

Senior League Tour 1

National Chemical Battles, Kazakhstan

Russian (русский)

Задание 1. Неизвестный Минерал (Коршыбек Диас)

(1) По второму пункту задачи можно понять, что элемент с валентностью I это металл, валентность I могуть иметь все щелочные металлы, а также золото, медь и серебро. По описанию $C - \mathsf{SO}_2$, и получается **A** и **B** сульфиды, **D** это оксид.

Получается минерал содержит два металла и серу. С помощью данных по параметрам решетки для минерала ${\bf X}$ можем найти ее молярную массу:

$$M_r = \frac{\rho \cdot N_A \cdot V}{z} = \frac{4.193 \cdot N_A \cdot (5.289 \cdot 10^{-8})^2 \cdot (10.423 \cdot 10^{-8})}{4} = 184 \frac{\Gamma}{\text{моль}}$$

C учетом молярной массы можно понять, что золото из вариантов отпадает, так как ее атомная масса больше чем молярная масса самого минерала. Вещество $\mathbf B$ имеет черный цвет, поэтому щелочные металлы отпадают, так как их сульфиды белого цвета. Остаются лишь серебро и медь.

Если серебро, минерал $MeAgS_n$:

n	$M_r(Me)$			
1	44			
2	12			

Если медь, минерал $MeCuS_n$:

n	$M_r(Me)$
1	88
2	56

Из всех вариантов подходит лишь последний, получается минерал $FeCuS_2$.

A	B	C	D	E	X
FeS	CuS	SO_2	Cu_2O	$H[CuCl_2]$	$FeCuS_2$

Реакции:

$$2 \operatorname{FeCuS}_2 + \operatorname{O}_2 \longrightarrow 2 \operatorname{FeS} + \operatorname{Cu}_2 \operatorname{S} + \operatorname{SO}_2$$

$$\operatorname{Cu}_2 \operatorname{S} + \frac{3}{2} \operatorname{O}_2 \longrightarrow \operatorname{Cu}_2 \operatorname{O} + \operatorname{SO}_2$$

$$2 \operatorname{FeS} + \frac{7}{2} \operatorname{O}_2 \longrightarrow \operatorname{F}_2 \operatorname{O}_3 + 2 \operatorname{SO}_2$$

$$\operatorname{Cu}_2 \operatorname{O} + 4 \operatorname{HCI} \longrightarrow 2 \operatorname{H}[\operatorname{CuCl}_2] + \operatorname{H}_2 \operatorname{O}$$

За нахождение каждого элемента по 1 баллу, за реакции по 1 баллу, за нахождения молярной массы 2 балла.

(2) Эффект Яна-Теллера. (1 балл)

Задание 2. Солнышко (Илюусизов Ринат)

(1) Эти молекулы должны обладать большой сопряженной системой π электронов (1 балл)

(2)
$$E = \frac{hc}{\lambda} = 3.49 \cdot 10^{-19}$$
 Дж (3 балл)

- (3) Полуреакция: $O_2 + 4 H^+ + 4 e^- = 2 H_2 O$ Пересчитаем потенциал на T=310 K, pH=7: $E=E^o-\frac{RT}{4F}\cdot ln(\frac{1}{[H]^4})=0.82 V$ (4 балл)
- (4) На 1 моль кислорода: $E_{\text{прак}}=32\cdot(4+2\cdot2.5)=288$ кДж $E_{\text{теор}}=2\cdot4\cdot\frac{h\cdot c\cdot Na}{\lambda}=1596$ кДж Таким образом, КПД составляет около 18 процентов (4 балл)

Задача 3. Опять математика в химии/ Продолжение фаз:кошка жены ($Бакытбекова\ Енлик$)

$$(1) \ d\mu(1) = d\mu(2) \implies V_m(1)dp - S_m(1)dT = V_m(2)dp - S_m(2)dT \implies (S_m(2) - S_m(1)) \, dT = (V_m(2) - V_m(1)) \, dp \implies \Delta_{\Phi.\Pi.} S dT = \Delta_{\Phi.\Pi.} V \, dp \implies \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\Phi.\Pi.} S}{\Delta_{\Phi.\Pi.} V} = \frac{\Delta_{\Phi.\Pi.} H}{T \Delta_{\Phi.\Pi.} V}$$
 (1 балл)

(2) Энтальпия испарения положительна, а $\Delta_{\rm исп}V$ велико и положительно, поэтому наклон dp/dT положительный. (1 балл)

(3)
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\Pi\Pi}H}{T\Delta_{\Pi\Pi}V} \implies \int dp = \int \frac{\Delta_{\Pi\Pi}H}{T\Delta_{\Pi\Pi}V}dT \implies p = \frac{\Delta_{\Pi\Pi}H}{\Delta_{\Pi\Pi}V}\ln T + C$$
(2 балл)

(4)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{исп}} H}{T\Delta_{\text{исп}} V}$$

$$\Delta_{\text{исп}} V = V_m(\text{газ}) - V_m(\text{жид}) \approx V_m(\text{газ}) = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p}$$

$$\Longrightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{p\Delta_{\text{исп}} H}{RT^2} \Longrightarrow \int \frac{dp}{p} = \int \frac{\Delta_{\text{исп}} H}{RT^2} dT$$

$$\Longrightarrow \ln p = -\frac{\Delta_{\text{исп}} H}{RT} + C$$

(2 балл)

$$\ln p_2 = -\frac{\Delta_{\text{воз}} H}{RT_2} + C_{\text{воз}}$$

$$-\frac{\ln p_1 = -\frac{\Delta_{\text{воз}} H}{RT_1} + C_{\text{воз}}}{\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{\text{воз}} H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

$$\implies \Delta_{\text{воз}} H = \frac{R \ln \frac{p_2}{p_1}}{-\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \xrightarrow{\text{аналогично}} \Delta_{\text{исп}} H = \frac{R \ln \frac{p_2}{p_1}}{-\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

$$\Delta_{\text{воз}} H = 31226.81 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta_{\text{исп}} H = 22164.02 \text{ Дж/моль}$$

(2 балл)

(6) Найдем константы для возгонки и испарения

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{BO3}}H}{RT} + C = -\frac{3755.93}{T} + C$$

Подставив p=2277 Па, T=-98+273.15 К $\implies C_{\text{воз}}=29.17$. Аналогично находим, что $C_{\text{исп}}=22.76$.

$$\ln p_{\text{тв}} = -\frac{3755.93}{T} + 29.17$$

$$\ln p_{\text{жид}} = -\frac{2665.87}{T} + 22.76$$

Так как в тройной точке одно давление и одна температура, мы можем уравнять эти два выражения, $\ln p_{\scriptscriptstyle \mathrm{TB}} = \ln p_{\scriptscriptstyle \mathrm{жид}}$:

$$-\frac{3755.93}{T_{\rm rp}} + 29.17 = -\frac{2665.87}{T_{\rm rp}} + 22.76$$

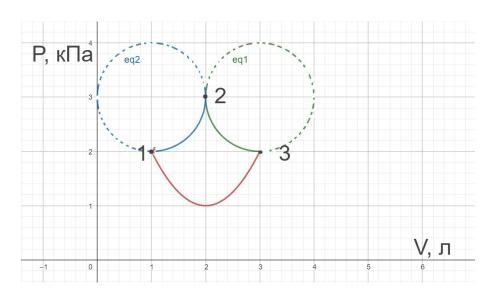
$$T_{\rm rp} = 170.05 \; {\rm K}$$

Подставим температуру в любое уравнение, и получим

$$p_{\text{\tiny TP}} = 1191.28 \; \Pi \text{a}$$

(4 балл)

Задание 4. Прикольная термодинамика (Махмутов Мансур)



1. Окружность 1-2:

$$(V-1)^2 + (P-3)^2 = 1$$

(1 балл) Окружность 2-3:

$$(V-3)^2 + (P-3)^2 = 1$$

(1 балл) Парабола 1-3:

$$P(V) = (V - 2)^2 + 1$$

(2 балл)

2. Найдем площадь прямоугольника, органиченного кривыми 1-2 и 2-3:

$$S = 2 \cdot 3 - \frac{1}{4}\pi R^2 - \frac{1}{4}\pi R^2 = 6 - \frac{1}{2}\pi$$

Отнимем площадь, ограниченной параболой:

$$w = 6 - \frac{\pi}{2} - \int_{1}^{3} (V - 2)^{2} + 1dV = 1.76kJ$$

За нахождение площади и работы по 4 балла.



Senior League Tour 2

National Chemical Battles, Kazakhstan

Russian (русский)

Задание 1. Изумруд (Инсар Имаш)

(1) Из реакции 2, можно догадаться, что Д скорее всего это $Na_n[(OH)4]$..

 $Na[A(OH)4], \approx 7.19/$ это примерно равно молярной массе **Лития**, но он не проявляет степень оксиления +3.

При молекулярной формуле Na2[A(OH)4] молярная масса $A \approx 9g/mol$, что соответствует **Берилию**, он и проявляет степень окисления +2.

Зная, что А это Ве (1 балл), мы можем написать уравнения реакций:

Реакция 1: Be $+ 2 \text{ H2O} \rightarrow \text{Be(OH)} + \text{H2 } (0.5 \text{ балл})$

Реакция 2: Be(OH)2 + 2 NaOH -> Na2[Be(OH)4] (0.5 балл)

Реакция 3: Be + BeO -> Be2O (0.5 балл)

Г: Be(OH)2 (0.5 балл)

Д: Na2[Be(OH)4] (0.5 балл)

E: Be2O (0.5 балл)

(2) Химия Б и А сходна, значит при добавлении избытка NaOH, у нас образуется $Na_n[\mathrm{B}(OH)_4].$

При n=1 выходит, что Д2 имеет формулу $Na_n[\mathsf{B}(OH)_4]$ с массовой долей металла =22.9%.

Из этого можно посчитать молярную массу Б $\approx 27.0 g/mol$, что соотвутсвует **Алюминию**.

Зная, что Б это Al (0.5 балл), мы можем написать уравнения реакций:

Реакция 4: Al + 3 H2O -> Al(OH)3 + 3/2 H2 (0.25 балл)

Реакция 5: Al(OH)3 + NaOH -> Na[Al(OH)4] (0.25 балл)

Г2: Al(OH)3 (1 балл) Д**2**: Na[Al(OH)4] (1 балл)

(3) Понять, что за элемент В можно понять по гидриду Л $\mathrm{BH}_n.(M_r()=x): \mathbf{x}_{\overline{x+n*1.008=\frac{87.45}{100}}}$ или 6.968n=x, тогда

n = 1 - > x = 7.024 = > Li но это металл = > не подходит,

 $\rm n=2->x=14.048=>N,$ но стабильной структуры NH2 не существует => не подходит,

n = 3 - > x = 21.072 = > не подходит,

n = 4 - > x = 28.095 = > Si = > SiH4, что является стабильным веществом.

Зная, что В это Si (0.5 балл), мы можем написать уравнения реакций:

Реакция 6: Si + Cl2 -> SiCl4 (0.25 балл)

Реакция 5: $SiCl4 + Li[AlH4] \rightarrow SiH4 + LiCl + AlCl3 (0.25 балл)$ **И**: SiCl4 (1 балл)

Л: SiH4 (1 балл)

(4) Найдите формулу изумруда и напиши реакцию изумруда с серной кислотой.

В майнкрафте стекло делают из песка, то есть оскида кремния SiO2.

Количество вещества BeSO4(сульфат А):

$$n = \frac{1.17}{9.01+32.06+16*4} \approx 0.0111 mol => n(Be) \approx 0.0111 mol$$

Количество вещества Al2(SO4)3(сульфат Б):
$$n=\frac{1.27}{26.98*2+(32.06+16*4)*3}\approx 3.71*10^{-3}mol=>n(Al)\approx 7.42*10^{-3}mol$$

Количество вещества SiO2:

$$n = \frac{1.34}{28.09 + 16*2} \approx 0.0223 => n(Si) \approx 0.0223 mol$$

В 2 граммах изумруда присутствует кислород, его масса равна

$$m(O) = 2 - (0.0111 * 9.01 + 7.42 * 10^{-3} * 26.98 + 0.0223 * 28.09$$

$$m(O) = 1.0734$$
 грамма => $n(O) = \frac{1.0734}{16} \approx 0.0671$ mod

$$m(O) = 2 - (0.0111 * 9.01 + 7.42 * 10 * 20.96 + 0.0223 * 20.09$$

 $m(O) = 1.0734 \text{ грамма} => n(O) = \frac{1.0734}{16} \approx 0.0671 mol$
 $n(Be) : n(Al) : n(Si) : n(O) = 0.0111 : 7.42 * 10^{-3} : 0.0223 : 0.0671$

$$n(Be): n(Al): n(Si): n(O) \approx 1.5: 1: 3: 9$$

Из этого выходит, что формула изумруда это Be3Al2Si6O18 или Be3Al2(SiO3)6 (2 балл)

Задание 2. Считая звезды (Инсар Имаш)

(1) Напряжённость гравитационного поля можно найти по формуле

$$E = G \frac{M_s}{R_s^2}$$

Соответственно,

$$E = 6.67 * 10^{-11} * \frac{1.989 * 10^{30}}{(6.963 * 10^8)^2} \approx 274 ms^{-2}$$

(1 балл)

(2) Энергию фотона можно расчитать по формуле

$$E = h \frac{c}{\lambda}$$

Соответственно.

$$E = 6.626 * 10^{-34} * \frac{3 * 10^8}{588 * 10^{-9}} \approx 3.38 * 10^{-19}$$

(1 балл)

- (3) $\stackrel{\grave{}}{4}_{1}^{1}p \stackrel{\acute{}}{>_{2}^{4}}He + 2_{+1}^{0}e$
- (4) Считаем потерю массы

$$\Delta m = 2 * 9.109 * 10^{-31} + 6.646 * 10^{-27} - 4 * 1.673 * 10^{-27} \approx -4.42 * 10^{-29} kg$$

Энергия считается по уравнению Эйнштейна

$$E = mc^2 = 4.42 * 10^{-29} * (3 * 10^8)^2 \approx 4 * 10^{-12} J$$

(4 балл)

(5) Давайте сначала посчитаем энергию которую надо приложить, чтобы разделить атом гелия и электрон

Это считается по формуле расчёта энергии электрического поля

$$E = k \frac{q_{He}q_e}{r} = 8.992 * 10^9 * \frac{4 * 1.602 * 10^{-19} * 1.602 * 10^{-19}}{140 * 10^{-12}} \approx 6.59 * 10^{-18} J$$

Чтобы расчитать энтальпию реакции, нужно посчитать энергию ионизации для моля вещества

Соответственно

$$\Delta H = E * N_a = 6.59 * 10^{-18} * 6.022 * 10^{23} \approx 3968 kJ/mol$$

(5 балл)

Задание 3. Термодинамические циклы (Рахимбаева Тамила)

- (1) 1 \rightarrow 2 изобарный
 - $(0.25\ {\rm балл})\ 2 \to 3, 4 \to 1\ адиабатный$
 - $(0.5 \text{ балл}) \ 3 \to 4$ изохорный (0.25 балл)
 - (2) Полученная теплота Q_n

Из-за того, что $2 \to 3$ и $4 \to 1$ адиабатные процессы(Q = 0), то "обмен" теплотой проходит только в процессах $1 \to 2$ и $3 \to 4$.

$$1 \rightarrow 2$$

$$\begin{split} Q_{1,2} &= p\Delta V + \Delta U = P_1(V_2 - V_1) + \frac{3}{2}nR(\frac{P_1V_2 - P_1V_1}{nR}) => \\ P_1(V_2 - V_1) &+ \frac{3}{2}P_1(V_2 - V_1) = (V_2 - V_1)(P_1 + \frac{3}{2}P_1) = \frac{5}{2}P_1(V_2 - V_1) \\ \frac{5}{2}P_1(V_2 - V_1) &=> Q > 0, \text{т.к. } V_2 > V_1 \text{ и соответственно } Q - \text{''принимается''} \end{split}$$

$$3 \rightarrow 4$$

$$Q_{3,4}=\Delta U=nC_v\Delta T=\frac{3}{2}nR(\frac{P_4V_3-P_3V_3}{nR})=\frac{3}{2}V_3(P_4-P_3)$$

$$\frac{3}{2}V_3(P_4-P_3)=>Q<0,\text{т.к. }P_4< P_3\text{ и соответственно }Q-\text{"забирается"}$$

=>Q полученная в цикле это $Q_{1,2}$ равная $\frac{5}{2}P_1(V_2-V_1)$

Совершенная работа A'

A'— совершенная работа, равная $-(-p\Delta V)=p\Delta V$

$$A'_{1,2} = P_1(V_2 - V_1)$$

Расчет $A'_{2,3}$:

$$Q = 0 \Longrightarrow \Delta U = A'$$
$$A'_{2,3} = \frac{3}{2}(P_3V_3 - P_1V_2)$$

$$A'_{3,4} = 0$$
, t.k. $\Delta V = 0$

Теми же расчетами, что и у $A'_{2,3}$, получаем $A'_{4,1} = \frac{3}{2}(P_1V_1 - P_4V_3)$

Найдя значения A' всех процессов, можно высчитать A'(всего цикла):

$$A'(\text{всего цикла}) = A'_{2,3} + A'_{3,4} + A'_{4,1} + A'_{1,2}$$

$$A'(\text{всего цикла}) = \frac{3}{2}(P_3V_3 - P_1V_2) + 0 + \frac{3}{2}(P_1V_1 - P_4V_3) + P_1(V_2 - V_1)$$

$$A'(\text{всего цикла}) = \frac{1}{2}P_1(V_1 - V_2) + \frac{3}{2}V_3(P_3 - P_4)$$

Коэффициент Полезного Действия η

КПД
$$(\eta) = \frac{A'}{Q_{\text{получ}}} = \frac{\frac{1}{2}P_1(V_1 - V_2) + \frac{3}{2}V_3(P_3 - P_4)}{\frac{5}{2}P_1(V_2 - V_1)}$$

Выражаем P_3 и P_4 через адиабат

$$P_3 = P_1 \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma}$$

$$P_4 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma}$$

Подставляем P_3 и P_4 в выражение КПД (η)

$$\frac{\frac{1}{2}P_1(V_1 - V_2) + \frac{3}{2}V_3P_1((\frac{V_2}{V_3})^{\gamma} - (\frac{V_1}{V_3})^{\gamma})}{\frac{5}{2}P_1(V_2 - V_1)}$$

По итогу получая выражение:

$$-\frac{1}{5} + \frac{3}{5}V_3^{(1-\gamma)} * \frac{(V_2^{\gamma} - V_1^{\gamma})}{(V_2 - V_1)}$$

- полученную теплоту $Q_{\rm n}$ за весь цикл, (3 балл)
- \bullet совершенную работу A' за весь цикл, (4 балл)
- КПД (коэффициент полезного действия) η для данного цикла.(4 балл)

Задание 4. Ингибирование (Коршыбек Диас)

- (1) В схеме, ингибитор реагирует с ферментом образуя комплекс, то есть ингибитор конкурирует с субстратом за доступ к активному центру фермента. Это соответствует конкурентному ингибированию. (1 балл)
- (2) Так как, ферментно-субстратный комплекс является интермедиатом и его равно нулю, то обратимостью второй реакции можно пренебречь и можем выразить ее скорость и дальше ее концентрацию:

(1)
$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0$$

(2)
$$[ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_1 + k_2} = \frac{[E][S]}{k_m}$$

Для EI:

(3)
$$[EI] = \frac{k_3[I][E]}{k_{-3}} = \frac{[I][E]}{K_i}$$

Выражение скорости образования продукта имеет вид:

(4)
$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = k_2 \frac{[E][S]}{k_m}$$

Выразим общую концентрацию фермента через материальный баланс:

$$(5) [E_0] = [E] + [ES] + [EI] = [E] + \frac{[E][S]}{k_m} + \frac{[E][I]}{K_i} = [E](1 + \frac{[S]}{k_m} + \frac{[I]}{K_i}) \Rightarrow [E] = \frac{[E_0]}{1 + \frac{[S]}{k_m} + \frac{[I]}{K_i}}$$

Теперь можем подставить полученное нами выражение для концентрации фермента на выражение скорости образования продукта:

(6)
$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E_0][S]}{k_m \left(1 + \frac{[I]}{K_i}\right) + [S]}$$

Максимальную скорость можно достичь в случае когда у нас концентрация субстрата бесконечно большая, следовательно $v = k_2[E_0] = v_{max}$:

(7)
$$v = \frac{v_{max}[S]}{k_m \left(1 + \frac{[I]}{K_i}\right) + [S]}$$

(Если все правильно, то 7 баллов. Если человек совершил ошибку на одной стадии, но другие стадии верны, даем половину баллов от каждого пункта)

(3) Классическая модель ферментативного катализа без ингибирования имеет вид:

(8)
$$v = \frac{v_{max}[S]}{k_m + [S]}$$

70%-ное подавление реакции биосинтеза означает, что ее скорость составляет 30% от скорости реакции в отсутствии ингибитора (при [I]=0)

(9)
$$\frac{v_{max} \cdot 2.78 \cdot 10^{-3}}{4.8 \cdot 10^{-4} \left(1 + \frac{[I]}{3 \cdot 10^{-3}}\right) + 2.78 \cdot 10^{-3}} = 0.3 \cdot \frac{v_{max} \cdot 2.78 \cdot 10^{-3}}{4.8 \cdot 10^{-4} + 2.78 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow [I] = 0.047542M$$

(2 балла)

(10)
$$c_I = 0.047542 \frac{\text{моль}}{\pi} \cdot \frac{\pi}{1000 \text{ мл}} \cdot \frac{184 \text{ г}}{\text{моль}} = 8.748 \cdot 10^{-3} \frac{\Gamma}{\text{мл}}$$

(2 балла)



Senior League Tour 3

National Chemical Battles, Kazakhstan

Russian (русский)

Задание 1. Заряд-демон (Махмутов Мансур)

- (1) Перебором получаем, что вещество X CW (карбид вольфрама). (2 балла)
- (2) По закону сохранения массы и заряда: (3 балла)

$$^{239}Pu + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{134}Xe + 3^{1}_{0}n + ^{103}Zr$$

(3)
$$\frac{dn}{dt} = \frac{n(k-1)}{\tau},$$

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n(k-1)} = \int_0^t \frac{dt}{\tau}$$

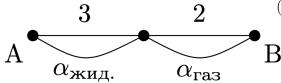
$$\ln \frac{n}{n_0} = \frac{k-1}{\tau} \cdot t$$

$$\frac{n}{n_0} = \exp\left\{\frac{k-1}{\tau} \cdot t\right\} = \exp\left\{\frac{1.1-1}{10^{-8}} \cdot 10^{-6}\right\} \approx 22000$$

(7 баллов)

Задание 2. Ох уж эти фазы (Рахимбаева Тамила)

(1) В жидкой фазе: 75% толуола и 25% бензола (2 балл) В газовой фазе: 20% толуола и 80% бензола (2 балл)



(2) По правилу рычага, отрезок В отвечает за долю смеси в газовой среде, в то время как отрезок А отвечает за долю смеси в жидкой фазе.

$$lpha_{\mathrm{жид}} = rac{3}{3+2} = rac{3}{5}$$

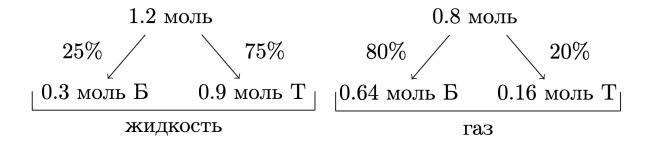
$$\alpha_{\text{ras}} = \frac{2}{3+2} = \frac{2}{5}$$

Следовательно было:

•
$$2 * \frac{3}{5} = 1.2$$
 моль в жидкости

•
$$2*\frac{2}{5}=0.8$$
 моль в газе

Также зная, состав каждой из смесей можно найти число моль толуола и бензола:



За долю жидкой и газовой смеси по 2 балла, за правильный состав бензола и толуола по 2 балла.

Задание 3. Основы кинетики (Кабдулхадыр Абылай)

1.
$$2O_3 \xrightarrow{k} 1.5O_2; rate = k[O_3]$$

2.
$$\frac{d[D]}{dt} = k_2[C]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[C] - k_2[C] = 0 \Longrightarrow [C] = \frac{k_1[A][B]}{k_{-1} + k_2}$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2 \frac{k_1[A][B]}{k_{-1} + k_2}$$

3.
$$k_{1}[A][B] - k_{-1}[C] = 0$$
$$[C] = \frac{k_{1}[A][B]}{k_{-1}}$$
$$\frac{d[D]}{dt} = k_{2}[C] = k_{2} \frac{k_{1}[A][B]}{k_{-1}}$$

4.
$$[C] = \frac{k_1[A][B]}{k_{-1}}$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2[C] - k_3[D] = 0 \Rightarrow [D] = \frac{k_2[C]}{k_3} = \frac{k_1k_2[A][B]}{k_3k_{-1}}$$

$$\frac{d[E]}{dt} = k_3[D] = k_3\frac{k_2[C]}{k_3} = \frac{k_1k_2[A][B]}{k_{-1}}$$

За каждый правильный пункт по 3 балла

Задание 4. Что за х.... (Коршыбек Диас)

(1) Принцип Паули (1 балл)

- (2) Первый электрон: n=1, l=0, m_l =0, m_s =+1/2 Второй электрон: n=1, l=0, m_l =0, m_s =1/2 Третий электрон: n=2, l=0, m_l =0, m_s =+1/2 (За все 1 балл)
- (3) $\dot{L}=(50000-1)\cdot 152\cdot 2=1.52\cdot 10^7$ пм = $1.52\cdot 10^{-5}$ м Только валентные электроны участвуют в процессе $n=\frac{50000}{2}=25000$ заполненных энергетических уровней $E=\frac{n^2h^2}{8m_eL^2}=\frac{(25000)^2(6.626\cdot 10^{-34})^2}{8\cdot 9.11\cdot 10^{-31}\cdot (1.52\cdot 10^{-5})^2}=1.63\cdot 10^{-19}$ Дж (3 балл)
- (4) $\Delta E = \frac{h^2}{8m_eL^2}((n+1)^2 n^2) = \frac{(2n+1)h^2}{8m_eL^2} = 1.303 \cdot 10^{-23}$ Дж (3 балл)
- (5) $E = k_B T = 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 50 = 6.9 \cdot 10^{-22}$ Дж (3 балл)



Senior League Tour 4

National Chemical Battles, Kazakhstan

Russian (русский)

Задание 1. Аналитическая кинетика (Жаксылык Шакир)

- (1) В схеме присутствуют две достаточно медленные стадии (с константами скорости k_1 и k_2 соответственно), и схему можно заменить эквивалентной с двумя последовательными реакциями (что и сделано в следующем пункте). Это означает, что лимитирующая стадия является самой медленной. При понижении pH амин в значительной степени протонирован, и первая реакция соответственно замедляется. Одновременно равновесие K2 смещено в сторону интермедиата TH^+ , что обеспечивает высокую скорость протекания второй стадии. Аналогичные рассуждения можно провести в случае высокого pH. При низком pH лимитирует присоединение амина. При высоком pH лимитирует отщепление воды (по 2 балла за верное указание лимитирующей стадии).
- (2) Выведем зависимость k_3 и k_4 от кислотности среды:

$$k_3 = k_1 [\mathsf{RNH_2}] = k_1 rac{K_a}{K_a + [\mathsf{H^+}]} C(\mathsf{RNH_2}) (2$$
 балла)

$$k_4 = k_2 \frac{[\mathsf{TH}^+]}{[\mathsf{T}] + [\mathsf{TH}^+]} = k_2 \frac{K_2[\mathsf{H}^+]}{1 + K_2[\mathsf{H}^+]} (2$$
 балла)

Условие $k_2 = k_4$ приводит к квадратному уравнению:

$$K_2[\mathsf{H}^+]^2 + K_a K_2 (1 - \frac{k_1}{k_2} C(\mathsf{RNH_2})) [\mathsf{H}^+] - \frac{k_1}{k_2} K_a C(\mathsf{RNH_2}) = 0$$

откуда получаем $[\mathsf{H}_{\mathsf{max}}^{\phantom{\mathsf{+}}}] = 8.7 \cdot 10^{-5} M, pH_{max} = 4.1 \; (4 \; \mathsf{балла})$

Задание 2. Вернион (Кабдулхадыр Абылай)

За А и Б по 0.75 баллов. За С-Н и Vernion по 1.5 балла.

Задание 3. Алкадиены шашкуют (Полетаев Данил)

```
1. (6 баллов) k(T2)/k(T1) = 310^4 \; (2 \; \text{балла за отношение констант}) k(T2) = exp[78000/(8.314305)] k(T1) = exp[Eact2/8.314305)] Еакт2=51858 Дж (2 балла за логарифмирование выражения и 2 балла за правильный ответ)
```

```
2.(6 баллов) r(T2) = r(T1) + 65 r(T2) = r(T1)2^{(3}23 - 303)/10 r(T2) = 86.6 моль/с (3 балла) r(T1) = 21.6 моль/с (3 балла)
```

(1)

Задание 4. Плакать охота (Мугалим Алиби и Бакытбекова Енлик)

$$\left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial x}\right)_{y} = \ln\left(\frac{1}{y-5}\right) \left(\left(2x^{2}+3\right)^{2}\right)' = \ln\left(\frac{1}{y-5}\right) \cdot 2\left(2x^{2}+3\right) \cdot \left(2x^{2}+3\right)' =$$

$$= \ln\left(\frac{1}{y-5}\right) \cdot 2\left(2x^{2}+3\right) \cdot 4x = 8x\left(2x^{2}+3\right) \ln\left(\frac{1}{y-5}\right)$$

$$\left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial y}\right)_{x} = (2x^{2} + 3)^{2} \left(\ln\left(\frac{1}{y - 5}\right)\right)' = (2x^{2} + 3)^{2} (y - 5) \left(\frac{1}{y - 5}\right)' = (2x^{2} + 3)^{2} (y - 5) \cdot ((y - 5)^{-1})'$$

$$= (2x^{2} + 3)^{2} (y - 5) \cdot -\frac{1}{(y - 5)^{2}} = -\frac{(2x^{2} + 3)^{2}}{y - 5}$$
(2)
$$\left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial y}\right)_{x}\right)_{y} = \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{(2x^{2} + 3)^{2}}{y - 5}\right)\right)_{y} = -\frac{1}{y - 5} \left((2x^{2} + 3)^{2}\right)' = -\frac{8x(2x^{2} + 3)}{y - 5}$$
(3)
$$f(x,y,z) = \left(\frac{\partial}{\partial y}(x,y)\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial}{\partial y}(x,y,z)\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial}{\partial y}(x,y,z)\right)_{x,y} dz$$

$$df(x,y) = (5x^{2})' dx + \left(\sqrt{6y^{2}}\right)' dy = 10x dx + \sqrt{6} dy$$

$$df(x,y,z) = (2x)' dx + (3y^{2})' dy + (4z^{3})' dz = 2 dx + 6y dy + 12z^{2} dz$$
(4)
$$dU = dq + dw = TdS - pdV$$

(5) По полученному выражению понимаем, что U- функция S и V:

$$dU = \left(\frac{\partial U(S,V)}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U(S,V)}{\partial V}\right)_S dV$$

(6) Понимаем, что $T = \left(\frac{\partial U(S,V)}{\partial S}\right)_V$ и $p = -\left(\frac{\partial U(S,V)}{\partial V}\right)_S$. Подставляем это в выражение 2-го пункта, и получаем первое соотношение Максвелла:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

(7)
$$dH = TdS + Vdp \implies \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

$$dF = -pdV - SdT \implies \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

$$dG = Vdp - SdT \implies \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

(8) Возьмем соотношение Максвелла из энергии Гельмгольца:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V} = \left(\frac{\partial \frac{nRT}{V}}{\partial T}\right)_{V} = \frac{nR}{V} \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_{V} = \frac{nR}{V} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T}$$

При T=const,

$$\frac{nR}{V} = \frac{dS}{dV} \implies dS = nR\frac{dV}{V} \implies \int dS = nR \int \frac{dV}{V} \implies S = nR \ln V + C$$

Каждый пункт весит по 1.5 балла.



Senior League Tour 5

National Chemical Battles, Kazakhstan

Russian (русский)

Задание 1. Хватит интегрировать! (Махмутов Мансур)

(1) У каждого водорода одна связь, значит степень вершины водорода равна 1. Азот имеет 3 связи, т.е. степень вершины равна 3.

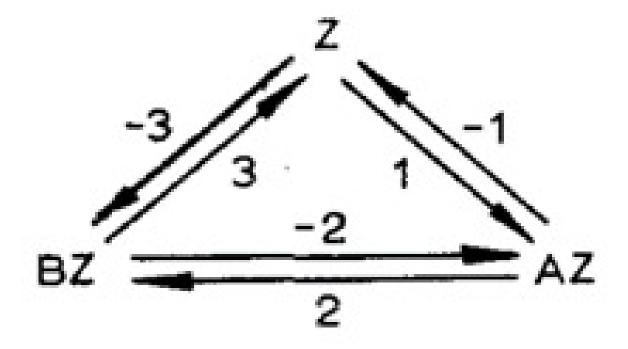
$$R = \frac{1}{2}(1+1+1+3) = 3$$

У каждого кислорода две связи, значит степень вершины равна 2. У углерода четыре связи, значит степень вершины равна 4.

$$R = \frac{1}{2}(2+2+4) = 4$$

У кислорода три связи, значит степень вершины равна 3. У углерода три связи, значит степень вершины равна 3.

$$R = \frac{1}{2}(3+3) = 3$$



(2) (0.5 балл)

(3)

$$r_1 = k_1[A][Z]$$
 $r_{-1} = k_{-1}[AZ]$
 $r_2 = k_2[AZ]$ $r_{-2} = k_{-2}[BZ]$
 $r_3 = k_3[BZ]$ $r_{-3} = k_{-3}[B][Z]$

(по 0.25 баллов)

(4)

$$b_{1} = k_{1}[A]$$

$$b_{-1} = k_{-1}$$

$$b_{2} = k_{2}$$

$$b_{-2} = k_{-2}$$

$$b_{3} = k_{3}$$

$$b_{-3} = k_{-3}[B]$$

(по 0.25 баллов)

(5)

$$\frac{d[B]}{dt} = k_3 [BZ] - k_{-3} [B] [Z] = b_3 [BZ] - b_{-3} [Z]$$

(3 балл)

(6)
$$\frac{b_3 B_{BZ} - b_{-3} B_z}{B} = \frac{b_1 b_2 b_3 + b_2 b_{-3} b_3 + b_{-1} b_{-3} b_3 - b_2 b_3 b_{-3} - b_3 b_{-1} b_{-3} - b_{-2} b_{-1} b_{-3}}{B}$$
$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{b_1 b_2 b_3 - b_{-2} b_{-1} b_{-3}}{B}$$

(4 балл)

Задание 2. Селективность карбонилов (Ким Кирилл)

За каждый продукт по 2 балла

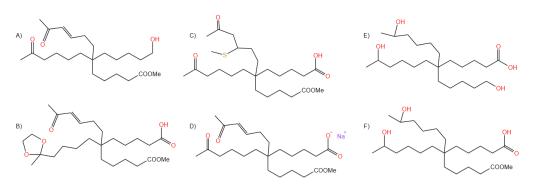


Рис. 1. Селективность карбонилов

Задание 3. Что за биох.... (Коршыбек Диас)

1. 3-CCTAAAAACAGGTGTTAGT-5 (1 балл)

2. Так как цитозин и гуанин, а аденин и тимин всегда будут вместе, получается что их содержание тоже одинаковое T-13% C-37% G-37% (3 балл)

3. В двух спиралях общее количество азотистых основании N, так как они комплементарны, то есть если в одной спирали поставить одну то ее пара будет в другой спирали, получается на общее возможное число вероятностей ДНК будет влиять лишь количество азотистых основании в одной спирали $4^{(N/2)}$ (4 балл)

4.

$$\frac{3 \cdot 10^9}{2 \cdot 100 \cdot 86400} = 174$$

(4 балл)

Задание 4. Свинец... дубль два(решение) (Молдагул Адильжан)

[1.] Нахождение элемента В: Z(PbB)=4 (0.25 балл)

$$7.6\Gamma/\text{cm}^3 = \frac{4*(M(B)+207.2\Gamma/\text{моль})}{(0.5936*10^{-7}\text{cm})^3*6.02*10^{23}\text{моль}^{-1}}$$

 $M(B)=32,066 \Gamma / моль-S (0.25 балл) Галенит-PbS$

Нахождение элемента А: Z(AB)=2 (0.25 балл)

Формула площади шестиугольника (можно вывести поделив на 6 треугольников): $a^2 * \frac{3^{1/2}}{2} = 8,64778 * 10^{-16}$ см 2 (0.25 балл)

$$5 \Gamma/\mathrm{cm}^3 \! = \! \tfrac{2*(32,066 \Gamma/\mathrm{моль}*2 + M(A))}{1,229*10^{-7} \mathrm{cm}*8,64778*10^{-16} \mathrm{cm}^2*6,02*10^{23} \mathrm{моль}^{-1}}$$

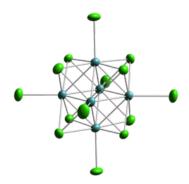
M(A)=95,96г/моль-Мо $(0.5\ балл)$ Тогда минерал MoS_2 молибденит $(0.5\ балл)$.

[2.] D-PbO₂*2PbO (0.5 балл)

$$6 \, \mathsf{PbS} + 10 \, \mathsf{O}_2 \longrightarrow 2 \, \mathsf{Pb}_3 \mathsf{O}_4 + 6 \, \mathsf{SO}_2 \, \, (0,5 \, \, \mathsf{балл})$$

$$2 \text{MoS}_2 + 7 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{MoO}_3 + 4 \text{SO}_2 \ (1 \text{ балл})$$

- [3.] Вульфенит-РьМоО4 (2 балл)
- [4.] Возьмём какой-то отдельный кластер M6 за формульную единицу. Число атомов хлора в одной формульной единице: 8+2+4*1/2=12. Тогда брутто-формула хлорида MoCl₂ (0.5 балл). У аниона вещества F катион простой H⁺ F-H₂[Mo₆Cl₈]Cl₆ (0.5 балл). Слабо связаны атомы хлора находящиеся на вершинах, ведь они ковалентно связаны лишь с одним атомом молибденом. Потому G-H₂[Mo₆Cl₈]I₆ (0.5 балл). Структура аниона F (0.5 балл):



[5.] $H-H_2[MoO_4]$ (0.25 балл) и $I-NH_4[MoO_4]$ (0.25 балл). Так как происходит семикратное сшивание аниона I анион J имеет 7 атомов Мо в своей формуле:

$$M(I) = 95.95$$
г/моль * $7:0.543421 = 1235.966$ г/моль

$$N(H2O) = 1235.966$$
г/моль * $0.0583:18$ г/моль = 4

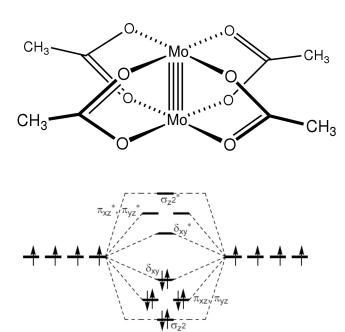
$$N(O) = 1235.966$$
г/моль * $0.36247:16$ г/моль = 28

тогда анион $J [Mo_7O_{24}]^{-6}$, оставшиеся масса приходится на катион NH_4^+ , J- $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}]^*4H_2O (0.25 балл)$.

$$7 (NH_4)_2 MoO_4 \longrightarrow (NH_4)_6 [Mo_7O_{24}] \cdot 4 H_2 O + 8 NH_3 (0.25 балл)$$

Анион I тетраэдр, двухкратное сшивание приведёт к K-(NH₄)₂[Mo₂O₇] (0.5 балл). Структура аниона K (0.5 балл):

[6.] М-Мох(CH₃COO)у*fH₂O, n=2y+f, M(M)=16г/моль * n:0.344878, если n=10, M(M)=463.932/, М-Мо₂(CH₃COO)₄*2H₂O(1 балл). Структура М и МО диаграмма (0.5 балл каждая):



P.S. В структуре M атомы молибдена также связаны с молекулами воды(чего на рисунке не написано), в случае если участник не напишет их -0,1 балл