



Республиканская олимпиада по химии
Областной этап (2021-2022).
Официальный комплект решений 10 класса

Инструкции и рекомендации для проверки работ:

Как вы можете заметить, перед каждой задачей есть таблица разбалловки, в которой указано общее количество баллов за задачу (столбец «Всего») и вес задачи (столбец «Вес (%)»). Финальный балл за задачу рассчитывается следующим образом:

$$\text{балл за задачу} = \frac{\text{кол-во правильных очков ученика} \times \text{вес задачи}}{\text{общее кол-во баллов за задачу (Всего)}}$$

Обратите внимание, что общее количество баллов за каждую задачу не суммируется к 70 или 100 баллам. А вот «Вес» задач суммируется именно к 70. Система «внутренних баллов» и «весов» упрощает процесс проверки (т.к. предотвращает необходимость выдачи дробных баллов) и позволяет лучше корректировать сложность задач в контексте всей олимпиады.

Для вашего удобства мы создали шаблон таблицы оценивания в формате «Excel» с готовыми формулами – достаточно вбить внутренние баллы и файл сам посчитает итоговый результат каждого ученика. Будем сильно признательны, если вы отправите заполненный файл на почту results@gazcho.kz. Полученные результаты будут использованы исключительно для обезличенных статистических исследований.

Шаблон оценивания можно скачать по этому адресу: <https://gazcho.kz/problems/>

Решения этой олимпиады опубликованы на сайте www.gazcho.kz

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

**Областной этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект решений теоретического тура. 10 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	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

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

Задача №1. Неизвестный фторид (Загрибельный Б.)

1.1	1.2	1.3	Всего	Вес (%)
7	1	2	10	12

Плотность паров (кг/л) некоего фторида в широком интервале температур выражается формулой:

$$\rho = 4.29 * 10^{-2} \times \frac{p}{T} + 1.23 * 10^4 \times \frac{p}{T^3}$$

где p – давление (кПа), а T – абсолютная температура (К).

Известно, что один моль паров фторида при 75°C и 5атм занимает объем 1662мл .

1. Установите брутто-формулу этого фторида, если известно, что молекула фторида имеет октаэдрическую форму.

В общем виде формула фторида некоторого элемента должна выглядеть как $\text{Э}_x\text{F}_y$. Поскольку в условии задачи сказано, что форма молекулы фторида – октаэдр, то справедливо предположить, что формула фторида имеет более конкретный вид: ЭF_6 .

2 б за вывод формулы фторида в контексте условия задачи

Молярная масса вещества вычисляется по формуле (1):

$$M = \frac{m}{\nu}$$

Плотность имеет следующую связь с массой (2):

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Комбинируя (1) и (2) получаем:

$$M = \frac{\rho \times V}{\nu}$$

Используя зависимость плотности паров фторида от давления и температуры, а также информацию о том, что один моль паров фторида занимает объем 1.662 л (1662 мл), выведем формулу расчёта молярной массы и вычислим её:

$$M = \frac{\rho \times V}{\nu}$$
$$= \frac{\left(4.29 \cdot 10^{-2} \times \frac{101.3 \times 5}{(273.15 + 75)} + 1.23 \cdot 10^4 \times \frac{101.3 \times 5}{(273.15 + 75)^3}\right) \text{ кг/л} \times 1.662 \text{ л}}{1 \text{ моль}}$$
$$= 0.349 \frac{\text{кг}}{\text{моль}} = 349 \text{ г/моль}$$

3 б за расчет молярной массы фторида

Атомная масса элемента, образующего фторид, рассчитывается исходя из его формулы UF_6

$$Ar = Mr - 6 \times Ar(F) = 349 - 6 \times 19 = 235 \text{ а. е. м.}$$

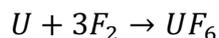
1 б за расчет атомной массы элемента

В Таблице Менделеева нет элемента с атомным весом 235, однако, самый ближайший к этому значению элемент – это уран, U. Известно, что у урана три природных изотопа, один из которых имеет атомный вес 235 – ^{235}U . Таким образом, справедливым кажется предположение, что искомый фторид – $^{235}\text{UF}_6$.

0.5 б за предположение об изотопе, 0.25 б за правильный выбор изотопа, 0.25 б за формулу фторида, итого, в сумме 1 б (итого 7 баллов)

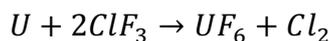
2. Предположите с помощью какой химической реакции можно получить этот фторид.

Интуиция подсказывает вариант реакции элементарного урана с молекулярным фтором:



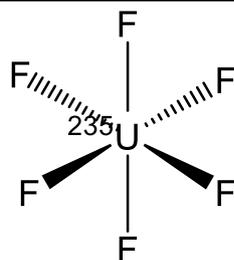
(1 балл за корректную химическую реакцию с расставленными коэффициентами. 0.25 б за реакцию без коэффициентов). Примечание: принимаются и другие химические реакции, которые соответствуют стандартным свойствам химических соединений.

Справка: в промышленности этот фторид получается с помощью примечательной реакции с участием интергалогенидов:



3. Изобразите структурную формулу фторида и предположите, где он может использоваться.

Структурная формула фторида:



0.25 б, если структурная формула фторида нарисована без установления верной брутто-формулы, 1 б, если структурная формула фторида нарисована верно с учетом указания изотопа урана – 1б максимум

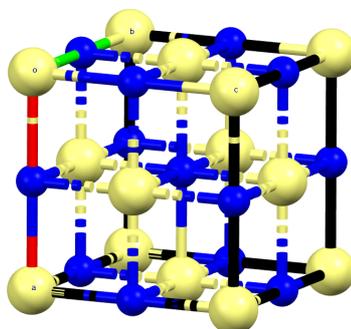
Фторид урана-235 используется в ядерной промышленности. На основе различных свойств газообразных фторидов урана-235 и урана-238 основано отделение более значимого изотопа (235) на центрифугах.

0.5 б за упоминание ядерной (атомной) промышленности или ядерных (атомных) технологий, ещё 0.5 б за упоминание разделения изотопов на центрифугах при помощи фторидов – 1б максимум (итого 2 балла).

Задача №2. Кристаллические структуры (Курамшин Б.)

2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	Всего	Вес (%)
4	3	6	4	6	3	4	30	15

Один из распространенных структурных типов бинарных веществ атомного состава 1:1 – структурный тип NaCl. На рисунке ниже представлена элементарная ячейка данного структурного типа. *Элементарная ячейка* – фрагмент пространства, параллельным переносом которого по трем направлениям получается кристаллическая решетка вещества. Помните, что традиционно атомы изображают на некотором расстоянии друг от друга, хотя в действительности кристалл упаковывается так, что каждый атом касается нескольких соседних (число шаров, которых касается данный шар, называется его координационным числом).



1. Ячейку обычно описывают параметром ячейки (в данном случае – ребро куба, a), и числом формульных единиц вещества в одной ячейке (Z).

Областной этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект решений теоретического тура. 10 класс.

Определите, сколько формульных единиц NaCl содержится в одной элементарной ячейке, и покажите, как связан параметр ячейки a с радиусами катиона (r_+) и аниона (r_-).

Атомов натрия – 8 в вершинах (по $1/8$, поскольку каждый атом делится восемью элементарными ячейками), 6 в гранях (по $1/2$, поскольку каждый атом делится гранью пополам), итого 4 атома.

Атомов хлора – 12 в ребрах (по $1/4$, поскольку атом на ребре делится между 4 элементарными ячейками), 1 в центре, итого 4 атома (как и должно быть в соответствии с формулой NaCl).

Значит, в ячейке всего 4 формульных единицы NaCl, $Z = 4$.

верное Z – 2 балла

(неверное Z , но верный подсчет атомов Na или Cl – 1 балл)

На ребре кубика укладывается полный диаметр атома хлора и, с концов ребра, два радиуса атома натрия. Значит, $a = 2r_- + 2r_+$.

верное выражение или эквивалентное ему

– 2 балла

2. Рассчитайте параметр ячейки NaCl, если плотность кристаллического NaCl равна 2.165 г/см^3 .

Если параметр ячейки равен a , то объём 1 кубика равен a^3 . Поскольку в каждом кубике всего Z формульных единиц NaCl, то объём $a^3 N_A$ соответствует Z моль NaCl, то есть ZM грамм NaCl. То есть:

$$\rho = \frac{ZM}{N_A a^3} \Rightarrow a = \sqrt[3]{\frac{ZM}{N_A \rho}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot (35.45 + 22.99)}{6.02 \cdot 10^{23} \cdot 2.165}} = 5.64 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 5.64 \text{ \AA}$$

3 балла

3. Радиус бромид-иона равен 1.82 \AA . Рассчитайте радиус хлорид-иона и иона натрия, если плотность бромида натрия равна 3.226 г/см^3 .

Из плотности NaBr можно аналогично рассчитать параметр ячейки:

$$a = \sqrt[3]{\frac{ZM}{N_A \rho}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot (79.9 + 22.99)}{6.02 \cdot 10^{23} \cdot 3.226}} = 5.96 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 5.96 \text{ \AA}$$

балла

2

$5.96 = 2r(\text{Na}^+) + 2 \cdot 1.82$, значит $r(\text{Na}^+) = 1.16 \text{ \AA}$. 2 балла

Из параметра ячейки NaCl: $5.64 = 2 \cdot 1.16 + 2r(\text{Cl}^-)$, значит $r(\text{Cl}^-) = 1.66 \text{ \AA}$. 2 балла

Много совершенно непохожих друг на друга веществ часто имеют один тип кристаллической решетки. Так, например, вещества **A** и **B**, не имеющие друг с другом общих элементов, кристаллизуются в структурном типе NaCl, но имеют другой параметр ячейки. В таблице ниже представлены параметры ячейки и плотность веществ **A** и **B**.

	A	B
$a, \text{ \AA}$	4.960	4.244
$\rho, \text{ г/см}^3$	13.61	5.38

4. Рассчитайте молярные массы веществ **A** и **B**.

Используем ту же формулу, но теперь – для вычисления молярной массы.

$$\rho = \frac{ZM}{N_A a^3} \Rightarrow M_A = \frac{1}{Z} \rho_A N_A a_A^3 = \frac{1}{4} \cdot 13.61 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot (4.96 \cdot 10^{-8})^3 = 249.9 \text{ г/моль}$$

$$M_B = \frac{1}{Z} \rho_B N_A a_B^3 = \frac{1}{4} \cdot 5.38 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot (4.244 \cdot 10^{-8})^3 = 61.9 \text{ г/моль}$$

по 2 балла

A можно получить нагреванием металла в атмосфере метана. **B** – взаимодействием другого металла с одним из основных компонентов воздуха.

5. Определите формулы веществ **A** и **B** и запишите уравнения реакций их получения.

Нагреванием в метане теоретически можно получить карбид либо гидрид. Для гидрида молярная масса слишком велика. Если это карбид с формулой ЭС, то на элемент приходится $249.9 - 12 = 237.9 \text{ г/моль}$ – это уран, **A = UC**.

Основные компоненты воздуха – азот и кислород. Значит, **B** – либо MO, либо MN. Если это MO, то на металл приходится $61.9 - 16 = 45.9 \text{ г/моль}$ – не соответствует ни одному элементу. Если это MN, то на M приходится $61.9 - 14 = 47.9 \text{ г/моль}$ – это титан, **B = TiN**.

Уравнения реакций:



Формулы – по 2 балла

Уравнения реакций – по 1 баллу

Вещество **A** также можно получить взаимодействием с углем бинарного вещества **B**, кристаллизующегося в структурном типе флюорита (фторида кальция). Побочным продуктом при этом является только газ легче воздуха.

6. Определите вещество **B** и запишите уравнение описанной реакции.

В структурном типе флюорита кристаллизуются вещества с соотношением атомов 1:2. То обстоятельство, что с углем это вещество дает газ легче воздуха говорит в пользу оксида, **B = UO₂**.



Формула вещества – 2 балла

уравнение реакции – 1 балл

Вещество **B** имеет красивый золотой блеск и высокую прочность, что позволяет использовать его в тонких ювелирных покрытиях и для покрытия режущих поверхностей. Один из способов – окисление поверхности металла, входящего в состав **B**.

7. Какова толщина покрытия из вещества **B** на поверхности этого металла, если толщина слоя металла, подвергшегося окислению, равна 3 мкм? Плотность металла равна 4.506 г/см³. Считайте, что площадь поверхности при окислении не изменяется.

Слой площадью 1 м² из титана имеет объём $Sh = 1 \cdot 3 \cdot 10^{-6} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$, то есть массу $V\rho = 3 \cdot 10^{-6} \cdot 10^6 \cdot 4.506 = 13.518 \text{ г}$, то есть количество $n = m/M = 13.518/47.87 = 0.2824$ моль титана.

Такое количество титана превратится в 0,2824 моль TiN, то есть $m(\text{TiN}) = nM = 17.47 \text{ г}$,

$$V = m/\rho = 17.47/5.38 = 3.247 \text{ см}^3 = Sh$$

$$h = 3.247 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / 1 \text{ м}^2 = 3.247 \cdot 10^{-6} \text{ м} \approx \mathbf{3.25 \text{ мкм}}.$$

Верный расчет – 4 балла

Задача №3. Термодинамика (Черданцев В.)

3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	Всего	Вес (%)
4	1	4	5	2	3	4	23	15

Реакция получения циклогексана путем гидрирования бензола на никелевом катализаторе является одним из важнейших процессов химической промышленности, а на ее долю приходится 11.4% мирового использования бензола. Реакция проходит в газовой фазе, поэтому одним из первых этапов данного гидрирования является перевод бензола из жидкой в газовую фазу.

Справочные данные:

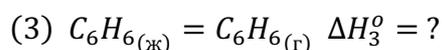
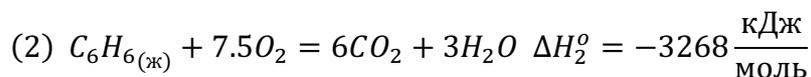
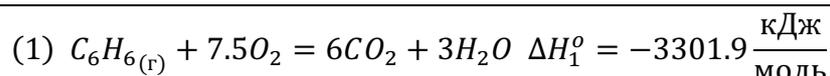
	$C_6H_{6(g)}$	$C_6H_{12(g)}$	$H_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	82.98	-123.22	0
$S^\circ, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	269.4	298.4	130.7

Изменение энтальпии сгорания: $\Delta_c H^\circ (C_6H_{6(g)}) = -3301.9 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, $\Delta_c H^\circ (C_6H_{6(ж)}) = -3268 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$

Необходимые формулы: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K$

$$\Delta U = w + q$$

1. Рассчитайте изменение энтальпии и внутренней энергии, работу и теплоту (кДж/моль) процесса испарения бензола при температуре 25°C и постоянном давлении 1 атм.



$$(3) = (2) - (1) \Rightarrow \Delta H_3^\circ = \Delta H_2^\circ - \Delta H_1^\circ = 33.9 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad (1 \text{ балл})$$

Поскольку испарение проходит при постоянном давлении, то изменение энтальпии равно теплоте, подведенной к системе:

$$\Delta H = q = 33.9 \text{ кДж/моль} \quad (1 \text{ балл})$$

Чтобы рассчитать работу процесса испарения, необходимо знать изменение объема бензола. Поскольку объем жидкой фазы гораздо меньше объема газообразной фазы, им можно пренебречь (все расчеты на 1 моль бензола):

Областной этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект решений теоретического тура. 10 класс.

$$\Delta V \approx V_{\Gamma} = \frac{RT}{p}$$

$$w = -p\Delta V = -RT = -2.48 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \text{ (1 балл)}$$

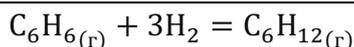
$$\Delta U = w + q = 31.42 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \text{ (1 балл)}$$

2. Не проводя расчетов, определите знак (положительный/отрицательный) $\Delta_{\Gamma}S^{\circ}$ реакции гидрирования бензола. Объясните свой выбор.

Изменение энтропии данной реакции будет отрицательным, поскольку количество газообразных молекул в реагентах больше, чем в продуктах (система становится “более упорядоченной”)

1 балл за правильный ответ с пояснением (0 баллов без пояснения)

3. Вычислите изменение энтальпии, энтропии, энергии Гиббса, а также значение константы равновесия реакции гидрирования бензола при 265°C.



$$\Delta_{\Gamma}H^{\circ} = \Delta_{\text{f}}H^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_{12(\text{r})}) - \Delta_{\text{f}}H^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_{6(\text{r})}) - 3 \cdot \Delta_{\text{f}}H^{\circ}(\text{H}_2) = -206.2 \text{ кДж/моль (1 балл)}$$

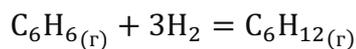
$$\Delta_{\Gamma}S^{\circ} = S^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_{12(\text{r})}) - S^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_{6(\text{r})}) - 3 \cdot S^{\circ}(\text{H}_2) = -363.1 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}} \text{ (1 балл)}$$

$$\Delta_{\Gamma}G = \Delta_{\Gamma}H - T \cdot \Delta_{\Gamma}S = -206.2 - (265 + 273) \cdot \left(-\frac{363.1}{1000}\right) = -10.85 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \text{ (1 балл)}$$

$$K = e^{-\frac{\Delta_{\Gamma}G}{RT}} = 11.31 \text{ (1 балл)}$$

4. При какой температуре выход реакции составит 70%? Примите, что реагенты поступают в реактор в соотношении $n(\text{C}_6\text{H}_6):n(\text{H}_2) = 1:10$, а общее давление в реакторе равно 5 бар на протяжении всей реакции. При расчетах учитывайте, что $\Delta_{\Gamma}H^{\circ}$ и $\Delta_{\Gamma}S^{\circ}$ не зависят от температуры.

Областной этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект решений теоретического тура. 10 класс.



	$\text{C}_6\text{H}_{6(g)}$	H_2	$\text{C}_6\text{H}_{12(g)}$
До реакции	1	10	0
После установления равновесия	$1 - x$	$10 - 3x$	x

$$n_0 = (1 - x) + (10 - 3x) + x = 11 - 3x$$

Поскольку выход реакции составляет 70%, то $x = 0.7$, тогда мольные доли газов равны:

$$x(\text{C}_6\text{H}_6) = \frac{n(\text{C}_6\text{H}_6)}{n_0} = \frac{1 - x}{11 - 3x} = 0.0337$$

$$x(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)}{n_0} = \frac{10 - 3x}{11 - 3x} = 0.888$$

$$x(\text{C}_6\text{H}_{12}) = \frac{n(\text{C}_6\text{H}_{12})}{n_0} = \frac{x}{11 - 3x} = 0.0787$$

$$K = \frac{p(\text{C}_6\text{H}_{12})}{p(\text{C}_6\text{H}_6) \cdot p^3(\text{H}_2)} = \frac{x(\text{C}_6\text{H}_{12}) \cdot p_0}{x(\text{C}_6\text{H}_6) \cdot p_0 \cdot (x(\text{H}_2) \cdot p_0)^3} = \frac{x(\text{C}_6\text{H}_{12})}{x(\text{C}_6\text{H}_6) \cdot x^3(\text{H}_2) \cdot p_0^3} =$$

$$= \frac{0.0787}{0.0337 \cdot 0.888^3 \cdot 5^3} = 0.0267 \text{ (3 балла)}$$

$$\Delta H - T\Delta S = -RT \ln K \Rightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S - R \ln K} = \frac{-206200}{-363.1 - 8.314 \cdot \ln 0.0267} = 619.3 \text{ K}$$

$$T = 619.3 \text{ K} = 346.2^\circ\text{C} \text{ (2 балла)}$$

5. Как изменится (увеличиться/уменьшится/останется прежним) выход реакции гидрирования бензола, если ее проводить при:
- давлении 1 бар, а не 5 бар?
 - температуре 340°C , а не 265°C ?

Объясните свой ответ.

$$a) K = \frac{x(C_6H_{12})}{x(C_6H_{12}) \cdot x^3(H_2) \cdot p_0^3}$$

При уменьшении давления с 5 до 1 бара константа равновесия увеличивается, а значит выход реакции увеличится (принцип Ле Шателье)

1 балл за правильный ответ с пояснением (0 баллов без пояснения)

- b) Реакция является экзотермической, следовательно при увеличении температуры равновесие будет смещено в сторону образования реагентов, и выход реакции уменьшится (принцип Ле Шателье).

1 балл за правильный ответ с пояснением (0 баллов без пояснения)

Водород в промышленности (например, для реакций гидрирования) иногда получают методом разложения метана до простых веществ. Константа равновесия данного процесса равна $1.3 \cdot 10^{-9}$ при 298K и 2.075 при 1000K.

6. Рассчитайте значение энтальпии образования газообразного метана, приняв, что $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ не зависят от температуры.



Поскольку энтальпия образования простых веществ равно 0, то изменение энтальпии данной реакции будет равно:

$$\Delta_r H^\circ = -\Delta_f H^\circ (CH_{4(g)})$$

Таким образом, чтобы найти значение энтальпии образования газообразного метана, необходимо вычислить значение изменения энтальпии вышеуказанной реакции. Это можно сделать двумя способами. **(1 балл за данную логику)**

Первый способ:

Вспользуемся уравнением изобары Вант-Гоффа

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta_r H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \Delta_r H^\circ = \frac{R \cdot \ln \frac{K_1}{K_2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = 74.8 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Второй способ:

Вспользуемся равенством $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K$ и запишем его для двух температур

$$\begin{cases} \Delta H - 298\Delta S = -8.314 \cdot 298 \cdot \ln 1.3 \cdot 10^{-9} \\ \Delta H - 1000\Delta S = -8.314 \cdot 1000 \cdot \ln 2.075 \end{cases}$$

Решив данную систему уравнений, получим $\Delta_r H^\circ = 74.8 \text{ кДж/моль}$

Таким образом, $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4(\text{г})) = -\Delta_r H^\circ = -74.8 \text{ кДж/моль}$ (2 балла)

7. Вычислите выход реакции получения водорода из метана при температуре 1000К и давлении 0.01 бар.



Активность твёрдых соединений равна 1, поэтому для расчета константы нам понадобятся только парциальные давления метана и водорода:

	$\text{CH}_4(\text{г})$	H_2
До реакции	1	0
После установления равновесия	$1 - x$	$2x$

$$n_0 = 1 - x + 2x = 1 + x$$

$$x(\text{CH}_4) = \frac{1 - x}{1 + x}$$

$$x(\text{H}_2) = \frac{2x}{1 + x}$$

$$K = \frac{p^2(\text{H}_2)}{p(\text{CH}_4)} = \frac{p_0^2 \cdot x^2(\text{H}_2)}{p_0 \cdot x(\text{CH}_4)} = \frac{\left(\frac{2x}{1+x}\right)^2 \cdot p_0}{\frac{1-x}{1+x}} = \frac{4x^2}{1-x^2} \cdot 0.01 = 2.075 \text{ (2.5 балла за уравнение)}$$

Решая данное уравнение, получаем $x = 0.99$

Таким образом, выход реакции составляет 99% (1.5 балла)

Задача №4. Конформации органических молекул (Моргунов А.)

4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	Всего	Вес (%)
2	4	2	2	4	14	13

Одним из важнейших фундаментальных понятий органической химии является связь структур и свойств молекул. Однако, важно помнить, что в органической химии важны не только качественные характеристики связей (например, то, что в молекуле этана каждый атом углерода связан с другим атомом углерода и тремя атомами водорода), но и количественные. Сегодня мы рассмотрим конформации ациклических углеводородов.

Конформация молекулы – пространственное расположение атомов, обусловленное поворотом вокруг одной или нескольких одинарных молекул. Например, в молекуле этана возможно *непрерывное* вращение вокруг связи углерод-углерод.

1. Сколько конформеров может быть у этана?

Поскольку вращение вокруг связи углерод-углерод непрерывное, мы имеем дело с непрерывным распределением двухгранных углов. Иными словами, этан имеет **бесконечное** число конформеров (2 балла).

Два особенных конформера этана: заторможенный (на англ. *staggered*) и заслоненный (на англ. *eclipsed*).

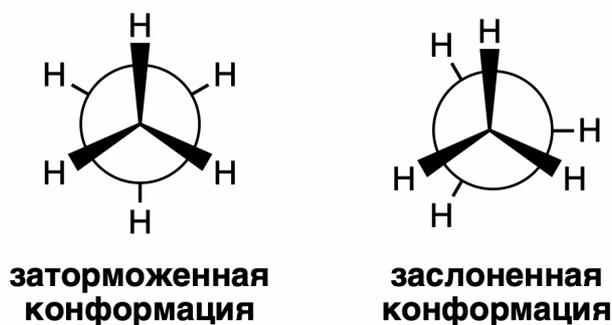


Рис 1. Проекция Ньюмана для связи C-C в этане

Экспериментально установлено, что заторможенная конформация стабильнее на 12 кДж моль^{-1} .

2. Определите какая доля (в %, с 4 значащими цифрами) этана будет находиться в заторможенной конформации при 25°C .

Заметим, что процесс перехода от заслоненной (СЛ) к заторможенной (ТР) конформации можно смоделировать обычной обратимой реакцией. Тогда:



$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{ТР}]}{[\text{СЛ}]} = \frac{\chi(\text{ТР})}{\chi(\text{СЛ})}$$

Где χ – мольная доля.

$$\text{При этом, } K_{\text{равн}} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G}{RT}\right)$$

Тогда:

$$\frac{\chi(\text{ТР})}{\chi(\text{СЛ})} = \exp\left(\frac{-12000 \text{ Дж/моль}}{8.314 \text{ ДжК/моль} \cdot 298.15 \text{ К}}\right) = 0.007899$$

Учитывая то, что

$$\chi(\text{ТР}) + \chi(\text{СЛ}) = 1$$

$$\chi(\text{ТР}) = 0.9922$$

$$\chi(\text{СЛ}) = 0.0078$$

Или 99.22% этана будет находиться в заторможенной конформации.

1 балл за использование идеи о равновесии / расчет через константу равновесия

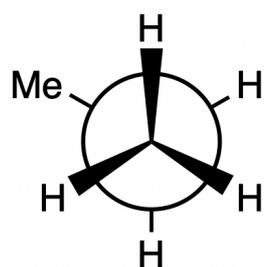
1 балл за использование формулы $\Delta_r G = -RT \ln K$

2 балла за финальный ответ с 4 значащими цифрами. 0.5 балла если ответ 99%, 99.2% или 100%.

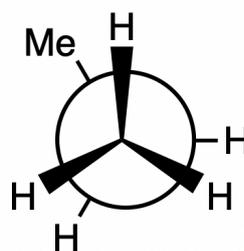
Всего 4 балла.

Для этой задачи будем считать, что заслоненный конформер дестабилизирован по отношению к заторможенному конформеру за счет некоего напряжения между двумя соседними атомами водорода. Таким образом, мы можем посчитать, что энергия дестабилизации двух атомов водорода (*примем*, что эта энергия не зависит от соединения) в заслоненной конформации равна 4 кДж/моль.

3. Нарисуйте заслоненный и заторможенный конформер пропана.



заторможенная
конформация



заслоненная
конформация

По 1 баллу за каждый конформер, всего два балла

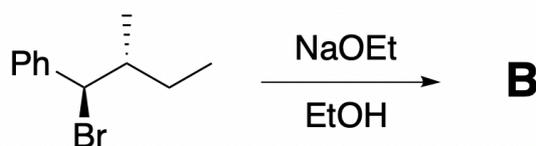
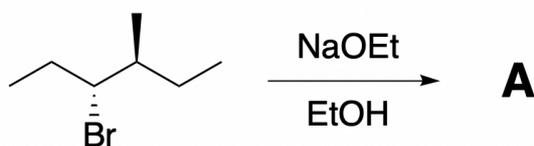
Известно, что заторможенный конформер пропана на 14 кДж/моль стабильнее заслоненного конформера.

4. Посчитайте энергию дестабилизации атома водорода и метильной группы в заслоненной конформации пропана.

В заслоненной конформации у нас три дестабилизирующих взаимодействия: Н-Н, Н-Н и Н-СН₃. Учитывая то, что энергия дестабилизации Н-Н равна 4 кДж/моль, энергия дестабилизации Н-СН₃ равна: 14-4-4=6 кДж/моль

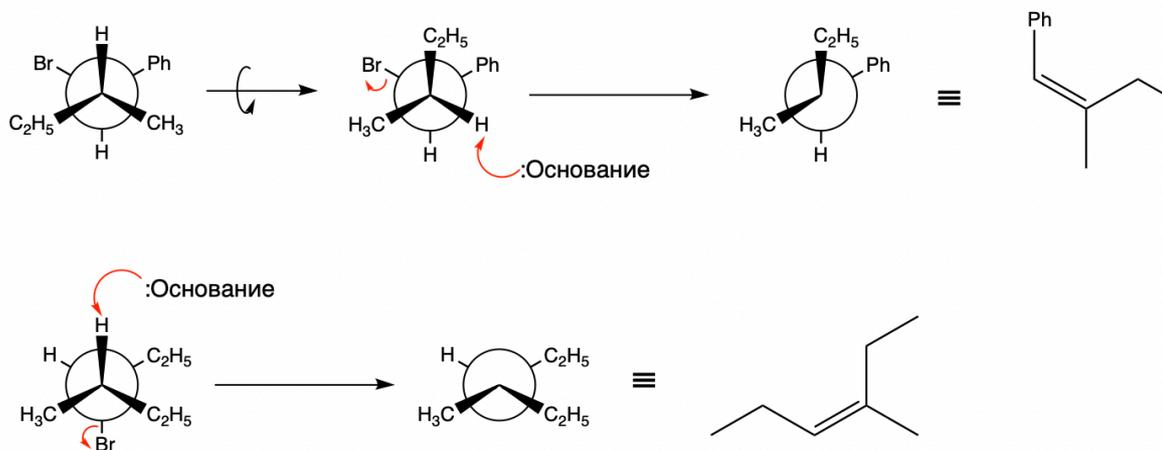
1 балл за правильное рассуждение, 1 балл за верный ответ.

Изучение конформеров молекулы важно при предсказании продуктов той или иной реакции. Например, реакции E2 протекают по анти-перипланарному механизму, иными словами, атом водорода и уходящая группа находятся в «анти» положении (угол между ними равен 180°).



5. Нарисуйте структуры А и В.

Суть задачи – перерисовать реагенты в проекции Ньюмана по связи C(Br)-C(H) в анти-конформации.



За каждый продукт по 2 балла, всего 4 балла. 0 баллов если указаны транс-изомеры продуктов.

Примечание: анализ конформаций реагентов позволяет нам предсказать получение не интуитивного продукта, а именно цис-изомера, тогда как наша химическая интуиция может подсказывать образование транс-изомера, как термодинамически более стабильного (за счет меньшего стерического напряжения).

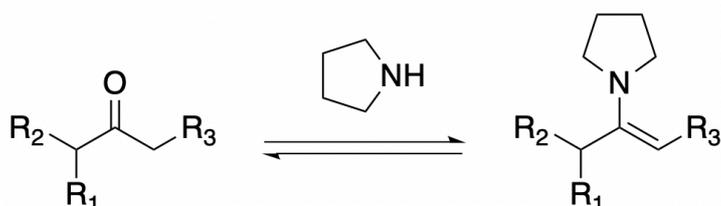
Историческая справка: Причина большей стабильности заторможенного конформера долгое время была поводом для дискуссий. Первое (и наиболее известное) объяснение – т.н. стерическое напряжение (с англ. *steric hindrance*) между двумя атомами водорода в заслоненной конформации. Предполагается, что природа стерического напряжения заключается в Кулоновском отталкивании электронных облаков двух атомов. Второе объяснение появилось с развитием квантовой химии: предполагалось, что гиперконъюгация в заторможенном конформере (между двумя коллинеарными связями C-H) способствует его большей стабильности. Совместная работа китайских и американских ученых, опубликованная в 2004 году (DOI: 10.1002/ange.200352931), показала, что вклад гиперконъюгации равен примерно 4 кДж/моль, т.е. гиперконъюгация объясняет треть большей стабильности заторможенного конформера, а остальные 67% объясняются стерическим напряжением.

Задача №5. Синтез йомогина (Моргунов А.)

Всего	Вес (%)
9	15

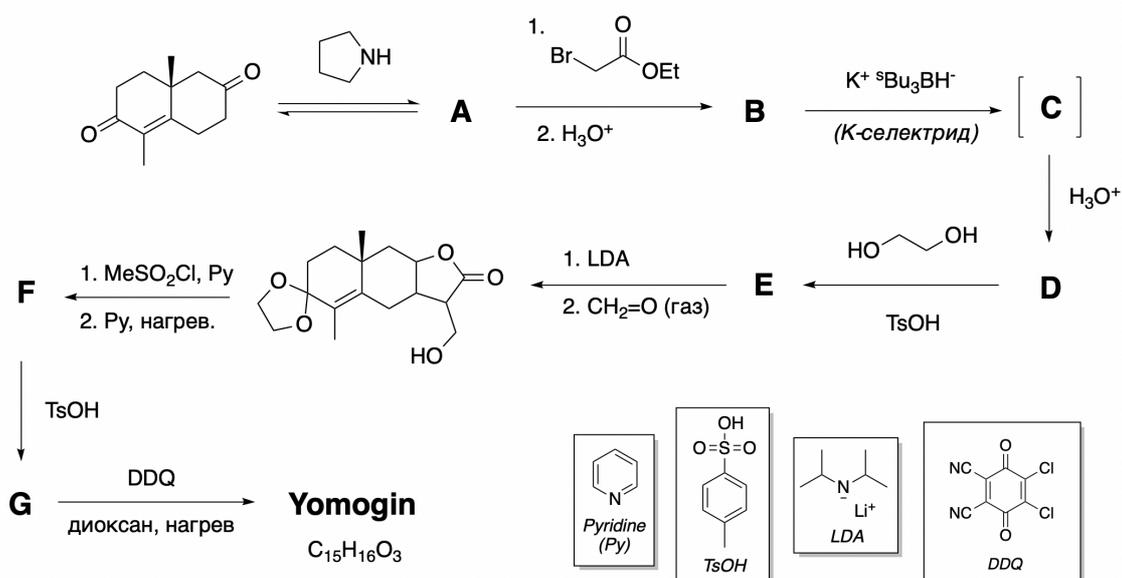
В активированных макрофагах (белых кровяных клетках, участниках иммунной системы) активен фермент синтазы монооксида азота (i-NOS), который, в некоторых случаях производит чрезмерно большое количество монооксида азота, что может

приводить к нарушению гомеостаза и, в случае септического шока, к летальному исходу. Производное сесквитерпена, лактон **йомогин** (yomogin) способен ингибировать i-NOS и тем самым является кандидатом для борьбы с эндотоксемией и воспалениями, связанными с чрезмерным выделением NO. **Йомогин** – это алкалоид, получаемый из медицинского растения *Artemisia princeps*. Лабораторный синтез **йомогина** начинается с образования енамина **A**. Образование енаминов – обратимый процесс, в ходе которого образуется енамин с наименее замещенной двойной связью.



Общая схема образования енаминов.

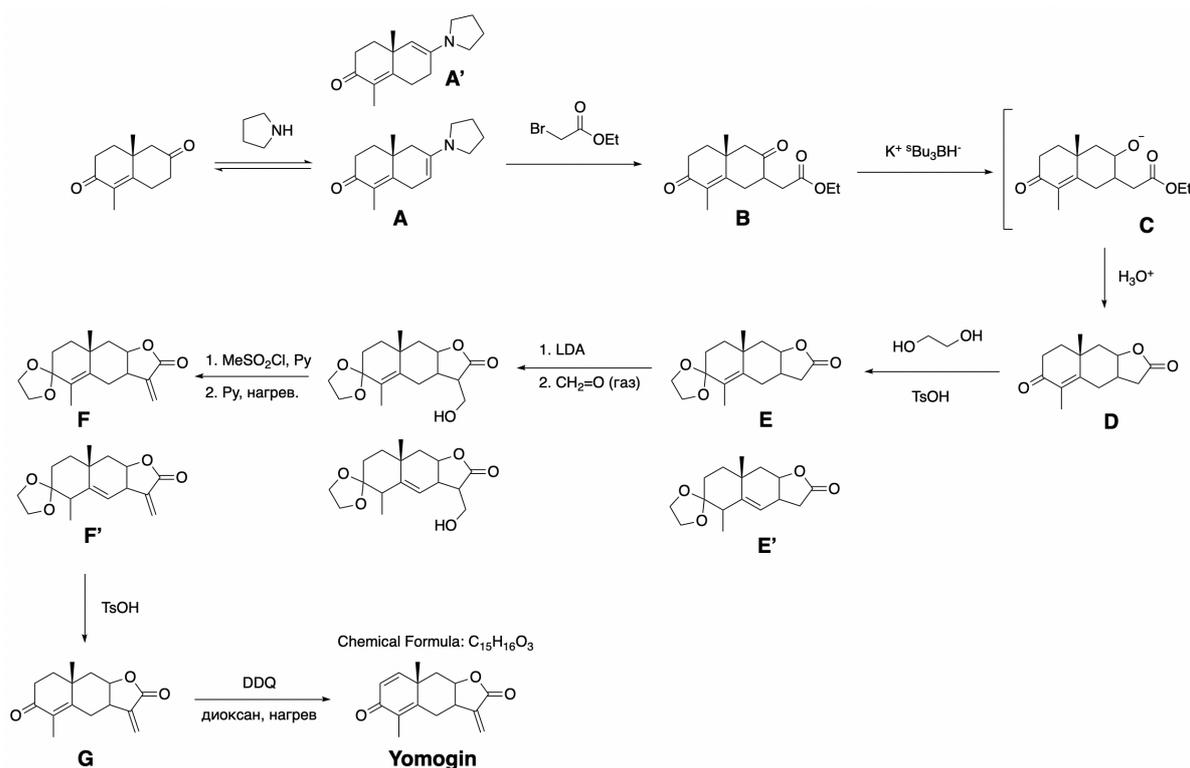
Синтез **йомогина** представлен ниже:



Известно, что К-селектрид – источник гидрид-аниона (такой как $LiAlH_4$), который в силу крупных втор-бутильных групп в данном синтезе восстанавливает несопряженные карбонильные группы в степени окисления +2. **C** – продукт восстановления **B**, который даже в отсутствии кислоты способен превращаться в **D**. LDA – сильное ненуклеофильное основание. Py – пиридин. DDQ – дихлородицианохинон – это мягкий окислитель. Известно, что в структуре йомогина есть фрагмент, напоминающий хиноновую структуру. TsOH – толуолсульфоновая кислота.

1. Расшифруйте синтез йомогина и нарисуйте структуры **A-G** и **йомогина**.

Исходя из структуры промежуточного соединения, мы понимаем, что енамин образуется с участием несопряженного кетона. Более того, скорее всего, сложноэфирная группа в промежуточном соединении появляется на стадии $A \rightarrow B$. Из этого можно однозначно определить структуру **A**. Образование **B** – обычное нуклеофильное замещение, сопровождаемое гидролизом иминового катиона. Карбонильные группы в степени окисления +2 – это кетоны. При образовании **F**, слабая уходящая группа OH превращается в более хорошую OMs . Вторая стадия при образовании **F** – обычная реакция E1cB . Образование **G** – гидролиз ацетальной защитной группы. В итоге:



За структуры **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G** по 1 баллу. За структуру йомогина 2 балла. Всего 9 баллов.

Если вместо **A** нарисована структура **A'** – 0.5 баллов.

Если вместо **E** и **F** нарисованы **E'** и **F'** – полный 1 балл за каждую структуру. На самом деле, соединения **E** и **F** представляют из себя смеси 1:1 структур **E** и **E'** и **F** и **F'**. Двойная связь мигрирует в соседнее кольцо для дополнительной стабилизации за счет гиперконъюгации между заполненной сигма-орбиталью C-H и разрыхляющими сигма орбиталями C-O . Таким образом, ученики, нарисовавшие структуры **E'** и **F'** заслуживают устную похвалу.

**Областной этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект решений теоретического тура. 10 класс.**