

53 Международная олимпиада школьников по химии



Тренировочная олимпиада

Теоретический тур

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

22 ноября 2020 г.

Задача 1. Шпинель (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	Всего
Очки	1	2	2	2	1.5	1.5	10

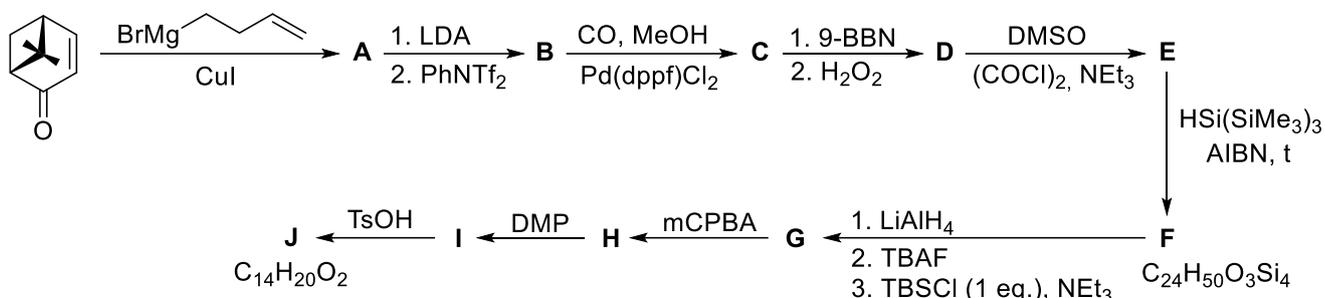
Для получения фазы со структурой шпинели смешали нитраты металлов X и Y в соотношении 1 : 2 и прокалили. Нитрат металла X при действии аммиака образует белый аморфный осадок гидроксида, растворимый в избытке реагента. Нитрат металла Y образует кристаллогидрат аметистового цвета, который при растворении в воде буреет, образуя желтоватый раствор, становящийся бесцветным лишь при сильном подкислении азотной кислотой.

1. Запишите формулу шпинели.
2. Рассмотрите строение гексаакваионов X и Y с позиций ТКП.
3. Рассчитайте ЭСКП для двух аквакомплексов.
4. В структуре шпинели две трети катионов находится в октаэдрическом окружении, а одна треть – в тетраэдрическом. Предскажите координационное число каждого катиона в полученной шпинели, основываясь на ТКП.
5. Приведите структурные формулы трех различных катионов, образующихся при гидролизе гексаакваиона X.
6. Предложите способ получения безводного нитрата металла X исходя из металла. Запишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

Задача 2. Полный синтез (10 баллов)

Вопрос	1	Всего:
Очки	10	10

Ниже представлен фрагмент полного синтеза некоторого терпеноида:



Определите неизвестные вещества **A–J**, если дополнительно известно, что:

- бициклическое вещество **F** не содержит мостиковых атомов углерода;
- стереоселективность превращения **G**→**H** определяется водородным связыванием;
- в ¹H ЯМР спектре вещества **J** присутствует синглет при 6.7 м.д.

При изображении структурных формул указывайте конфигурацию стереоцентров с помощью клиновидных проекций.

Принятые сокращения:

- LDA – диизопропиламид лития
- Tf – трифторметансульфонил
- dppf – 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен
- 9-BBN – 9-борабицикло[3.3.1]нонан
- DMSO – диметилсульфоксид
- AIBN – 2,2'-азобис(изобутиронитрил)
- TBAF – фторид тетрабутиламмония
- TBS – трет-бутилдиметилсилил
- mCPBA – мета-хлорпербензойная кислота
- DMP – периодинан Десса-Мартина
- Ts – пара-толуолсульфонил

Бланк ответов:
Структурные формулы (с указанием стереохимии)

A	B
C	D
E	F
*G	H
I	J

Задача 3. Стереоселективность нуклеофильного присоединения (10 баллов)

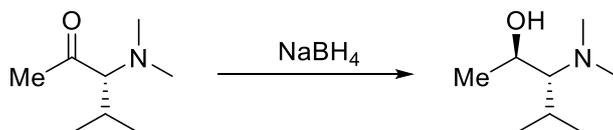
Вопрос	1	1	Всего:
Очки	8	2	10

Стереоселективность нуклеофильного присоединения по карбонильной группе имеет большое значение в синтезе сложных органических молекул.

1. Укажите основные продукты приведенных ниже реакций. Для каждого продукта укажите, образуется он в виде единственного изомера или рацемата. Для рацематов достаточно указать структуру одного энантиомера.

	Реакция	Основной продукт	Рацемат или один изомер?
A)			
Б)			
В)			
Г)			

2. Объясните стереоселективность следующей реакции:



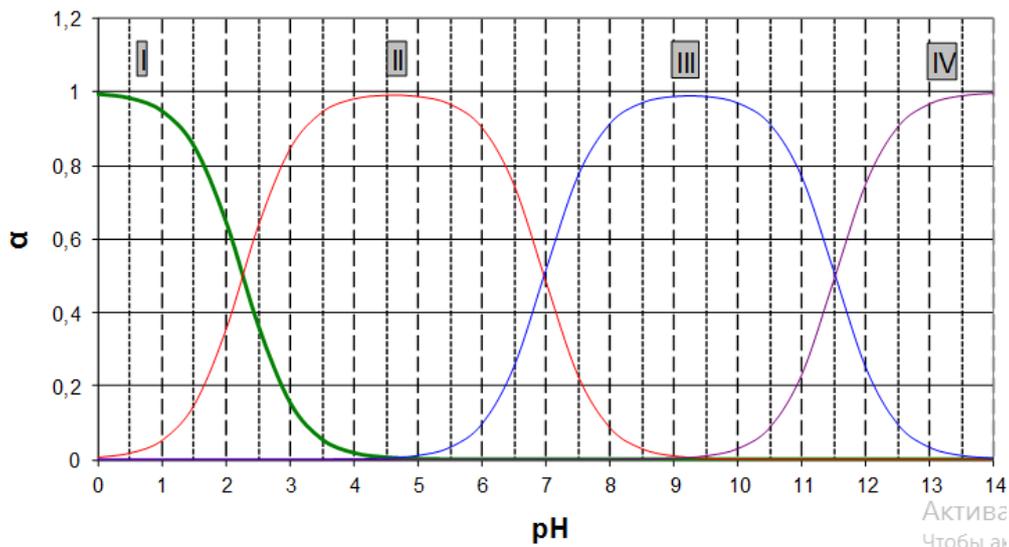
Изобразите с помощью проекции Ньюмена реагирующую конформацию и направление атаки нуклеофила.

Задача 4. Равновесия в растворах мышьяковой кислоты (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Всего:
Очки	2	3	4	2	6	1	4	2	2	2	28

На графике представлена распределительная диаграмма (график зависимости доли As-содержащих частиц в растворе от pH раствора) для мышьяковой кислоты.

Распределительная диаграмма H_3AsO_4



1. Определите, каким As-содержащим частицам соответствуют графики I, II, III, IV.

I	II	III	IV

2. По графику оцените все константы диссоциации мышьяковой кислоты.

3. Запишите точное математическое уравнение (через константы и $[H^+]$) для кривой I (зеленая). Как можно упростить это уравнение при $pH=2$?



4. При каком pH концентрация ионов гидроарсената превышает концентрацию ионов дигидроарсената в 2020 раз?



5. Рассчитайте pH водных растворов гидроарсената натрия с концентрациями 0.2020 M и 10^{-6} M .



8. Предполагается существование метамышьяковой кислоты HAsO_3 . Сравните $\text{p}K_1(\text{H}_3\text{AsO}_4)$ и $\text{p}K_1(\text{HAsO}_3)$, оценив численно их разность.

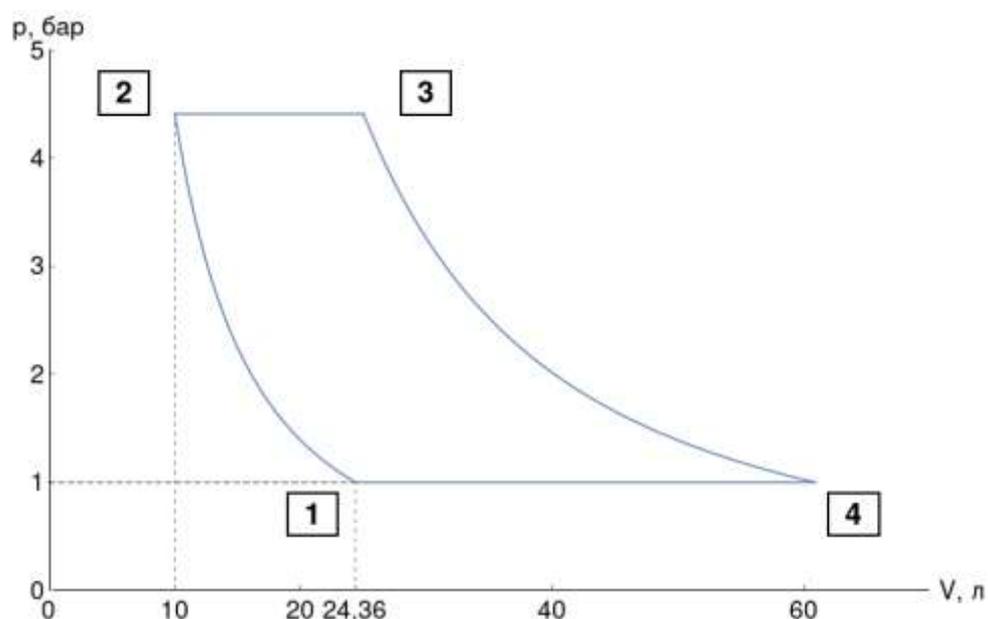
9. Возьмем в качестве растворителя жидкий аммиак. Какие частицы являются кислотой и основанием в этом веществе?

10. Как поменяется кислотная сила H_3AsO_4 в аммиаке по сравнению с водой? Объясните.

Задача 5. Цикл Брайтона (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	Всего:
Очки	1	2	4	1	2	10

На рисунке приведен цикл Брайтона для 1 моля гелия. Переходы $1 \rightarrow 2$ и $3 \rightarrow 4$ адиабатические, $2 \rightarrow 3$ и $4 \rightarrow 1$ изобарные. Все процессы осуществляются обратимо.



1. Выберите направление обхода цикла (по часовой стрелке или против), в котором цикл функционирует как тепловая машина (производит работу).

2. Изобразите (качественно) цикл в координатах $T - S$.

3. КПД цикла Брайтона $\eta = 1 - (p_1/p_2)^x$. Определите x , если p_1 — давление газа в точке 1, p_2 — давление газа в точке 2.

Подсказка: используйте уравнение адиабаты в форме $f(p, T) = \text{const}$

4. Рассчитайте КПД цикла, изображенного на рисунке выше.

5. Аналогичный цикл запустили в противоположном направлении так, чтобы он функционировал в качестве холодильника. Определите коэффициент производительности такого холодильника.

Необходимые формулы:

Уравнение адиабаты $pV^\gamma = \text{const}$, $\gamma = C_p/C_v$;

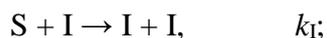
КПД тепловой машины $\eta = W/Q_h$, W — произведенная работа, Q_h — теплота, забираемая от горячего резервуара;

Коэффициент производительности холодильника Q_c/W , W — затраченная работа, Q_c — теплота, забираемая от холодного резервуара.

Задача 6. Кинетика инфицирования (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Всего
Очки	2	3	3	6	2	2	2	20

Многие биологические и биохимические процессы включают автокаталитическую стадию. В частности, простейшая модель распространения инфекционной болезни включает в себя автокаталитическую стадию. В этой модели есть стадия заражения:



где S – здоровое население, I – инфицированные. Далее инфицированные или выздоравливают и приобретают иммунитет (R), или погибают (D):



1. Запишите систему дифференциальных уравнений, соответствующих предложенной схеме, в качестве переменных используйте долю здорового населения S , долю заражённых I , долю обладающих иммунитетом R и долю случаев с летальным исходом D .

2. Как повлияют на предложенную схему (изменятся ли и как константы скорости, появятся новые уравнения реакций) следующие события?

а) Введены карантинные меры.
б) Начато производство препарата, показавшего высокую противои инфекционную активность.
в) Начата массовая вакцинация населения.

3. Выразите скорость изменения доли инфицированного населения dI/dt через I и константы скорости. Считайте, что на начальных стадиях R и D намного меньше, чем S и I .

Решением дифференциального уравнения из предыдущего пункта является функция вида:

$$\ln \frac{I}{1-I} = at + C.$$

В таблице приведены данные о количестве зараженных на один миллион человек:

N	0.76	1.52	2.46	4.04	6.74	10.29	16.03	24.68
t , сут	0	2	4	6	8	10	12	14

4. Определите параметры a и C .

5. Через сколько дней в рамках данной модели произойдёт удвоение числа больных по сравнению с четырнадцатым днём?

6. Через сколько дней в рамках данной модели будет заражён каждый тысячный человек?

Недостатком предложенной модели является то, что в рамках этой модели возможна только одна «волна» эпидемии. Вторая и прочие «волны» возникают, если использовать константы скорости, зависящие от времени. Например, если $k_I = k/t^h$ возможно наличие двух «волн».

7. Объясните качественно, почему при таком описании возникает вторая «волна».

Задача 7. Метки в первичном метаболизме (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Всего
Очки	3	1	2	1	2	2	3	4	2	20

Для установления последовательности стадий метаболических путей и прояснения механизма протекающих реакций исследователи широко используют меченые соединения. В данной задаче Вам предлагается проанализировать результаты таких исследований, относящихся к первичному метаболизму.

В процесс гликолиза вовлекли D-глюкозу, полностью меченную по третьему атому углерода. Гликолиз проводили в анаэробных условиях культурой, осуществляющей спиртовое брожение.

1. Изобразите продукт, в котором будет обнаружена метка. Если применимо, укажите положение метки.

2. Какова доля меченого продукта?

В другом эксперименте исследовали цикл трикарбоновых кислот, для чего в него ввели ацетил-СоА, меченный по углероду карбоксильной группы. Исходя из структуры цитрата, образующегося при взаимодействии ацетил-СоА с оксалоацетатом, исследователи предполагали обнаружить смесь молекул 2-кето-глутарата, меченных по 1 и 5 атомам углерода. Однако было установлено, что 2-кето-глутарат содержит метку только в 5-ом положении.

3. Объясните причину, приводящую к неожиданному результату. *Напоминание:* все стадии цикла катализируются ферментами.

Фторацетат натрия применяется как средство борьбы с грызунами и является чрезвычайно опасным ядом. Попадание в организм даже малых количеств данного соединения может привести к летальному исходу. Проникнув в клетки, фторацетат-анион превращается во фторацетил-СоА и в таком виде попадает в цикл трикарбоновых кислот, что приводит к накоплению в клетках изо-цитрата и понижению концентрации прочих интермедиатов цикла.

4. Укажите стадию, на которой «застопоривается» цикл.

5. Сколько полных оборотов цикла успеет пройти до его остановки после вступления в цикл молекулы фторацетил-СоА?

6. Изобразите конечный продукт превращения фторацетил-СоА в цикле. Подпишите 1-ый атом углерода.

7. Какое соединение, присутствующее в ряде фруктов, следует ввести в организм, после попадания в него фторацетил-аниона, чтобы «перезапустить» цикл трикарбоновых кислот? Объясните механизм его действия.

Глюконеогенез, катализируемый срезами печени крысы, осуществляется в атмосфере $^{14}\text{CO}_2$. Процесс глюконеогенеза начинается с пирувата, а первый обходной путь включает следующие стадии:

- А) перенос пирувата из цитозоля в митохондриальный матрикс;
- А) карбоксилирование пирувата с образованием оксалоацетата;
- Б) восстановление оксалоацетата до малата;
- Г) перенос малата из митохондриального матрикса в цитозоль;
- Д) окисление малата до оксалоацетата;
- Е) декарбоксилирование оксалоацетата с образованием фосфоенолпирувата, после чего на пути к глюкозе задействованы те же интермедиаты, что и в гликолизе.

Было установлено, что при декарбоксилировании оксалоацетата молекулу «покидает» тот атом углерода, который был введен в пируват на стадии карбоксилирования, однако в синтезируемой глюкозе обнаруживается некоторое количество метки.

8. Укажите, благодаря сопряжению глюконеогенеза с каким процессом в глюкозе обнаруживается метка. Объясните механизм миграции метки.

9. В каком(их) положении(ях) глюкозы будет обнаружена метка?

Задача 8. Простые вопросы про полимеры (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	Сумма
Очки	2	2	2	2	2	10

В образце полиэтилена массой 28.0 г содержится $3.01 \cdot 10^{20}$ метильных групп.

1. Рассчитайте среднечисловую степень полимеризации и молекулярную массу полиэтилена. Если это невозможно, попытайтесь дать оценку (больше или меньше некоторого значения) и объясните, каких данных не хватает для точного расчета.

Образец сополимера акрилонитрила, бутадиена и стирола содержит 85.48% углерода (по массе), 7.92% водорода и азот.

2. Рассчитайте мольную и массовую долю каждого из мономеров в полимере.

3. Запишите все уравнения реакций роста полимерной цепи (радикальная полимеризация), в результате которых образуются диады акрилонитрил-стирол. В уравнениях приведите структуру мономерного звена, включающего активный центр (радикал роста) и структуру мономерного звена, образовавшегося в результате присоединения; остальную часть макромолекулы можно обозначить R.

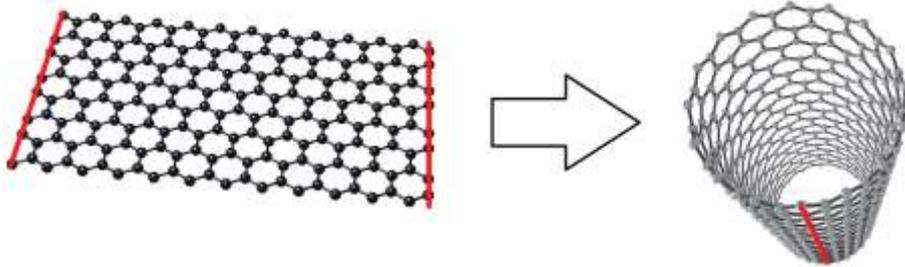
4. Какова мольная доля диад акрилонитрил-стирол в сополимере?

5. Сколько структурно различных диад (пар последовательных звеньев) может существовать в описанном сополимере? Оптические изомеры можно не учитывать.

Задача 9. Квантовая механика нанотрубки (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	Сумма
Очки	3	5	5	7	20

Прямоугольный лист графена с соотношением сторон 1:2 склеили с самим собой вдоль короткой стороны, получив цилиндрическую нанотрубку, как показано на схеме:



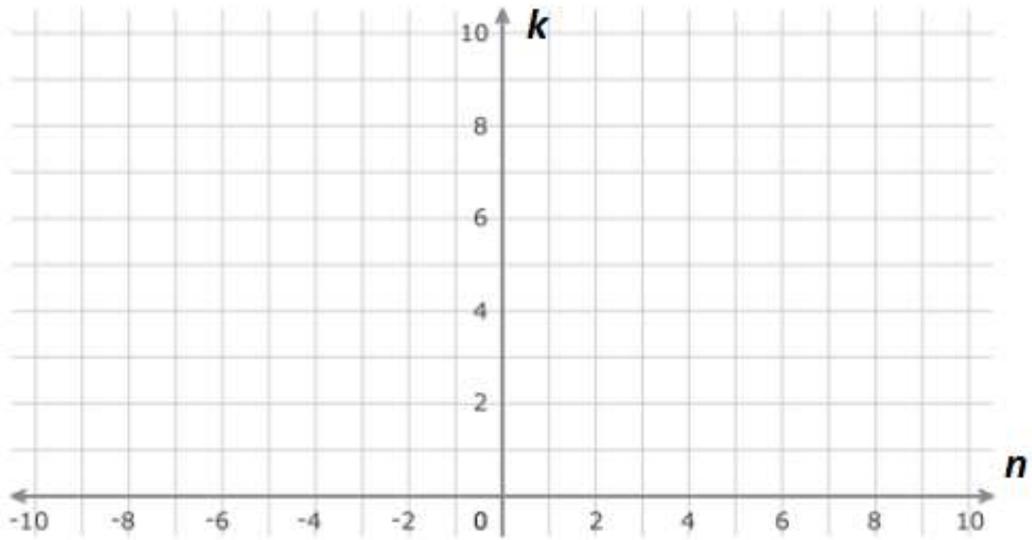
1. Оцените количество атомов углерода в нанотрубке, полученной из листа графена размером $15 \times 30 \text{ \AA}$. Длина связи C–C в листе графена равна 1.42 \AA .

В рамках модели «частица в ящике – частица на окружности», уровни энергии π -электронов в нанотрубке длиной L и радиусом R определяются выражением:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e R^2} n^2 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e L^2} k^2; \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots; \quad k = 1, 2, 3, \dots$$

где $\hbar = 1.055 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, $m_e = 9.109 \cdot 10^{-31}$ кг).

2. Считая, что каждый атом углерода предоставляет один π -электрон, точками отметьте на нижеприведенном графике квантовые числа занятых орбиталей в описанной выше нанотрубке. Если вы не смогли определить количество π -электронов в нанотрубке, считайте его равным 100.



3. Какова энергия высшего заполненного уровня в этой нанотрубке?

4. Оцените энергию высшего заполненного уровня в нанотрубке, полученной аналогичным образом из листа графена размерами 1x2 микрометра.

