), (002), (131)); остальные пики обладают очень маленькой интенсивностью и исходят не от **X**. При такой маленькой элементарной ячейке, возможны три варианта расположения атомов **X** внутри кубической элементарной ячейки: примитивная, объемно-центрированная и гранецентрированная решетки, изображенные, соответственно, слева направо.



Одно из главных уравнений кристаллографии, которое связывает структурный фактор F_{hkl} , исходящий от плоскости (hkl) (квадрат которого дает интенсивность пика (hkl)), с позициями атомов в элементарной ячейке, приведено ниже:

$$F_{hkl} = \sum_{i=0}^n e^{-2\pi i(h \cdot x_i + k \cdot y_i + l \cdot z_i)},$$

где h, k, l — целые числа, представляющие то, сколько раз конкретная плоскость проходит через кристалл, а x_i, y_i, z_i — это дробные координаты атома i внутри ячейки. Например, центральный атом в структуре посередине обладает координатами (1/2, 1/2, 1/2), так как находится в самом центре ячейки; атомы на гранях обладают координатами (1/2, 1/2, 0) и так далее; атомы на вершинах обладают координатами (0, 0, 0), (1, 0, 0) и так далее.

Приведем пример вычисления структурного фактора F_{100} для примитивной ячейки и плоскости (100):

$$F_{100} = \frac{1}{8} \cdot \left(e^{-2\pi i(1 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0)} + e^{-2\pi i(1 \cdot 1 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0)} + e^{-2\pi i(1 \cdot 0 + 0 \cdot 1 + 0 \cdot 0)} + e^{-2\pi i(1 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 1)} \right. \\ \left. + e^{-2\pi i(1 \cdot 1 + 0 \cdot 1 + 0 \cdot 0)} + e^{-2\pi i(1 \cdot 1 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 1)} + e^{-2\pi i(1 \cdot 0 + 0 \cdot 1 + 0 \cdot 1)} + e^{-2\pi i(1 \cdot 1 + 0 \cdot 1 + 0 \cdot 1)} \right)$$

$$F_{100} = \frac{1}{8} \cdot \left(e^{-2\pi i \cdot 0} + e^{-2\pi i \cdot 1} + e^{-2\pi i \cdot 0} + e^{-2\pi i \cdot 0} + e^{-2\pi i \cdot 1} + e^{-2\pi i \cdot 1} + e^{-2\pi i \cdot 0} + e^{-2\pi i \cdot 1} \right)$$

$$F_{100} = \frac{1}{8} \cdot 8 = 1$$

Как видно, расчет делался для 8 атомов в примитивной решетке; они все имеют коэффициенты 1/8, так как находятся на вершинах, и поэтому 1/8 была вынесена за скобки. Далее подставляется значение (100) и координаты атомов, которые находятся на вершинах. [(0,0,0); (1,0,0); (0,1,0); (0,0,1); (1,1,0); (1,0,1); (0,1,1); (1,1,1)]

1. Для плоскости (hkl), вычислите общий вид структурного фактора для приведенных трех типов кубических ячеек. В конечном выражении могут присутствовать переменные h, k и l . Вам также могут понадобиться приведенные ниже формулы.

$$e^{2\pi in} = 1, \quad n \in \mathbb{Z} \text{ (целое число)}$$
$$e^{\pi in} = (-1)^n, \quad n \in \mathbb{Z} \text{ (целое число)}$$

- С помощью полученной формулы, рассчитайте интенсивности пиков (100), (110) и (111) для трех ячеек и, используя информацию о том, что только пик (111) присутствует в **A** в значительной степени, установите тип ячейки образованной **X**.
- Расчет функции Паттерсона дал межатомные векторы в кристалле; вторые самые интенсивные векторы — те, что между **X** и вторым элементом. Оказалось, что второй элемент образует идеальный куб вокруг **X**, причем эти кубы, образованные вторым элементом, накладываются вместе так, что имеют общие ребра. При этом атомы второго элемента занимают один тип идеальных полостей в ячейке, образованной **X** (возможно, тетраэдрические, возможно, октаэдрические, возможно, кубические, но только один). Зная ячейку, образованную **X**, установите формулу **A** в виде $X_a Y_b$, с помощью расчета числа атомов внутри ячейки.
- Рассчитайте молярную массу формульной единицы **A**, если известно, что его плотность равна 6.209 г см^{-3} . Зная формулу **A** и второй элемент, установите **X**.

В промышленности **A** нагревают с углеродом под током молекулярного хлора, так как это единственный способ разрушить крайне прочную кристаллическую решетку **A**. Одним из продуктов является ядовитый газ **B** плотностью 3.41 по воздуху, реагирующий с водой с выделением бинарного газа **B** и образованием бинарной сильной кислоты **G**; **B** образует осадок с известковой водой; **G** образует белый осадок с водным раствором нитрата серебра. Другой продукт — бинарное соединение **D**, содержащее металл **X**. **D** реагирует с циклопентадиенил натрием (C_5H_5Na), образуя прекурсор катализатора полимеризации олефинов **E**, который обладает 16 электронами во внешней оболочке. **E** затем обрабатывают метилалюминоксидом $(CH_3AlO)_n$, который, являясь сильной кислотой Льюиса, сначала замещает один лиганд на метил, образуя 16-электронное **Ж**, а затем вырывает второй такой же лиганд (не метил), образуя положительно заряженный, 14-электронный комплекс **З**, который в силу своей стерической доступности и очень высокой электрофильности быстро координирует этилен, образуя 16-электронное **И**, в котором этилен обладает большой электрофильностью из-за комплексации с металлом, что и позволяет метильной группе присоединиться к двойной связи, образуя 14-электронное **К**, схожее с **З**. Такой процесс повторяется много раз, образуя полиэтилен с очень длинными цепями.

- Сколько электронов донатирует координированный циклопентадиенил анион если в координации используется все кольцо? Расшифруйте все неизвестные вещества.

Задача №7. Линии Гаммета

7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	Всего	Бес(%)
5	5	4	2	2	2	5	25	11

Уравнение Гаммета — выражение для линейной зависимости свободных энергий, является одним из фундаментальных принципов физической органической химии. Оно представляет из себя линейное уравнение, где параметры соотносятся с различными характеристиками молекул. Использование подобных линейных моделей позволяет оценивать влияние конкретных структурных особенностей на химические и физические свойства молекулы.

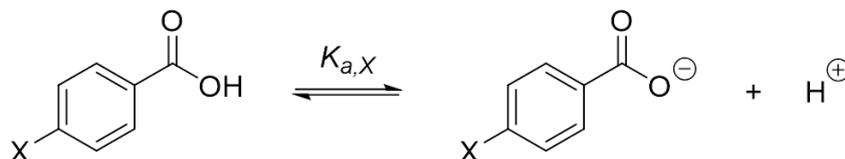
В аналитическом виде эту модель можно описать двумя уравнениями:

$$\log \left(\frac{k_X}{k_H} \right) = \rho \cdot \sigma,$$
$$\sigma = \log \left(\frac{K_{a,X}}{K_{a,H}} \right),$$

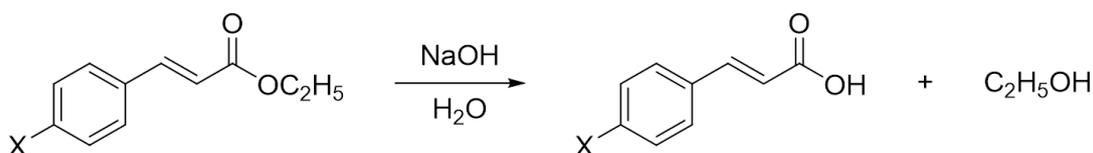
где k_X и k_H — константы скоростей исследуемой реакции с заместителем **X** и стандартной реакции, где атом водорода выступает в качестве заместителя; $K_{a,X}$ и $K_{a,H}$ — аналогично, константы

кислотности с заместителем X и водородным стандартом; ρ — параметр чувствительности реакции к смене заместителя; σ — параметр заместителя X.

Ниже приведена реакция диссоциации производных бензойной кислоты, с помощью которой мы можем рассчитать σ для каждого заместителя:



Полученные параметры можно применить в изучении кинетики для реакций ароматических соединений. Ниже представлена реакция гидролиза замещенного эфира коричной кислоты:



1. Рассчитайте σ и $\log(k_X/k_H)$, используя известные данные на приведённой таблице ниже.

Функц. группа	pK_a	σ	k ($M^{-1} c^{-1}$)	$\log(k_X/k_H)$
NO ₂	3.49		100×10^{-4}	
Cl	3.83		16×10^{-4}	
F	3.87		12×10^{-4}	
H	4.19		2×10^{-4}	
Me	4.27		1.2×10^{-4}	

Вы, наверняка, знаете как находить уравнение прямой, используя координаты двух точек на графике. Но из-за погрешностей в реальных экспериментах, мы не можем ограничиваться только двумя точками, и при этом какую линию не проводи, она никогда не будет проходить через каждую из N точек на графике. Но с помощью линейной регрессии (метода наименьших квадратов) мы можем подобрать такую линию, которая бы лучше всего описывала зависимость этих точек. В качестве вводных данных используются координаты точек (x_1, y_1) , (x_2, y_2) , ..., (x_i, y_i) , ..., (x_N, y_N) ; а на выходе получаются параметры m и b прямой $\hat{y} = m \cdot x + b$.

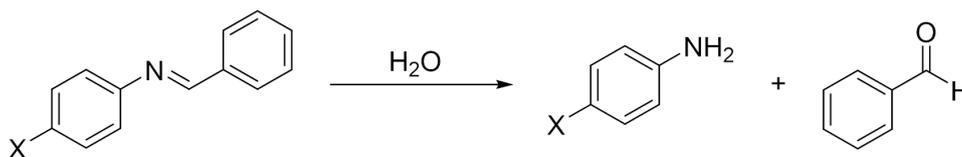
2. Нарисуйте график Гаммета. Выведите уравнение линейной зависимости $\hat{y} = m \cdot x + b$, с помощью предоставленных ниже уравнений для линейной регрессии. Чему равен параметр чувствительности реакции к смене заместителя ρ ?

$$m = \frac{N \cdot \sum_i^N x_i y_i - \left(\sum_i^N x_i\right) \left(\sum_i^N y_i\right)}{N \cdot \sum_i^N x_i^2 - \left(\sum_i^N x_i\right)^2}$$

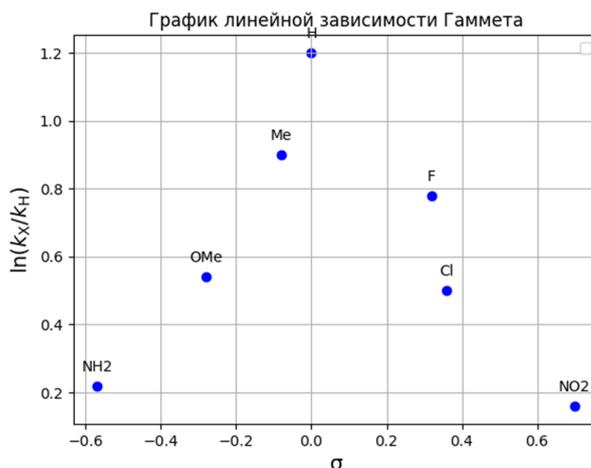
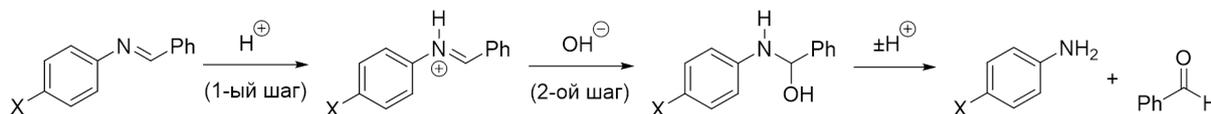
$$b = \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N y_i - m \times \sum_{i=1}^N x_i \right)$$

3. Рассчитайте параметр заместителя (σ) и предположительную константу скорости гидролиза замещенного эфира коричной кислоты (k), если заместителем выступит метокси-группа в пара-положении. pK_a пара-метоксибензойной кислоты равна 4.10.

Теперь исследуем кинетику гидролиза иминов:



Ниже представлен механизм реакции:

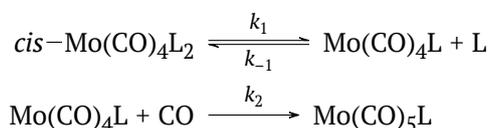


На графике можно заметить очевидную смену лимитирующей стадии реакции от выбранного заместителя X.

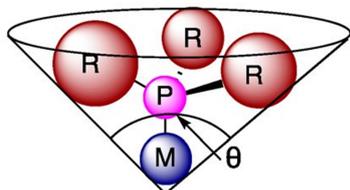
4. Исходя из наблюдений гидролиза иминов выберите все правильные утверждения из представленных вариантов в листе ответов.

Линейная зависимость свободных энергий не ограничивается параметром Гаммета, вместо него можно использовать множество других параметров описывающих электронные и/или стерические свойства молекулы. Взглянем на наглядный пример в химии комплексов молибдена.

Ниже представлен механизм реакции замещения фосфиновых лигандов (L) на карбонил (CO) в комплексах молибдена:



5. Выведите уравнение скорости образования $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}$ исходя из концентраций $cis-\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2$, L и CO. Используйте квазистационарное приближение.
6. Упростите полученное выражение с учётом того, что обратная реакция диссоциации лиганда L (k_{-1}) значительно медленнее всех остальных процессов.



Аналогично уравнению Гаммета в котором рассматривались электронные свойства заместителей, попробуем вывести линейную зависимость свободных энергий исходя из стерического параметра фосфиновых лигандов — конусного угла θ . Ниже представлена таблица конусных углов θ и константы скоростей замещения фосфиновых лигандов L на карбонил CO в комплексах молибдена.

Лиганд	θ °	k_2 (с ⁻¹)
PPh ₂ Cu	162	6.40×10^{-2}
PPh ₃	145	3.16×10^{-3}
P(O- <i>o</i> -тол) ₃	141	1.60×10^{-4}
PMePh ₂	136	1.33×10^{-5}
P(OPh) ₃	128	3.25×10^{-6}
PMe ₂ Ph	122	1.20×10^{-6}

7. Нарисуйте график Гаммета. Выведите уравнение линейной зависимости $\ln(k_2)$ от θ , используя линейную регрессию.

Задача №8. Органический синтез

8.1	8.2	8.3	Всего	Балл(%)
16	3	6	25	11

В предоставленной таблице указано содержание углерода, водорода и кислорода по массе в каждом из зашифрованных соединений на схеме ниже.

Известно, что кол-во циклов в структурах увеличивается в ряду: **A**, **B**, **C**. Также известно, что **M** имеет один, **N**, **O** и **P** по два, а **K** и **L** ни одного стереоцентра.

- Нарисуйте структуры зашифрованных органических веществ **A–P** с учётом стереохимии.
- Укажите абсолютную конфигурацию всех стереоцентров в структуре вещества **2**.
- Сопоставьте сигналы на представленных ¹H-ЯМР спектрах (в листе ответов) с атомами водорода в структурах **K–P**.

Учтите, что **I** и **J** не являются продуктами одной реакции. **I** является продуктом указанной реакции, а **J** — вторым реагентом для следующей реакции.

Вещ-во	$\omega(C)$, %	$\omega(H)$, %	$\omega(O)$, %
A	70.24	8.16	21.59
B	70.24	8.16	21.59
C	76.44	7.90	15.66
D	65.45	5.49	29.06
E	87.73	12.27	-
F	74.97	8.39	16.64
G	66.91	8.42	19.10
H	66.91	8.42	19.10
I	47.23	3.40	4.49
J	66.97	9.71	16.22
K	69.72	11.70	18.57
L	69.19	10.32	20.48
M	62.77	9.36	27.87
N	62.77	9.36	27.87
O	63.51	8.29	28.20
P	71.39	9.59	19.02

Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2023-2024.
Комплект заданий теоретического тура. 10-класс.

