

Олимпиада школ по химии
Зок. АТОП

ОРЧО участника: Пиримкулов Примкул Амиерович

Класс 11

Регион: Таджикистан

Школа № 504 лицей для одарённых
учеников Дш. Расуловского р.

Моб. тел. +992 928818019

Эл. почта: primkul.primkulov@yandex.com

заряда $\pm$ (протон)

186.

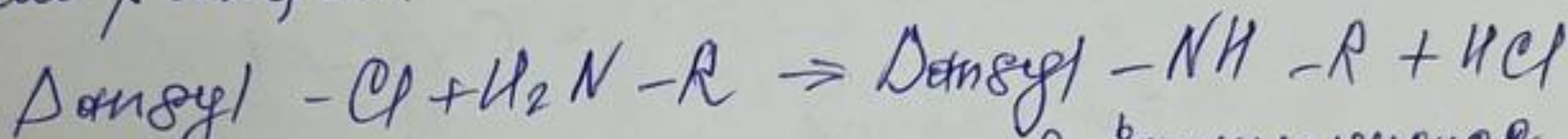
$$\alpha(\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{COOH}) \approx 2,2 \cdot 10^{-5}; \quad \alpha(\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-) \approx 0,997;$$
$$\alpha(\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COO}^-) \approx 0,0026$$

реширует: изотер-ион $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$

3) Погледу на сел рН и реак. с рачилхлоридом

1. рН контролируют, потому что степень протонирования аминогруппы некетер: для дериватизации нужна более нуклеофильная форма $-\text{NH}_2$ (слабощел. ср., рН $\approx 9,5$)

2. Схема реакции:



3. Образует ея функ. группа: Сульфамидная $-\text{SO}_2\text{-NH-}$

4) Концентрация и массовые доли (по В71ех)

1. Глутаминовая кислота:

$$806284 = 5664,2 \cdot C + 4415 \Rightarrow C \approx 99,25 \mu\text{g/ml}$$

$$\text{В } 500 \text{ мкл: } m \approx 99,25 \cdot 0,5 = 49,63 \mu\text{g}$$

2. Мушч:

$$320854 = 4728,2 \cdot C + 28105 \Rightarrow C \approx 61,70 \mu\text{g/ml}$$

$$\text{В } 500 \text{ мкл: } m \approx 61,70 \cdot 0,5 = 30,85 \mu\text{g}$$

3. Массовые доли в навеске $0,02002$ ($= 20000 \text{ мкг}$):

$$\omega(\text{Glu}) = \frac{49,63}{20000} \cdot 100\% \approx 0,248\%$$

$$\omega(\text{lys}) = \frac{30,85}{20000} \cdot 100\% \approx 0,154\%$$

Задача 1

1) Иммурическая и структурная формула аминокислоты

1. Массовая доля азота:

$$\omega(N) = 100 - (32,00 + 6,71 + 42,63) = 18,66\%$$

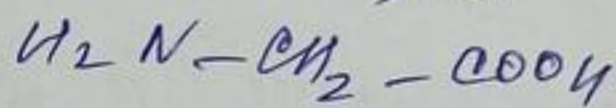
2. Отношение молей (на 100 г):

$$n(C) = \frac{32,00}{12,01} \approx 2,664; \quad n(H) = \frac{6,71}{1,008} \approx 6,657;$$

$$n(O) = \frac{42,63}{16} \approx 2,664; \quad n(N) = \frac{18,66}{14,01} \approx 1,332$$

Делим на 1,332 $\rightarrow C_2N_5NO_2$

3. Структурная формула: глицин



2) Ионные формы, константы диссоциации, pI

$$K_{a1} = 4,6 \cdot 10^{-3} \Rightarrow pK_{a1} \approx 2,34; \quad K_{a2} = 2,6 \cdot 10^{-10} \Rightarrow pK_{a2} \approx 9,59$$

1. Изотермическая точка:

$$pI = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \frac{2,34 + 9,59}{2} \approx 5,97$$

2. Делим формулы $(H_2A^+ \mid HA \mid A^-)$:

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^2}{D}, \quad \alpha_1 = \frac{K_{a1}[H^+]}{D}, \quad \alpha_2 = \frac{K_{a1}K_{a2}}{D}, \quad D =$$

$$= [H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}$$

$$pH = 2,0$$

$$\alpha(H_3N^+-CH_2-COOH) \approx 0,685; \quad \alpha(H_3N^+-CH_2-COO^-) \approx 0,315;$$

$$\alpha(H_2N-CH_2-COO^-) \approx 8 \cdot 10^{-9}$$

доминирует $H_3N^+-CH_2-COOH$

$$pH = 7,0$$

Задача №2

16 б.

1) Элементы A, B, C, D и вещество X

A = Ar все осадки с Cl^- , Br^- , I^-

B = C много аллотропов (элементарный, элементарный...)

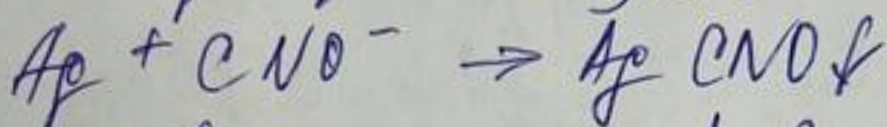
C = N встречается N_2 при сублимации

D = O простое вещество с резким запахом и голубым перламутровым состоянием (озон как аллотроп)

X = фульминат серебра, циклический гексамер:

(Ar CNO)₆.

Схема синтеза ~~(Ar CNO)₆~~ в кислой среде
Атомы со ацетальдегидом CH_3CHO :

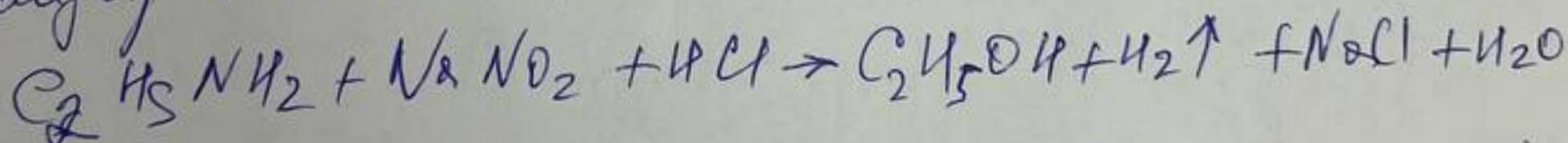


2) Галоген, аллотропия, сублимация:

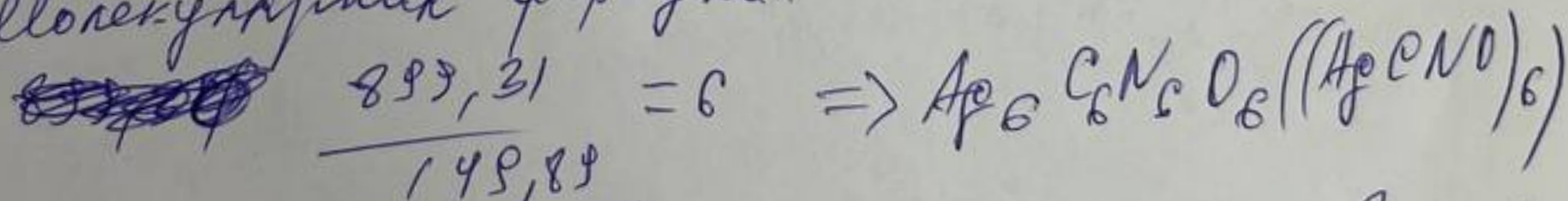
Галоген, не растворимый осадок с Ar^+ : F^- (ArF хлорид)
4 аллотропные мод. углерода: алмаз, графит, графен, фуллерены.

Пример группы элемента с аллотропией:
фосфор (бел./крас./черн.)

Сублимация Атомарная:



3) Формула X, строение и ~~физические~~ измерения C-N-O
Молекулярная формула:



строение: циклический гексамер с мост. связями

Цикл вер. связи атомов O, N, O

цианат: $O-C \equiv N$ (осн-)

изоцианат: $-N \equiv C=O$ (NCO-)

фульминат: $-C \equiv N-O$ (CNO-, ион серебр. атомов)

Задача 2 (продолж.)

4) Разложение, ΔG и K

Уравнение разлож. (для 1 моля $X = (\text{Fe(CNO)}_6)$):
 $(\text{Fe(CNO)}_6)_{(s)} \rightarrow \text{Fe}_{(s)} + 6\text{CO}_{(g)} + 3\text{N}_{2(g)}$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ} = -300 - 298,15 \cdot 0,250 =$$

$$= -374,5 \text{ кДж/моль}$$

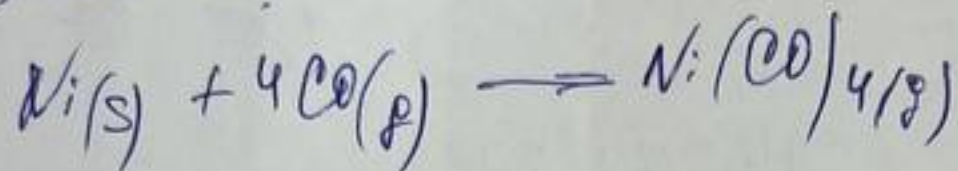
Вывод: $\Delta G < 0 \Rightarrow$ процесс самопроизвольный

$$\ln K = -\frac{\Delta G_{298}^{\circ}}{RT} \approx 151,1 \Rightarrow K \approx \text{~~10~~ } 4,1 \cdot 10^{65}$$

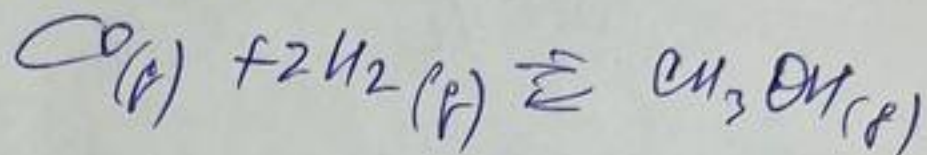
Задача N3

1) Определить X, Y, Z и уравнение обр. Z $Y = CO$ (сильный восстановитель, топливный газификатор) $X = CH_3OH$ (сырьё для $CH_3COOH, \dots$) $Z = Ni(CO)_4$ ($w(Ni) = 34,5\%$ и известно 18 г вещества)

уравнение:



Реакция синтеза метанола:



2) Термодинамика при 298 K

$$\Delta H_{298}^\circ = (-201,00) - (-110,53) = -90,47 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{298}^\circ = 239,76 - (197,55 + 2 \cdot 130,52) = -218,83 \text{ Дж/моль} \cdot K$$

$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ = -25,26 \text{ кДж/моль}$$

Так как $\Delta H < 0$, при повыш. темп. равновесие смещается влево.

3) ~~При~~ При 400 K (по теплоёмкости)

$$\Delta C_p = 44,13 - (29,14 + 2 \cdot 28,83) = -42,67 \text{ Дж/моль} \cdot K$$

$$\Delta H_{400}^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta C_p (400 - 298) = -94,82 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{400}^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \Delta C_p \ln \frac{400}{298} = -231,39 \text{ Дж/моль} \cdot K$$

$$\Delta G_{400}^\circ = \Delta H_{400}^\circ - 400 \Delta S_{400}^\circ = -2,27 \text{ кДж/моль}$$

Почему этот процесс невыгоден?

высокая T нужна для скорости/катализатора,
а равновесие влево обеспечивает высокие
давления (3 моль газа $\rightarrow$ 1 моль $\Delta \nu = -2$).

Задача 3 (продолжение)

4) Константы равновесия и состав смеси

$$\Delta G^\circ = RT \ln K$$

$$K_{298} \approx 2,7 \cdot 10^4$$

$$K_{400} \approx 1,98$$

Переход к константе при числ. веществ ν
(при $P \approx P^\circ = 1 \text{ атм}$):

$$K = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}}{n_{\text{CO}} n_{\text{H}_2}^2} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}} n_{\text{tot}}^2}{n_{\text{CO}} n_{\text{H}_2}^2}$$

$$K_n = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}}{n_{\text{CO}} n_{\text{H}_2}^2} = \frac{K}{n_{\text{tot}}^2}$$

Равновесный состав при 400K, если $n_0(\text{CO}) = 2$, $n_0(\text{H}_2) = 4$
число обр. CH_3OH x моль

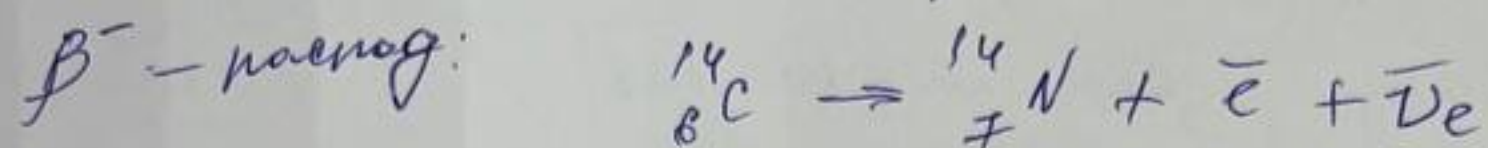
$$K_{400} = \frac{x(2-x)^2}{(2-x)^3} = 1,98 \Rightarrow x \approx 0,756$$

$$n(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,756$$

$$n(\text{CO}) = 1,244$$

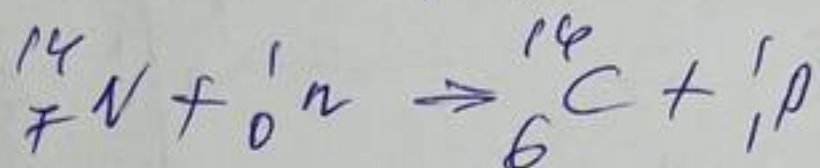
$$n(\text{H}_2) = 2,488 \text{ моль}$$

Задание №4

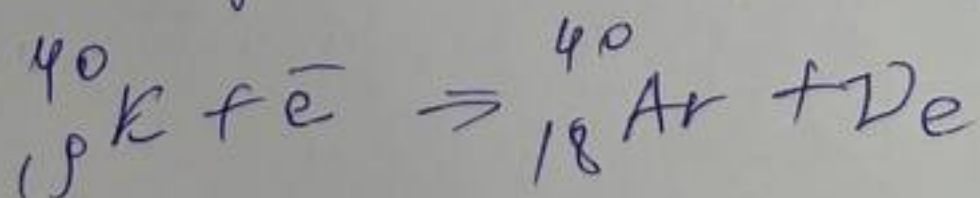
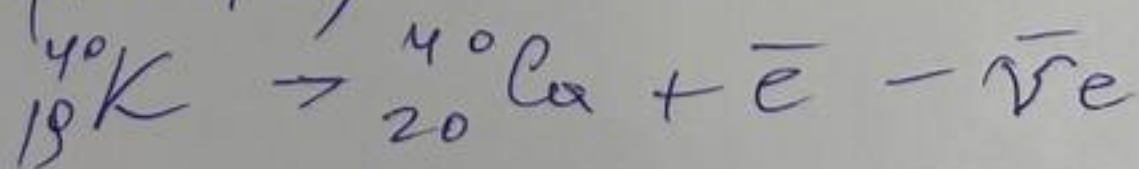
1) Бета-распад (^{14}C) β^- -распад:

Дано: $\frac{N}{N_0} = 12,5\% = 0,125 = \frac{1}{8} = \left(\frac{1}{2}\right)^3 \Rightarrow t = 3T_{1/2}$

$$t = 3 \cdot 5730 = \underline{17190 \text{ лет}}$$

2) Образование ^{14}C в атмосфереБета-распад - я частица: ~~нейтрон~~ нейтрон и3) Период ^{14}C не подходит для радиоуглерода

$$T_{1/2} (^{14}\text{C}) = 5730 \text{ лет}$$

через десятки тысяч лет ^{14}C почти полностью ~~исчезает~~ распадается. Возраст радиоуглерода $\sim 10^4$ лет $\Rightarrow$ ^{14}C не может измерять время.4) K-Ar датировка ($^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar}$)
Электрофильный распад (к аргону) β^- -распад (кальций)

Задача 4 (продолжение)

Дано: доля фанер $k_{Ar} = 0,88 \Rightarrow k_E = 0,88 k$

из равных берём отношение:

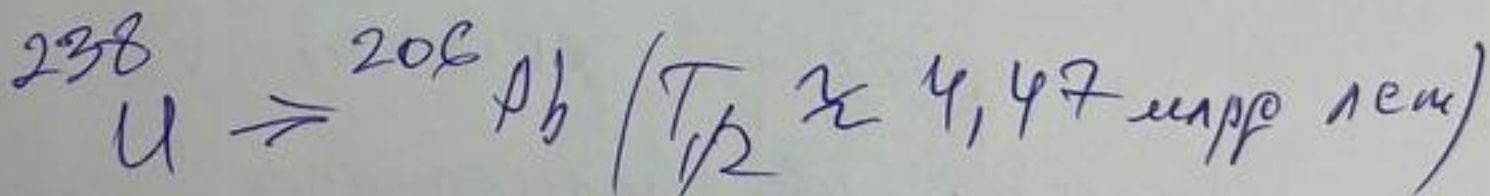
$$\frac{N_{Ar}}{N_K} = \frac{8,5}{88,5} = 0,0951$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \left(1 + \frac{k}{k_E} \frac{N_{Ar}}{N_K} \right), \quad k = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}, \quad T_{1/2} = 1,25 \cdot 10^9 \text{ лет}$$

$$t = \frac{1,25 \cdot 10^9}{\ln 2} \ln \left(1 + \frac{1}{0,88} \cdot 0,0951 \right) \approx 1,88 \cdot 10^8 \text{ лет}$$

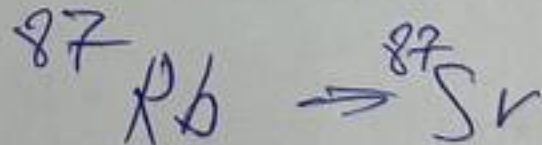
5) Период для метеоритов $\approx 4,5$ млрд лет

Проходит U-Pb:



тоже возможно

Pb-Sr:



Задание N 5

1) Схема синтеза 7 (вещества, материалы, растворители,
1 (курорин, $C_8H_8O_2$, $M=146$)
 Br_2 , 1,4-диоксан $\rightarrow$ 2 (субстратное
курорин, $C_8H_6Br_2O_2$, $M=306$

2 $\rightarrow$ 3

MeOK в MeOH $\Rightarrow$ 3 (бензофуран-2 карбоновая
HCl (pH $\approx$ 1) кислота, $C_8H_6O_3$, $M=162$

3 $\Rightarrow$ 4

$SOCl_2 \Rightarrow$ 4 (хлорид курора кислоты, подобно
HCl, SO_2)

4 $\Rightarrow$ 5

TFA, DCM $\Rightarrow$ 5 (1-(бензофуран-2-ил)курорин)
бензотриазин, $C_{13}H_{14}N_2O_2$, $M=230$

6 $\Rightarrow$ 7

6-хлоркурорин, TFA, DMSO $\Rightarrow$ 7 (курорин-2-ил)курорин
 $C_{18}H_{16}N_2O_2$, $M=318$

2) Зачем TFA в реак. 4-6

TFA = основатель (повышает выход)
повышает выход
побочный продукт: Et_3NHCl (хлорид триэтиламина)
связывает кислоту

3) Что такое среда - органическая среда в реакции
это продукт курорина с Br_2 при неметодической
окрашенной форма перед при соединении бром.

4) Зачем салвокислая среда для получения 3
после отщепления с MeOK образуется карбоновая соль

карбоновой кислоты (растворена). При кислом
pH $\approx$ 1 превращает её в свободную кислоту 3
которая плохо растворима и выпадает осадок.