



**Комплект задач**  
**VII онлайн олимпиады Pagodane**  
**I тур**  
11-12 классы  
1 августа 2020

## Регламент олимпиады

На выполнение олимпиады Вам дается 3 часа. Начало олимпиады: 9:00 по времени Алматы, конец олимпиады – 12:00. По завершении ваши решения необходимо отправить с помощью платформы Gradescope.com. (Инструкции по отправке см. ниже)

### Инструкция по выполнению и оформлению:

Выполнять задания Вы можете в любом порядке, при этом **необходимо**

- Оформлять каждую задачу на отдельном листе
- Вверху листа писать номер задачи, но при этом **запрещается** писать ваше имя, фамилию, инициалы или какие-либо другие личные идентификаторы
- Если решение задачи требует больше одного листа, то в конце страницы следует написать (Продолжение задачи номер \_\_\_ на следующей странице). При этом вверху следующей страницы необходимо пометить, что это является продолжением определенной задачи
- **Рекомендуется** придерживаться понятного и разборчивого почерка, избегать грязи и зачеркиваний

### Инструкции по отправке решений:

Необходимо завершить выполнение заданий не позднее 12:00 по времени Алматы. По окончании работы, вам необходимо объединить сканы ваших решений в один pdf-файл. Отметим, что в Google Play и AppStore есть множество приложений (PDF scanner, scanner app, scanbot и другие), предназначенных для этих целей. PDF-файл необходимо загрузить на сайт Gradescope.com. Код курса: **937EGZ**.

### Памятка участнику:

- Из канцелярских принадлежностей **разрешаются**: карандаши, ручки, ластик, линейка.
- **Разрешается** пользоваться калькулятором (простым, инженерным, графическим), периодической таблицей (на пятой странице) и таблицей растворимости.
- Ответы **следует** округлять до четырех значащих цифр.

- **Строго запрещается** пользоваться помощью посторонних людей и дополнительной литературой, включая интернет-источники и учебные пособия.
- Попытки списывания и нарушения академической честности будут наказаны **баном** на Padodane сроком на год.

Результаты будут оглашены до 10 августа 2020 года.

При наличии вопросов по проведению олимпиады следует также писать на почту [chemistry@bcedu.kz](mailto:chemistry@bcedu.kz) или в официальные аккаунты соц. сетей BEYOND CURRICULUM

### ***Организаторы, составители задач и жюри олимпиады:***

- Моргунов Антон, студент MIT
- Черданцев Владислав, студент MIT, школа-лицей №8 г. Павлодар'20
- Молдагулов Галымжан, студент KAIST, БИЛ Актау'18
- Тайшыбай Айдын, студент NU, НИШ ХБН Петропавловск'19
- Мураткызы Аруна, студент CityU, НИШ ХБН Караганды'19
- Нурпейсов Олжас, студент KAIST, БИЛ Караганды'19
- Копенов Нурлыхан, студент KAIST, БИЛ Усть-Каменогорск'19
- Турсын Нуржан, студент PTE, БИЛ Павлодар'19

**Желаем успехов!**

Данный комплект состоит из 4 задач:

Задача 1. Окислительно-восстановительные реакции.....	6
Задача 2. Синтез Bakkenolide-A.....	7
Задача 3. Восстановительное аминирование в природе.....	8
Задача 4. Химическое равновесие .....	10

Номер задачи	Максимальный балл за задачу	Вес задачи
1	5	15
2	12	27
3	21	30
4	13	28

### Что означает эта таблица?

Исходя из этой таблицы, Вы можете видеть, что каждая задача имеет свой удельный вес. То есть, один балл одной задачи не эквивалентен одному баллу другой задачи. Внутри каждой задачи подсчитывается ваш балл, согласно разбалловке составителя, затем по пропорции находится ваш окончательный балл за задачу.

Удельный вес каждой задачи согласован каждым членом жюри.

# Периодическая таблица

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

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



## Задача 1. Окислительно-восстановительные реакции

---

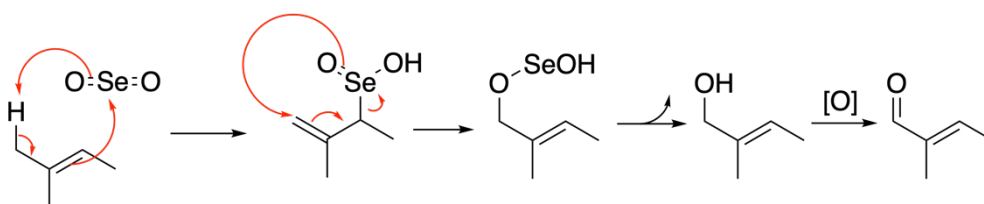
Допишите и уравняйте следующие реакции:

1.  $\dots \text{Si}_2\text{H}_6 + \dots \text{NaOH}_{(\text{конц.})} =$
2.  $\dots \text{NO} + \dots \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} + \dots \text{CrO}_3 =$
3.  $\dots \text{K}_2\text{O}_2 + \dots \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб.})} + \dots \text{KMnO}_4 =$
4.  $\dots \text{SF}_6 + \dots \text{HI}_{(\text{r})} =$
5.  $\dots \text{ClO}_2 + \dots \text{HI}_{(\text{конц.})} =$

[5 баллов, по 1 баллу за каждое уравнение]

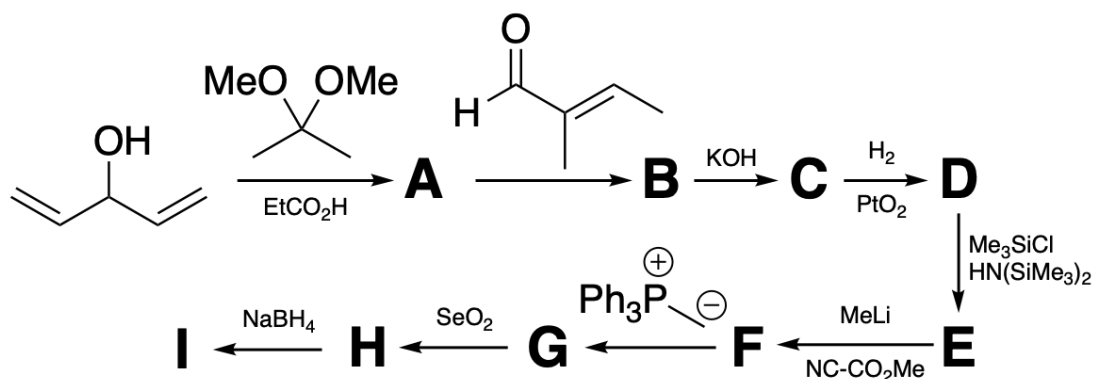
## Задача 2. Синтез Bakkenolide-A

Известная реакция с  $\text{SeO}_2$  является аллильным окислением:

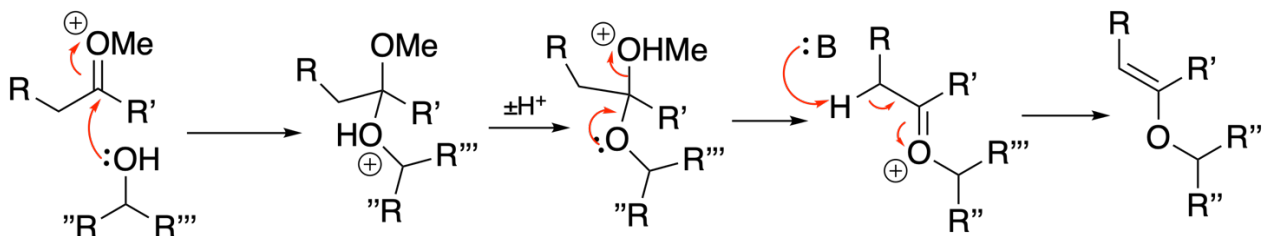


1. Напишите продукт окисления транс-3,4-диметилгекс-2-ена в реакции с  $\text{SeO}_2$  (2 балла)

Стадия аллильного окисления также присутствует в синтезе Bakkenolide-A из пента-1,4-диен-3-ола. Фармакологическое действие Bakkenolide-A – ингибирование лейкемии.



2. Расшифруйте структуры **A-I** с указанием стереохимии, если известно, что первая реакция начинается со следующих превращений



После чего происходит сигматропная перегруппировка ведущая к образованию **A**.

Стадия превращения **A** в **B** – реакция циклоприсоединения.

Дополнительно известно, что в реакции превращения **D** в **E** образуется тетразамещенная двойная связь. (10 баллов)

[12 баллов]

### Задача 3. Восстановительное аминирование в природе

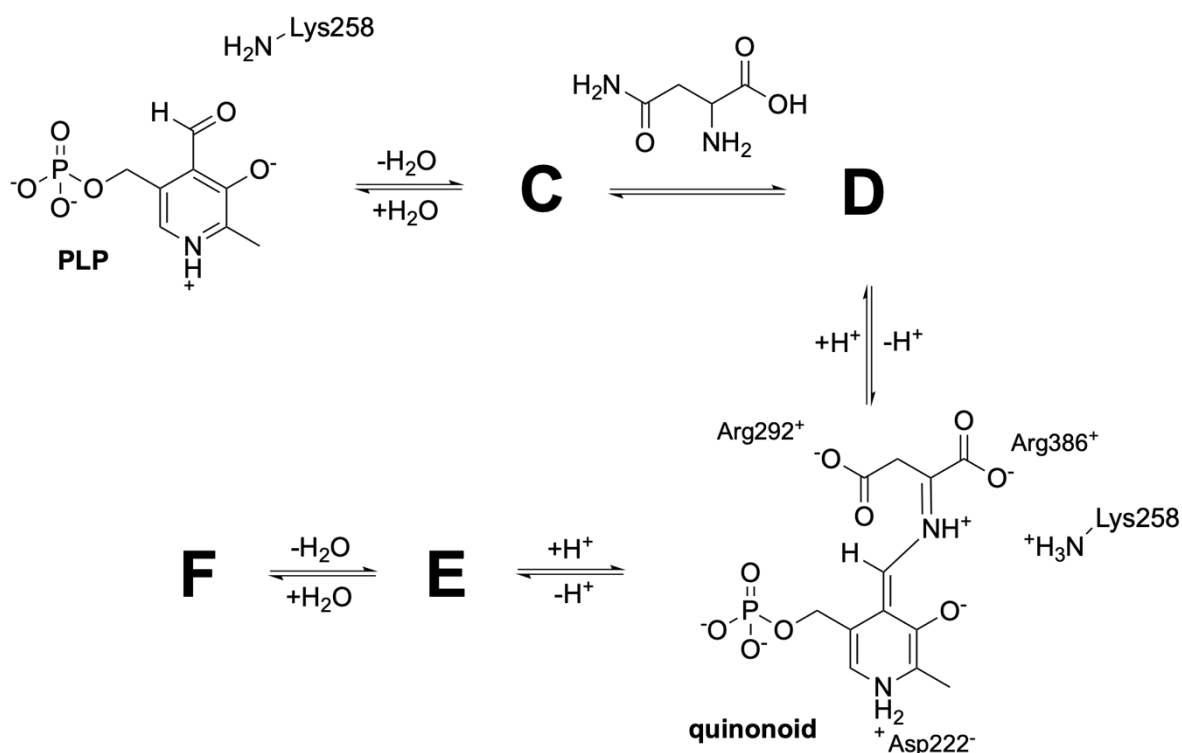
Одним из наиболее распространенных методов получения аминов в лаборатории является восстановительное аминирование, где имин, изначально полученный из карбонильного соединения, подвергается восстановлению до амина. Наиболее часто используемый реагент в данной реакции –  $\text{NaCNBH}_3$ . Один из лабораторных путей представлен на схеме ниже:



1. Укажите структурную часть молекулы  $\text{NaCNBH}_3$ , которая обуславливает ее нуклеофильные свойства. За счет чего данная молекула выступает в качестве нуклеофила? (3 балла)

*Подсказка: обратите внимание на электроотрицательность атома бора*

2. Укажите структуры соединений **A**, **B** (по 2 балла за каждую структуру)
3. Напишите механизм реакции превращения вещества **A** в **B**. (3 балла)



Реакции подобного рода в природе происходят посредством ферментов класса аминотрансфераз. Реагентом, связывающимся с активным центром фермента, является молекула пиридоксаль фосфата (PLP), производного пиридина. В качестве конкретного примера разберем механизм ферментативного катализа аспаратаминотрансферазы, активный центр которого представлен  $^{258}\text{Lys-NH}_2$ . Перенос аминогруппы будет осуществляться с молекулы аспарагина.

- Соединение **C** – фермент-PLP комплекс, внутренний альдимин, содержащий ион иминия.



- Соединение **D** – Asp-PLP комплекс, внешний альдимин, содержащий ион иминия
- Превращение вещества **C** в вещество **D** происходит с высвобождением фермента, а также протекает по типу нуклеофильного замещения.
- Вещество **E** – кетимин, содержащий пиридиновое кольцо. Произошло изменение типа гибридизации одного атома углерода из  $sp^2$  в  $sp^3$ .

4. Определите вещества **C-F** (по 2 балла за каждую структуру)

5. Укажите механизм образования **D** из **C** (3 балла)

**[21 балл]**

## Задача 4. Химическое равновесие

*«Некоторые обретают равновесие,  
лишь когда перевешивает их чаша весов...»  
Ежи Лец*

Свободную энергию Гиббса реакции  $\text{PCl}_5(\text{г}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$  можно выразить с помощью константы равновесия реакции  $K$  следующим образом:

$$\Delta G = -RT \ln K$$

а) Исходя из предположения, что энтальпия и энтропия реакции не зависят от температуры системы, выведите уравнение изобары Вант-Гоффа связывающее значения двух констант равновесия  $K_1$  и  $K_2$  с соответствующими им температурами  $T_1$  и  $T_2$ . (2 балла)

б) При  $300^\circ\text{C}$  константа равновесия  $K_1 = 11.5$ . Рассчитайте значение константы равновесия  $K_2$  при температуре в  $400^\circ\text{C}$ . Стандартные энтальпии образования  $\Delta H_f^0(\text{PCl}_3(\text{г}))$  и  $\Delta H_f^0(\text{PCl}_5(\text{г}))$  при  $25^\circ\text{C}$  равны  $-287.0$  кДж/моль и  $-374.9$  кДж/моль соответственно. (1 балл)

в) Используя стандартную энтальпию образования атомарного хлора  $\text{Cl}(\text{г})$   $\Delta H_f^0[\text{Cl}(\text{г})] = 122 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ , рассчитайте значение стандартной энтальпии связи  $\text{Cl}-\text{Cl}$ . (1 балл)

г) Рассчитайте стандартную энтальпию связи  $\text{P}-\text{Cl}$ . (3 балла)

е) Образец твердого пентахлорида фосфора взвесили и поместили в стеклянный автоклав, оснащенный манометром, объёмом в 100.0 мл. Содержимое автоклава нагрели до  $300^\circ\text{C}$ , при этом манометр показал, что давление внутри достигло 0.895 атм. Исходя из предположения, что единственными компонентами образовавшейся внутри газовой смеси являются  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PCl}_3$  и  $\text{Cl}_2$ , рассчитайте парциальное давление каждого из этих веществ после установления равновесия. Также рассчитайте массу исходного образца пентахлорида фосфора. Примите, что все газы являются идеальными. (6 баллов)

**[13 баллов]**