

Ознакомление с задачами: Перед началом теоретического тура у вас будет 15 минут, чтобы прочитать задачи. **В течение этого времени вам запрещено делать записи или проводить расчёты, иначе вы будете дисквалифицированы.** Официальная английская версия этого комплекта задач доступна только для прояснения текста.

Теоретический тур

«Химия объединяет мир»

49-я Международная Химическая Олимпиада
Накхонпатхом, ТАЙЛАНД

Общие указания

- **Страницы:** Этот комплект содержит 11 теоретических задач на 55 страницах.
- **Ознакомление с задачами:** Перед началом теоретического тура у вас будет 15 минут, чтобы прочитать задачи. **В течение этого времени вам запрещено делать записи или проводить расчёты, иначе вы будете дисквалифицированы.** Официальная английская версия этого комплекта задач доступна только для прояснения текста.
- **Продолжительность тура:** На решение задач тура вам даётся 5 часов.
- **Команды «Start» / «Stop»:** Вы можете начинать решать сразу после того, как прозвучит команда «Start», и должны немедленно завершить работу после объявления команды «Stop».
 - Задержка на 1 минуту после команды «Stop» приведет к аннулированию результатов вашей работы и нулевому баллу за теоретический тур.
 - После команды «Stop» поместите все листы теоретического тура в выданный вам конверт и ждите на своём рабочем месте. Наблюдатель подойдет к вам и заберет конверт с работой.
- **Листы ответов:** Все результаты и ответы должны быть разборчиво записаны только в отведенных для этого местах. Оцениваться будут только те ответы, которые написаны ручкой.
 - Используйте только те ручки, которые были вам выданы.
 - Вы можете использовать обратные стороны листов в качестве черновиков. Оцениваться черновики не будут.
- **Калькулятор:** Для всех расчётов используйте только калькулятор, выданный вам на 49-й Международной химической олимпиаде.
- **Помощь:** Если вам нужна помощь (например, вы хотите больше закусок, воды или выйти в туалет), помашите оранжевым флажком, который лежит на вашем столе.

Оглавление

№ задачи	Название задачи	Стр.	Баллы
1	Получение пропена с помощью гетерогенного катализа	5	6
2	Кинетический изотопный эффект (КИЕ) и энергия нулевых колебаний (ZPE)	9	6
3	Термодинамика химических реакций	15	6
4	Электрохимия	19	5
5	Фосфаты и силикаты в почве	25	5
6	Железо	30	6
7	Химическая головоломка	35	6
8	Поверхность кремнезема	41	5
9	Вперед к неизвестному	46	6
10	Полный синтез алкалоидов	49	7
11	Искривление и хиральность	54	2

Задача 1	А			В	С	Всего
	A1	A2	A3			
Максимум	4	1	2	7	6	20
Результат						

Задача 1: Получение пропена с помощью гетерогенного катализатора

Пропен – одно из наиболее ценных веществ для нефтехимической промышленности Тайланда и всего мира. Одним из применений пропена является производство полипропилена (ПП).

Часть А

Пропен может быть синтезирован путем прямого дегидрирования пропана в присутствии гетерогенного катализатора. Однако такой путь экономически невыгоден из-за особенностей реакции. Приведите ответ для каждого из следующих вопросов.

Дополнительная информация:

$H_{\text{bond}}(\text{C}=\text{C}) = 1.77 \cdot H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$, $H_{\text{bond}}(\text{H}-\text{H}) = 1.05 \cdot H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H})$, $H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H}) = 1.19 \cdot H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$,
где H_{bond} – энтальпия разрыва связи соответствующего типа.

1-A1) Каково изменение энтальпии в реакции прямого дегидрирования пропана? Приведите выкладки и выразите результат через $H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$.

Выкладки:

1-A2) Увеличить выход пропена путем увеличения давления при постоянной температуре трудно. Какой принцип или закон может объяснить данный факт? Поставьте галочку “✓” в **одном** из кружков.

- Закон Бойля
- Закон Шарля
- Закон Дальтона
- Закон Рауля
- Принцип Ле-Шателье

1-A3) В начальном состоянии система находится в равновесии. Приняв во внимание вопрос **1-A1)**, укажите правильные(й) наборы знаков термодинамических величин для реакции прямого дегидрирования пропана. Поставьте галочки “✓” в соответствующих кружках.

- | | ΔH | ΔS | ΔG | T^* |
|-----------------------|-------------------------------|------------|------------|-------|
| <input type="radio"/> | - | + | + | ниже |
| <input type="radio"/> | - | + | - | выше |
| <input type="radio"/> | - | - | + | ниже |
| <input type="radio"/> | - | - | - | выше |
| <input type="radio"/> | + | + | + | ниже |
| <input type="radio"/> | + | + | - | выше |
| <input type="radio"/> | + | - | + | ниже |
| <input type="radio"/> | + | - | - | выше |
| <input type="radio"/> | Ни один из вариантов не верен | | | |

*Относительно начальной температуры при неизменных парциальных давлениях участников реакции.

Часть В

Более подходящей реакцией для синтеза больших количеств пропена является окислительное дегидрирование (ОДГ) с использованием молекулярного кислорода и твердых катализаторов, таких как оксиды ванадия. Хотя исследования данной реакции еще ведутся, она является более многообещающей для производства пропена в промышленных масштабах, чем прямое дегидрирование.

1-В) Суммарная скорость расходования пропана в реакции равна

$$r_{C_3H_8} = \frac{1}{\left(\frac{p^o}{k_{red} p_{C_3H_8}} + \frac{p^o}{k_{ox} p_{O_2}} \right)}, \text{ где } k_{red} \text{ и } k_{ox} - \text{ константы скорости}$$

восстановления металлоксидного катализатора пропаном и окисления катализатора молекулярным кислородом, соответственно, а p^o – стандартное давление, равное 1 бар. Эксперименты показывают, что скорость окисления катализатора в 100 000 раз больше, чем скорость окисления пропана, и наблюдаемая в эксперименте скорость

равна $r_{C_3H_8} = k_{obs} \frac{p_{C_3H_8}}{p^o}$ при 600 К, где k_{obs} – наблюдаемая константа скорости,

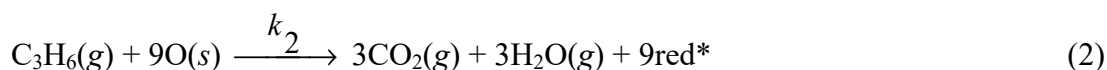
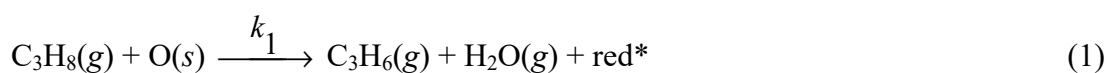
равная $0.062 \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1}$.

Через реактор, содержащий катализатор, пропускают смесь пропана и кислорода при общем давлении 1 бар. Определите значения k_{red} и k_{ox} при парциальном давлении пропана 0.10 бар. Примите, что парциальное давление пропена пренебрежимо мало.

Расчеты:

Часть С

Металлоксидный катализатор имеет на поверхности активные центры для реакции ОДГ, которые в окисленной форме содержат атомы кислорода. Обозначив восстановленный активный центр как red^* , а атом кислорода на поверхности как $\text{O}(s)$, можно предложить следующий механизм для ОДГ в присутствии катализатора:



При использовании обозначения $\beta = \frac{\text{количество восстановленных активных центров}}{\text{общее количество активных центров}}$ кинетические уравнения законы

действующих масс для трёх приведенных реакций таковы:

$$r_1 = k_1 p_{\text{C}_3\text{H}_8} (1 - \beta),$$

$$r_2 = k_2 p_{\text{C}_3\text{H}_6} (1 - \beta),$$

$$r_3 = k_3 p_{\text{O}_2} \beta.$$

1-С) Приняв, что количество атомов кислорода на поверхности постоянно в течение всей реакции, выразите β как функцию k_1 , k_2 , k_3 , $P_{\text{C}_3\text{H}_8}$, $P_{\text{C}_3\text{H}_6}$, и P_{O_2} .

Выкладки:

Код участника: RUS-1

Задача 2	А								Всего
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	
Максимум	2	2	7	3	3	1	5	1	24
Результат									

Задача 2: Кинетический изотопный эффект и энергия нулевых колебаний

Расчет ZPE и KIE

Кинетический изотопный эффект (kinetic isotopic effect KIE) – изменение константы скорости реакции при замене одного из атомов на его изотоп. KIE может быть использован для подтверждения того, что в ходе реакции разрывается та или иная связь с атомом водорода. Для оценки различий скорости разрыва связей C-H и C-D (D

¹H

=) можно использовать модель гармонического осциллятора.

Частота колебаний (ν) в модели гармонического осциллятора выражается по формуле:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

где k – константа жесткости, а μ – приведенная масса.

Энергии колебательных уровней молекулы выражаются формулой:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu,$$

где n – колебательное квантовое число, которое может принимать значения 0, 1, 2, ... Энергия низшего колебательного уровня (E_n при $n = 0$) называется **энергией нулевых колебаний (zero-point energy ZPE)**.

2-A1) Рассчитайте приведенную массу C-H (μ_{CH}) и C-D (μ_{CD}) связей в атомных единицах массы. Примите, что масса атома дейтерия ровно в два раза больше массы атома протия.

Расчеты:

[Если Вы не смогли рассчитать μ_{CH} и μ_{CD} в пункте **2-A1**), примите $\mu_{CH} = 1.008$ и $\mu_{CD} = 2.016$ а.е.м. для дальнейшего решения. Обратите внимание, что эти значения, не обязаны быть близкими к правильным]

2-A2) Константа жесткости (k) связи C-H такая же, как и для связи C-D, частота колебаний связи C-H составляет 2900 см^{-1} . Рассчитайте частоту колебаний связи C-D (в см^{-1}).

Расчет:

2-A3) Исходя из полученных в пункте **2-A2)** частот колебаний связей С-Н и С-D рассчитайте энергию нулевых колебаний (ZPE) для С-Н и С-D в кДж/моль.

Расчет:

[Если Вы не смогли рассчитать ZPE в пункте **2-A3)**, примите $ZPE_{CH} = 7.23$ кДж/моль и $ZPE_{CD} = 2.15$ кДж/моль для дальнейшего решения. Обратите внимание, что эти значения не обязаны быть близкими к правильным.]

Кинетический изотопный эффект (КИЕ)

Из-за различных энергий нулевых колебаний, протиевые и дейтериевые изотопмеры вступают в реакции с различной скоростью.

Для реакций разрыва связей С-Н и С-D энергии продуктов в обоих случаях одинаковы, поэтому кинетический изотопный эффект вызван только разницей ZPE для связей С-Н и С-D.

2-A4) Рассчитайте разность энергий диссоциации связи (bond dissociation energy, BDE) для C-D и C-H и $(BDE_{CD} - BDE_{CH})$ в кДж/моль.

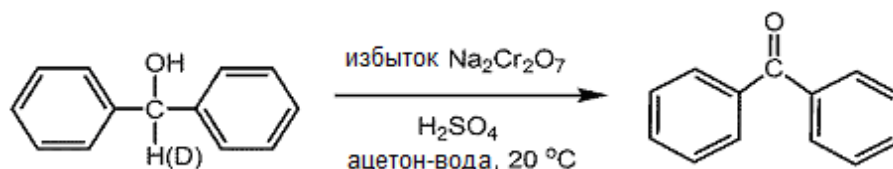
Расчеты:

2-A5) Для реакций, протекающих с разрывом связи, энергию активации (E_a) считайте приблизительно равной энергии разрыва связи, а предэкспоненциальный множитель – одинаковым. Найдите отношение констант скорости разрыва связи C-H и C-D (k_{CH}/k_{CD}) при 25 °C.

Расчет:

Использование КИЕ для изучения механизма реакции

Была изучена реакция окисления недеитерированного и дейтерированного дифенилметанола избытком хромовой кислоты.



2-А6) Обозначим начальную концентрацию недеитерированного или дейтерированного дифенилметанола как C_0 , а концентрацию в момент времени t - как C_t . Обработка экспериментальных данных дала два графика (рисунки 2а и 2б), из которых можно определить константы скорости реакции первого порядка.

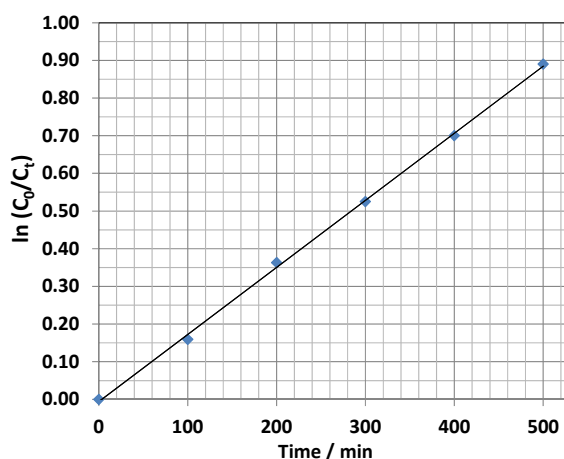


Рисунок 2а

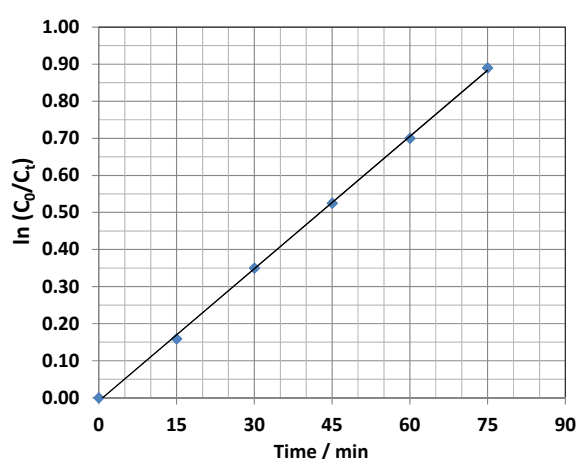


Рисунок 2б

Какой график соответствует окислению недеитерированного дифенилметанола, а какой – окислению дейтерированного? Для каждого утверждения поставьте **одну** галочку “✓” в кружке.

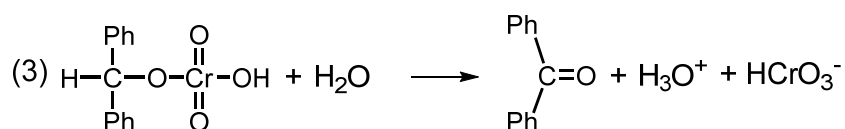
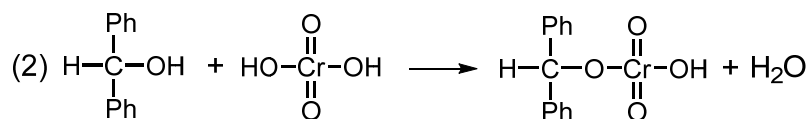
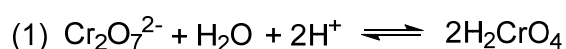
Окисление недеитерированного дифенилметанола: Рис. 2а Рис. 2б

Окисление дейтерированного дифенилметанола: Рис. 2а Рис. 2б

2-А7) Определите константы k_{CH} , k_{CD} (в мин^{-1}) и их отношение k_{CH}/k_{CD} для данной реакции по графикам из вопроса 2-А6).

Расчеты:

2-А8) Для данной реакции был предложен следующий механизм:



Приняв во внимание информацию из вопросов 2-А6) и 2-А7), укажите лимитирующую стадию. Поставьте галочку “✓” в **одном** из кружков.

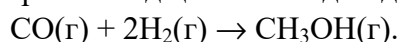
- Стадия (1)
 Стадия (2)
 Стадия (3)

Задача 3	А			В	Всего
	А1	А2	А3		
Максимум	7	3	8	6	24
Результат					

Задача 3: Термодинамика химических реакций

Часть А

Метанол в промышленности получают из смеси оксида углерода(II) и водорода над катализатором оксид цинка/оксид меди:



Стандартные энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ$) и абсолютные энтропии (S°) всех трех веществ в газообразном состоянии при комнатной температуре (298 К) и стандартном давлении 1 бар представлены в таблице:

Газ	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	S° , Дж/(моль·К)
CO(г)	-111	198
H ₂ (г)	0	131
CH ₃ OH(г)	-201	240

3-А1) Рассчитайте ΔH° , ΔS° , ΔG° , и K_p для данной реакции при 298 К.

Расчеты:

$$\Delta H^\circ = \dots\dots\dots \text{кДж/моль}$$

$$\Delta S^\circ = \dots\dots\dots \text{Дж/(моль·К)}$$

$$\Delta G^\circ = \dots\dots\dots \text{кДж/моль}$$

$$K_p = \dots\dots\dots$$

Код участника: RUS-1

Если вы не смогли рассчитать K_p при 298 К в пункте **3-A1**), используйте в дальнейших расчётах $K_p = 9 \times 10^5$.

3-A2) В промышленном реакторе данная реакция протекает при 600 К. Рассчитайте K_p при этой температуре, считая, что ΔH° и ΔS° не зависят от температуры.

Расчеты:

$$K_p = \dots\dots\dots$$

Если вы не смогли рассчитать K_p при 600 К в пункте **3-A2**), используйте далее значение $K_p = 1.0 \times 10^{-2}$.

3-А3) В промышленном реакторе смешивают газы в соотношении 2.00 моль H_2 на каждый моль CO . Мольная доля метанола в смеси, выходящей из реактора, составила 0.18. Рассчитайте общее давление в реакторе, считая, что в нем установилось равновесие при температуре 600 К.

Расчеты:

Общее давление = бар.

Часть В

3-В) Рассмотрим закрытую систему при 300 К. Система состоит из двух сосудов, разделенных краном (на рисунке подписан «valve»), объемом которого можно пренебречь. В сосуде **A** находится 0.100 моль аргона, а в сосуде **B** – 0.200 моль азота, давление в обоих сосудах одинаково и равно P . Объемы сосудов равны V_A и V_B , соответственно. Газы считайте идеальными.

Кран медленно открыли и дали установиться равновесию. Считая, что в системе образовалась идеальная газовая смесь, рассчитайте изменение энергии Гиббса (ΔG) при 300 К.

Расчет:

$\Delta G = \dots\dots\dots$ Дж

Задача 4	А				Всего
	A1	A2	A3	A4	
Максимум	4	1	5	6	16
Результат					

Задача 4: Электрохимия

Часть А. Гальваническая ячейка

Эксперимент проводится при 30.00 °С. Гальванический элемент состоит из водородного электрода [Pt(тв) | H₂(г) | H⁺(р-р)], представляющего собой погруженную в буферный раствор платиновую пластинку, находящуюся в контакте с газообразным водородом. Этот водородный электрод соединен с электродом, состоящим из пластинки металла (М), погруженной в раствор, содержащий ион металла M²⁺ в неизвестной концентрации. Эти два электрода соединены между собой солевым мостиком, как показано на рисунке 1.

Примечание:

Величины стандартных электродных потенциалов приведены в таблице 1.

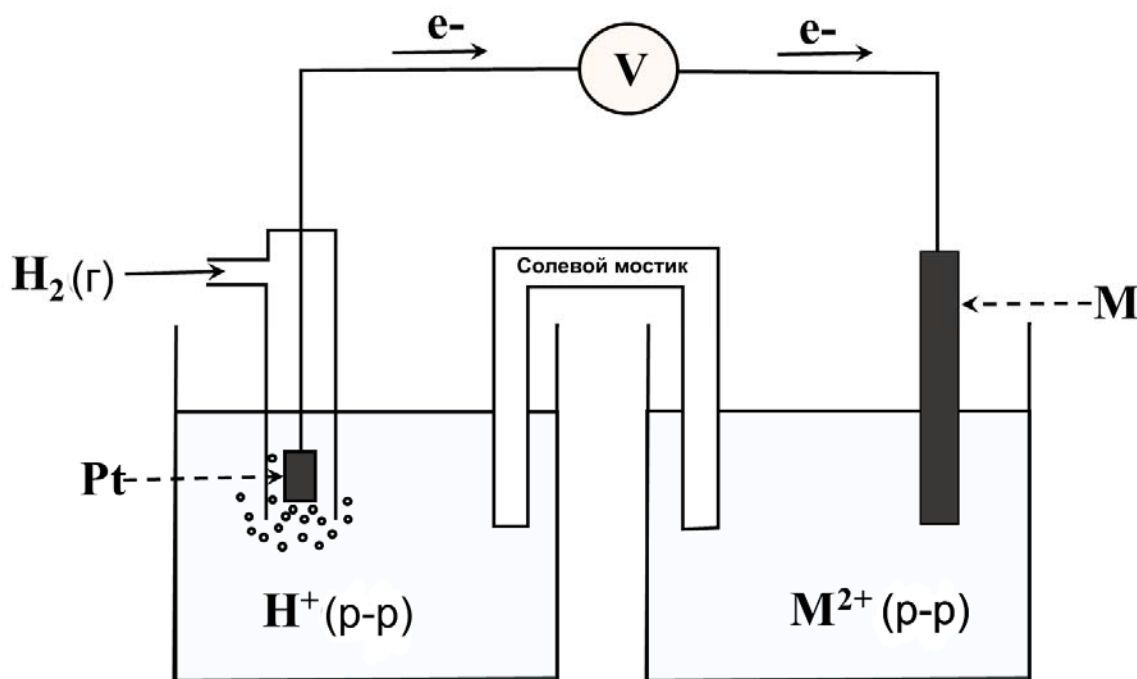


Рисунок 1. Гальванический элемент

Код участника: RUS-1

Таблица 1. Стандартные электродные потенциалы (для температур 298-308 К)

Полуреакция		E° (В)
$Ba^{2+}(aq) + 2e^-$	\longrightarrow Ba(s)	-2.912
$Sr^{2+}(aq) + 2e^-$	\longrightarrow Sr(s)	-2.899
$Ca^{2+}(aq) + 2e^-$	\longrightarrow Ca(s)	-2.868
$Er^{2+}(aq) + 2e^-$	\longrightarrow Er(s)	-2.000
$Ti^{2+}(aq) + 2e^-$	\longrightarrow Ti(s)	-1.630
$Mn^{2+}(aq) + 2e^-$	\longrightarrow Mn(s)	-1.185
$V^{2+}(aq) + 2e^-$	\longrightarrow V(s)	-1.175
$Cr^{2+}(aq) + 2e^-$	\longrightarrow Cr(s)	-0.913
$Fe^{2+}(aq) + 2e^-$	\longrightarrow Fe(s)	-0.447
$Cd^{2+}(aq) + 2e^-$	\longrightarrow Cd(s)	-0.403
$Co^{2+}(aq) + 2e^-$	\longrightarrow Co(s)	-0.280
$Ni^{2+}(aq) + 2e^-$	\longrightarrow Ni(s)	-0.257
$Sn^{2+}(aq) + 2e^-$	\longrightarrow Sn(s)	-0.138
$Pb^{2+}(aq) + 2e^-$	\longrightarrow Pb(s)	-0.126
$2H^+(aq) + 2e^-$	\longrightarrow H ₂ (g)	0.000
$Sn^{4+}(aq) + 2e^-$	\longrightarrow Sn ²⁺ (aq)	+0.151
$Cu^{2+}(aq) + e^-$	\longrightarrow Cu ⁺ (aq)	+0.153
$Ge^{2+}(aq) + 2e^-$	\longrightarrow Ge(s)	+0.240
$VO^{2+}(aq) + 2H^+(aq) + e^-$	\longrightarrow V ³⁺ (aq) + H ₂ O(l)	+0.337
$Cu^{2+}(aq) + 2e^-$	\longrightarrow Cu(s)	+0.340
$Tc^{2+}(aq) + 2e^-$	\longrightarrow Tc(s)	+0.400
$Ru^{2+}(aq) + 2e^-$	\longrightarrow Ru(s)	+0.455
$I_2(s) + 2e^-$	\longrightarrow 2I ⁻ (aq)	+0.535
$UO_2^{2+}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^-$	\longrightarrow U ⁴⁺ (aq) + 2H ₂ O(l)	+0.612
$PtCl_4^{2-}(aq) + 2e^-$	\longrightarrow Pt(s) + 4Cl ⁻ (aq)	+0.755
$Fe^{3+}(aq) + e^-$	\longrightarrow Fe ²⁺ (aq)	+0.770
$Hg_2^{2+}(aq) + 2e^-$	\longrightarrow 2Hg(l)	+0.797
$Hg^{2+}(aq) + 2e^-$	\longrightarrow Hg(l)	+0.851
$2Hg^{2+}(aq) + 2e^-$	\longrightarrow Hg ₂ ²⁺ (aq)	+0.920
$Pt^{2+}(aq) + 2e^-$	\longrightarrow Pt(s)	+1.180
$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^-$	\longrightarrow Mn ²⁺ (aq) + 2H ₂ O(l)	+1.224
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^-$	\longrightarrow 2Cr ³⁺ (aq) + 7H ₂ O(l)	+1.360
$Co^{3+}(aq) + e^-$	\longrightarrow Co ²⁺ (aq)	+1.920
$S_2O_8^{2-}(aq) + 2e^-$	\longrightarrow 2SO ₄ ²⁻ (aq)	+2.010

Код участника: RUS-1

4-A1) Если при 30.00 °C величина Q (см. примечание для понимания того, чему равна эта величина) для всего гальванического элемента равна $2.18 \cdot 10^{-4}$, то его э.д.с. при этом составляет +0.450 В. Рассчитайте величину стандартного электродного потенциала (E°) металла **M** и установите, что это за металл.

Примечание: $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$

Вычисления:

Стандартный электродный потенциал металла **M** равен В
(Ответ приведите с 3 знаками после запятой)

Химический символ металла **M**:

4-A2) Запишите уравнение самопроизвольной реакции, протекающей в данном гальваническом элементе.

Код участника: RUS-1

4-А3) В гальваническом элементе (рисунок 1) концентрацию ионов металла M^{2+} в растворе можно определить с помощью иодометрического титрования. Для этого аликвоту 25.00 мл раствора M^{2+} поместили в коническую колбу и добавили избыток KI. На титрование полученной смеси было затрачено 25.05 мл 0.800 M раствора тиосульфата натрия. Запишите уравнения всех окислительно-восстановительных реакций, которые протекают в ходе данного анализа, и рассчитайте концентрацию ионов металла M^{2+} в растворе.

Вычисления и уравнения:

Концентрация M^{2+} в растворе равнаM

(Ответ приведите с 3 знаками после запятой)

Если вы не смогли рассчитать концентрацию M^{2+} , то при дальнейших расчетах примите ее равной 0.950 M.

Код участника: RUS-1

4-А4) Если давление газообразного водорода в гальваническом элементе (рисунок 1) равно 0.360 бар, а платиновая пластинка погружена в 500 мл буферного раствора, содержащего 0.050 моль молочной кислоты ($\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$) и 0.025 моль ее натриевой соли ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$), то э.д.с. такого элемента равна +0.534 В. Рассчитайте величину рН буферного раствора и константу диссоциации (K_a) молочной кислоты при 30.00 °С.

Вычисление рН буферного раствора:

рН буферного раствора равно

(Ответ приведите с 2 знаками после запятой)

Если вы не смогли рассчитать величину рН, то для дальнейших расчетов используйте величину рН = 3.46.

Расчет константы диссоциации (K_a) молочной кислоты:

Константа диссоциации молочной кислоты равна

(Ответ приведите с 2 знаками после запятой)

Задача 5	A		B	C		D	Всего
	A1	A2		C1	C2		
Максимум	1	1	3	1	2	2	10
Результат							

Задача 5: Фосфаты и силикаты в почве

Распределение и подвижность соединений фосфора в почве обычно изучают экстракционными методами. Экстракцию проводят последовательно с помощью кислотных и щелочных реагентов, чтобы разделить на фракции неорганический фосфор из почвы. Образец почвы был подвергнут экстракции и проанализирован следующим образом:

Часть А. Определение общего содержания фосфатов (PO_4^{3-}) и силикатов (SiO_4^{4-})

Из образца почвы массой 5.00 г было получено 50.0 мл экстракта, в котором находятся весь фосфор и кремний из данного образца почвы.

Экстракт был исследован на общее содержание фосфора и кремния. Содержание фосфора и кремния равны 5.16 мг/л и 5.35 мг/л, соответственно.

5-A1) Определите массу PO_4^{3-} в мг на 1.00 г почвы.

Место для расчетов:

1 г почвы содержит _____ мг PO_4^{3-}

(ответ приведите с 3 знаками после запятой)

5-A2) Определите массу SiO_4^{4-} в мг на 1.00 г почвы.

Место для расчетов:

1 г почвы содержит _____ мг SiO_4^{4-}

(ответ приведите с 3 знаками после запятой)

Код участника: RUS-1

Часть В. Определение доступного PO_4^{3-} в кислотном экстракте

Содержание фосфатов можно определить с помощью метода получения молибденовой сини. Один моль фосфат-ионов превращается в один моль молибденовой сини. Этот метод используется для определения фосфатов в кислотном экстракте. Оптическая плотность (A) и светопропускание (T) определяются при 800 нм. Молярный коэффициент экстинкции молибденовой сини равен $6720 \text{ M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Все измерения проводились в кювете с длиной оптического пути 1.00 см.

Светопропускание и оптическая плотность определяются по следующим уравнениям:

$$T = I / I_0$$

$$A = \lg(I_0 / I)$$

где I – интенсивность светового потока, прошедшего через кювету;
 I_0 – интенсивность падающего света.

5-B1) При исследовании образцов с большой концентрацией фосфатов в качестве раствора сравнения (ноля оптической плотности) используется $7.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ раствор молибденовой сини. Светопропускание исследуемого раствора равно 0.55 относительно выбранной калибровки. Вычислите концентрацию фосфатов (в моль/л) в исследуемом растворе.

Место для расчетов

Концентрация фосфатов в исследуемом растворе = _____ моль/л

Часть С. Определение PO_4^{3-} и SiO_4^{4-} в щелочном экстракте

В щелочном растворе фосфат- и силикат-ионы реагируют с молибдат-ионами, образуя желтые молибдофосфат и молибдосиликат. Последующее восстановление данных соединений аскорбиновой кислотой приводит к образованию интенсивно окрашенных соединений. Оба соединения имеют максимум оптической плотности при 800 нм.

Добавление винной кислоты устраняет мешающее действие силикатов на определение фосфатов.

Для получения калибровочных графиков были исследованы два ряда стандартных растворов фосфат-ионов (с добавлением и без добавления винной кислоты) и серия стандартных растворов силикат-ионов без добавления винной кислоты. Полученные линейные уравнения калибровочных графиков представлены в следующей таблице:

Условия проведения анализа	Уравнение калибровочной прямой
Фосфат-ионы с добавлением и без добавления винной кислоты	$y = 6720x_1$
Силикат-ионы без добавления винной кислоты	$y = 868x_2$

y – оптическая плотность при 800 нм,
 x_1 – концентрация фосфат-ионов в моль/л,
 x_2 – концентрация силикат-ионов в моль/л

Оптическая плотность щелочного экстракта почвы при 800 нм после проведения соответствующих превращений без добавления винной кислотой составила 0.510, а с добавлением винной кислотой 0.267.

5-С1) Вычислите концентрацию фосфат-ионов (в моль/л) в щелочном экстракте, а также содержание фосфора в данном экстракте (в мг/л).

Место для расчетов

Концентрация PO_4^{3-} = _____ моль/л

Содержание P = _____ мг/л

(ответ приведите с 2 знаками после запятой)

Код участника: RUS-1

5-C2) Вычислите концентрацию силикат-ионов (в моль/л) в щелочном экстракте, а также содержание кремния в данном экстракте (в мг/л).

Место для расчетов

Концентрация SiO_4^{4-} = моль/л

Содержание Si = мг/л
(ответ приведите с 2 знаками после запятой)

Часть D. Предварительное концентрирование фосфомолибдата аммония

100 мл водного раствора фосфомолибдата аммония $((\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$ экстрагируют с помощью 5.0 мл органического растворителя. Коэффициент распределения (K_{ow}) представляет собой отношение концентрации экстрагируемого соединения в органической фазе (c_o) к концентрации в водной фазе (c_w). Для фосфомолибдата аммония $K_{ow} = 5.0$. Молярный коэффициент экстинкции для фосфомолибдата аммония в органической фазе равен $5000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

5-D) Определите общую массу фосфора (в мг) в исходном водном растворе, если оптическая плотность органической фазы после экстракции равна 0.200. Длина оптического пути кюветы равна 1.00 см.

Место для расчетов:

Общая масса P в исходном водном растворе = _____ мг

Задача 6	А		В			С		Всего
	А1	А2	В1	В2	В3	С1	С2	
Максимум	3	8	4	3.5	5	2	4	29.5
Результат								

Задача 6: Железо

Железо (Fe) – это четвертый по распространённости элемент в земной коре. Оно используется человечеством уже более 5000 лет.

Часть А

Чистое железо легко окисляется, и это ограничивает его применение. Элемент **X** используется в сплавах железа как добавка, которая увеличивает стойкость сплава к окислению.

6-A1) Ниже приведена некоторая информация про элемент **X**:

- (1) Первый электрон, который удаляется при ионизации атома **X**, имеет квантовые числа, связанные соотношением: $n_1 = 4 - l_1$.
- (2) Второй электрон, который удаляется при ионизации атома **X**, имеет квантовые числа, связанные соотношением: $n_2 = 5 - l_2$.
- (3) Атомная масса атома **X** меньше, чем атомная масса Fe.

Установите элемент **X**.

(Запишите химический символ элемента, как он указан в периодической системе)

6-A2) Оба элемента Fe и X имеют одинаковую объемно-центрированную кубическую решетку. Считайте, что атомы железа представляют собой жёсткие сферы. Объем атомов железа, приходящихся на одну элементарную ячейку, равен $1.59 \times 10^{-23} \text{ см}^3$. Объем элементарной ячейки X равен 0.0252 нм^3 . Твердый раствор замещения

образуется, если $\Delta R = \left(\frac{|R_X - R_{Fe}|}{R_{Fe}} \right) \times 100$ если величина ΔR меньше или равна 15, где R_X и R_{Fe} – атомные радиусы X и Fe, соответственно. Могут ли X и Fe образовывать твердый раствор замещения? Обязательно приведите ваш расчет. **Без расчета ответ на этот вопрос оцениваться не будет.** Объем сферы равен .

Ответ (Поставьте ✓ в соответствующем квадратике.)

Да ($\Delta R \leq 15$) Нет ($\Delta R > 15$)

Расчёты

$R_{Fe} = \dots\dots\dots \text{nm}$ $R_X = \dots\dots\dots \text{nm}$ $\Delta R = \dots\dots\dots$

Код участника: RUS-1

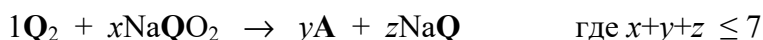
Часть В

Железо в природной воде присутствует в форме соли $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, которая диссоциирует на Fe^{2+} и HCO_3^- . Для того, чтобы удалить растворенное железо из воды, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ окисляют до нерастворимого $\text{Fe}(\text{OH})_3$, который может быть отфильтрован.

6-B1) Ион Fe^{2+} может быть окислен с помощью KMnO_4 в щелочном растворе с образованием осадков $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и MnO_2 . Запишите сокращённое ионное уравнение этой реакции в щелочной среде.

В условиях этой реакции ионы HCO_3^- превращаются в ионы CO_3^{2-} . Запишите сокращённое ионное уравнение этой реакции в щелочной среде.

6-B2) Вещество **A** молекулярного строения содержит больше двух атомов и является сильным окислителем. Оно может быть получено при взаимодействии двухатомной молекулы галогена (Q_2) и NaQO_2 .



где x , y и z – коэффициенты уравнения реакции. Известно, что среди галогеноводородов вещество HQ имеет самую низкую температуру кипения. Определите **Q**. Нарисуйте структуру Льюиса для **A**, с нулевыми формальными зарядами на всех атомах, если известно, что в **A** есть неспаренный электрон.

(Запишите химический символ элемента, как он указан в периодической системе)

6-B3) Соединение **D** представляет собой нестабильный окислитель, который может быть использован для удаления $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ из воды. Оно состоит из химических элементов **G**, **Z** и водорода, причем степень окисления элемента **Z** равна +1. В этом соединении водород связан с более электроотрицательным элементом из двух. Ниже приведена некоторая информация про элементы **G** и **Z**:

- (1) **G** обычно существует в виде двухатомной молекулы G_2 .
- (2) **Z** содержит на один протон меньше, чем элемент **E**. **E** существует в виде газа при стандартных условиях. Z_2 представляет собой летучее твердое вещество.
- (3) Соединение EG_3 имеет пирамидальное строение.

Определите элементы **G** и **Z**, а также нарисуйте структурную формулу соединения **D**, обозначив связи между атомами чёрточками.

(Запишите подходящий символ элемента, как он указан в периодической системе)

Часть С

^{59}Fe представляет собой радиоактивный изотоп, который нашел применение в исследовании метаболизма железа в селезенке. Этот изотоп разлагается до ^{59}Co согласно следующей схеме:



6-С1) Что представляют собой **a** и **b** в уравнении (1)? (Поставьте ✓ в соответствующие поля таблицы.)

протон	нейтрон	бета-частица	позитрон	альфа-частица	гамма-частица

6-С2) Изотоп ^{59}Fe оставили распадаться согласно уравнению (1) на 178 дней, что составляет n периодов его полураспада ($t_{1/2}$). При этом мольное отношение ^{59}Co к ^{59}Fe составило 15:1. Если принять, что n – целое число, то чему равен период полураспада ^{59}Fe , выраженный в днях? Приведите расчеты.

Задача 7	A					Всего
	A1	A2	A3	A4	A5	
Максимум	4.5	1.5	6	6	2	20
Результат						

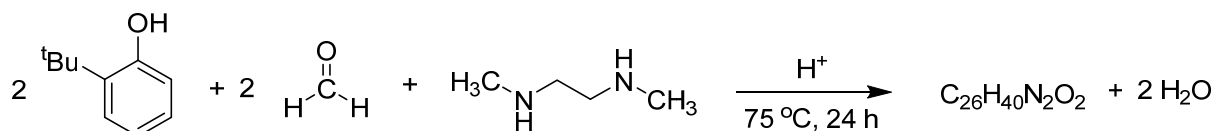
Задача 7: Химическая головоломка

Комплексы титана активно исследуются на предмет противоопухолевой активности. На активность этих соединений влияют многие факторы, такие как размер частицы,

Код участника: RUS-1

изомерия и т. д. В данной задаче будет рассмотрен синтез и характеристика ряда комплексов титана.

7-A1) Взаимодействие двух эквивалентов *2-трет*-бутилфенола и двух эквивалентов формальдегида с *N,N'*-диметилэтилендиамином-1,2 в кислой среде при 75 °С приводит к образованию трех основных продуктов с одинаковой брутто-формулой $C_{26}H_{40}N_2O_2$, как показано в уравнении ниже. Запишите структурные формулы всех трех основных продуктов этой реакции.



Продукт 1:

Продукт 2:

Продукт 3:

7-A2) Если в этой реакции использовать 2,4-ди-*трет*-бутилфенол вместо 2-*трет*-бутилфенола при том же соотношении реагентов, что и в пункте **7-A1**), образуется только один продукт – вещество **X**. Запишите структурную формулу соединения **X**.

Код участника: RUS-1

Продуктами взаимодействия соединения **X** с $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ [^iPr = изопропил] в диэтиловом эфире в инертной атмосфере при комнатной температуре являются шестикоординированный комплекс титана **Y** (желтый кристаллический осадок) и изопропиловый спирт (уравнение 1).

(уравнение 1)

Исследование УФ-спектров соединений **X**, $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ и **Y** показало, что только в спектре **Y** наблюдается поглощение при $\lambda = 370$ нм. Результаты исследования зависимости поглощения при $\lambda = 370$ нм от соотношения объемов бензольных растворов **X** и $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (концентрация каждого из исходных растворов равна 0.50 М) приведены ниже:

Объем X (мл)	Объем $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (мл)	Объем бензола (мл)	Оптическая плотность
0	1.20	1.80	0.05
0.20	1.00	1.80	0.25
0.30	0.90	1.80	0.38
0.50	0.70	1.80	0.59
0.78	0.42	1.80	0.48
0.90	0.30	1.80	0.38
1.10	0.10	1.80	0.17
1.20	0	1.80	0.02

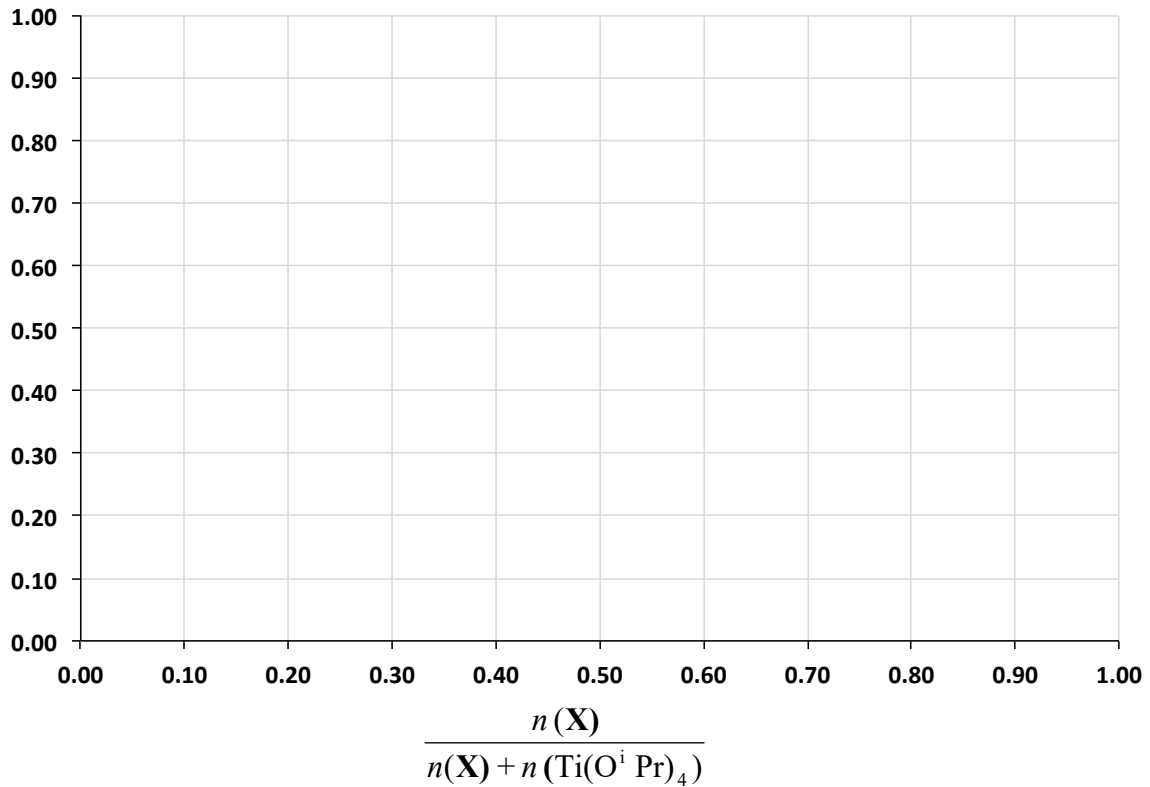
7-А3) **Рассчитайте** соответствующие отношения и **запишите** их в таблицу ниже

$\frac{n(\mathbf{X})}{n(\mathbf{X}) + n(\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4)}$	Оптическая плотность
	0.05
	0.25
	0.38
	0.59
	0.48
	0.38
	0.17
	0.02

(приведите 2 цифры после запятой)

Нарисуйте график зависимости оптической плотности

от отношения $\frac{n(\mathbf{X})}{n(\mathbf{X}) + n(\text{Ti}(\text{O}^i \text{Pr})_4)}$.



Соотношение $\frac{n(\mathbf{X})}{n(\mathbf{X}) + n(\text{Ti}(\text{O}^i \text{Pr})_4)}$, при котором поглощение достигает максимума, показывает мольное соотношение $\text{Ti} : \mathbf{X}$ в комплексе \mathbf{Y} .

Используя график, **установите** мольное соотношение $\text{Ti} : \mathbf{X}$ в комплексе \mathbf{Y} .

Мольное соотношение $\text{Ti} : \mathbf{X}$ в комплексе \mathbf{Y}

7-А4) Координационное число Ti в комплексе Y равно шести. ИК-спектр Y не содержит широкой полосы поглощения в диапазоне $3200-3600\text{ см}^{-1}$. Комплекс Y существует в виде трех диастереомеров. Игнорируя стереохимию атомов азота N , **нарисуйте** структурные формулы всех трех диастереомеров.

Внимание, нет необходимости рисовать полную структуру лиганда. Достаточно изобразить только донорные атомы, которые принимают участие в координации с титаном, соединив их дугами, как показано на примере ниже:

Например, лиганд:

рисуетя как:

****Если бы не смогли установить структуру лиганда X в п. 7-А2), используйте следующее условное обозначение лиганда для соединения X (A и Z – донорные атомы):**

Структурная формула диастереомера 1:

Структурная формула диастереомера 2:

Структурная формула диастереомера 3:

7-A5) При определенных условиях реакция, показанная в уравнении 1, приводит к образованию только одного диастереомера **Y**. Диастереомеры **Y** не могут превращаться друг в друга (отсутствует миграция лигандов). В ^1H ЯМР спектре **Y** в CDCl_3 наблюдается 4 синглета при δ 1.25, 1.30, 1.66 и 1.72 м. д., которые соответствуют *tert*-бутильным группам. Нарисуйте единственно возможную структурную формулу диастереомера **Y**, согласующуюся с условиями задачи.

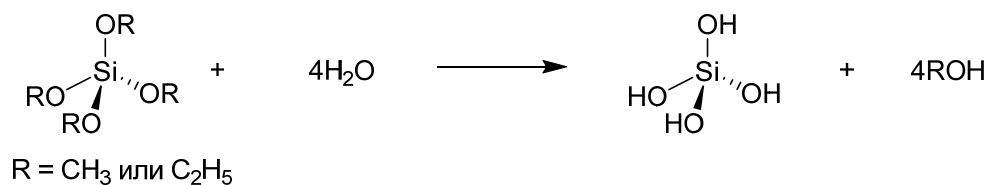
(Нет необходимости рисовать полную структурную формулу лиганда. Достаточно изобразить только донорные атомы, которые принимают участие в координации к титану, соединив их дугами, как показано в п. 7-A4.)

Задача 8	A					Всего
	A1	A2	A3	A4	A5	
Максимум	6	5.5	3	4	1.5	20
Результат						

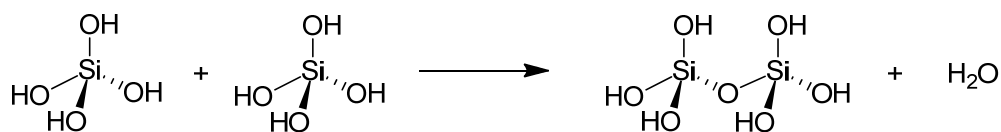
Задача 8: Поверхность кремнезема

Диоксид кремния (кремнезем) существует как в кристаллической, так и в аморфной форме. Его можно синтезировать с использованием золь-гель метода, исходя из таких алкоксидов кремния, как тетраметоксисилан (ТМОС) и тетраэтоксисилан (ТЭОС). Детали этого процесса изображены на рисунке ниже:

а. Гидролиз

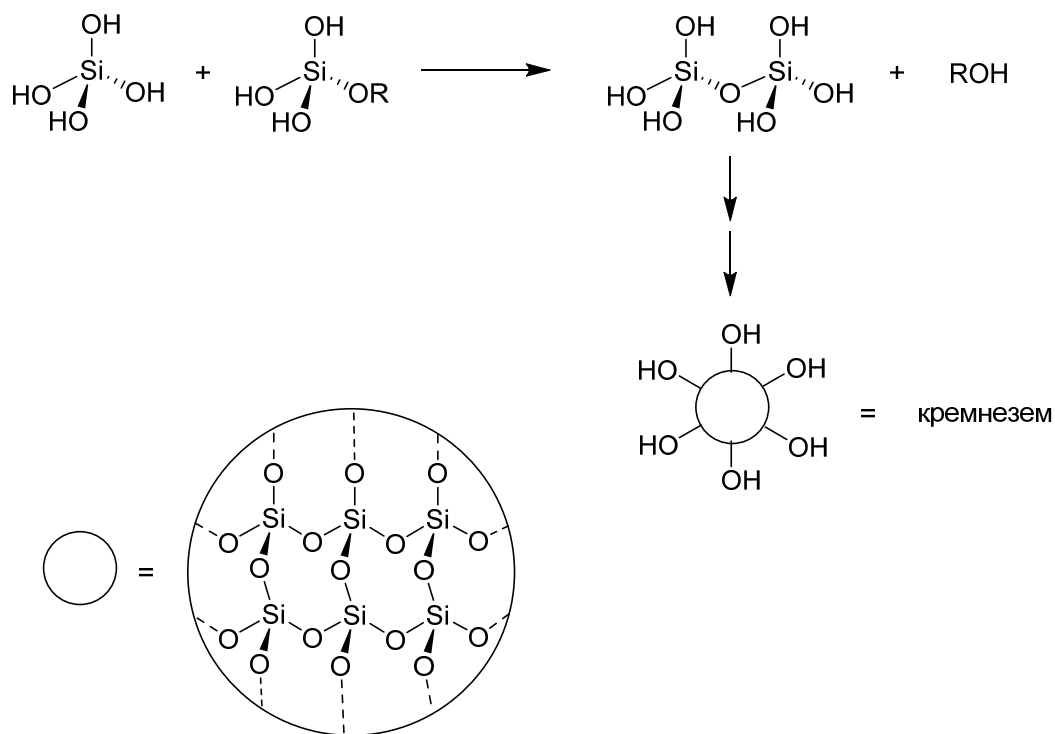


б. Конденсация с выделением воды

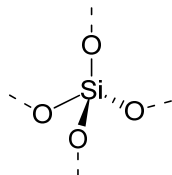


с. Конденсация с выделением спирта

Код участника: RUS-1



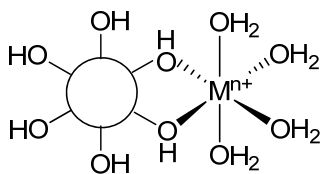
В объеме кремнезема каждый атом кремния связан с четырьмя атомами кислорода, которые образуют тетраэдр вокруг атома кремния, что формирует непрерывную трехмерную решетку. Ближайшее окружение атома кремния в объеме его оксида показано ниже:



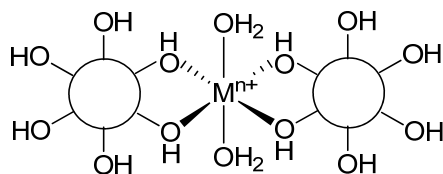
8-A1) На поверхности кремнезема наблюдаются три типа ближайшего окружения атомов кремния.

Нарисуйте все три типа ближайшего окружения атомов кремния на поверхности кремнезема (по аналогии с примером выше):

Кремнезем используют как эффективный адсорбент ионов металлов из воды. Ниже показаны предполагаемые структуры комплексов иона металла с поверхностью кремнезема:



I



II

8-A2) При адсорбции ионов Cu^{2+} на кремнеземе цвет последнего изменяется с белого на голубой. При этом в видимом спектре наблюдается широкая полоса поглощения (с плечом) с максимумом при $\lambda_{\text{max}} = 550$ нм. Считая, что Cu^{2+} , связываясь с кремнеземом, образует координационную структуру типа II, нарисуйте диаграмму расщепления d -орбиталей иона Cu^{2+} . На диаграмме отметьте название каждой орбитали, а также их заполнение электронами. Точно укажите орбитали, между которыми возможен переход (или переходы) электрона при поглощении видимого света.

Диаграмма расщепления орбиталей:

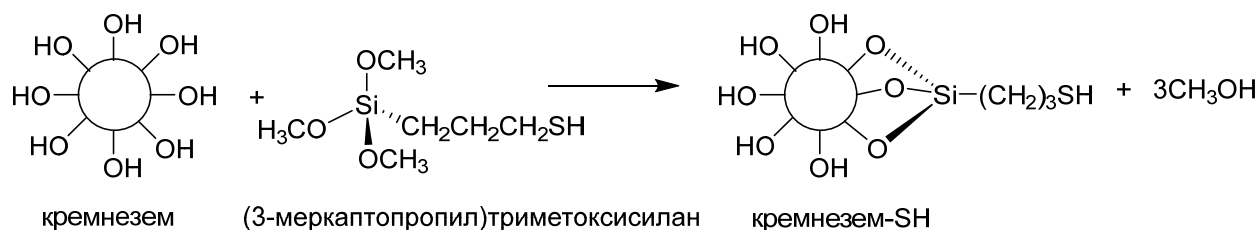
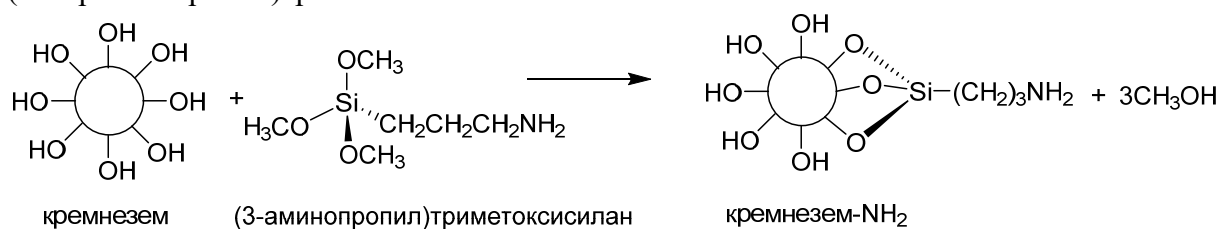
Укажите с какой(их) орбиталей на какую происходит перенос электрона при том или ином электронном переходе:

8-A3) Полагая, что все ионы металлов первого переходного ряда образуют на поверхности кремнезема комплексы, строение которых аналогично комплексу Cu^{2+} , укажите, какой ион или какие ионы будут иметь картину электронных переходов, аналогичную таковой в комплексе Cu^{2+} ? Ион металла или ионы металлов должны находиться в степени окисления +2 или +3. Учтите, что как силанольные группы (Si-OH), так и молекулы воды являются лигандами слабого поля.

Немодифицированный кремнезем неселективно связывает разные ионы металлов. Для увеличения селективности поверхность кремнезема модифицируют прививанием

Код участника: RUS-1

различных органических молекул, например, (3-аминопропил)триметоксисиланом и (3-меркаптопропил)триметоксисиланом:



8-A4) Ион Hg^{2+} связывается только с атомами серы групп кремнезем-SH на поверхности кремнезема. При этом образуется **симметричный** комплекс состава $[\text{Hg}(\text{кремнезем-SH})_2]^{2+}$.

Нарисуйте структурную формулу комплекса $[\text{Hg}(\text{кремнезем-SH})_2]^{2+}$, укажите направление системы координат относительно химических связей в комплексе и нарисуйте диаграмму расщепления d -орбиталей в нем. (При рисовании структуры вы можете использовать R-SH вместо кремнезем-SH.)

Структура:

диаграмма расщепления d -орбиталей:

8-A5) Укажите, являются ли верными следующие утверждения:

а) В комплексе $[(\text{Hg}(\text{кремнезем-SH})_x)]^{2+}$ наблюдаются $d-d$ -электронные переходы

Правда Ложь

б) Аминные комплексы меди (II) со схожей геометрией имеют окраску похожую на окраску комплексов $[(\text{Cu}(\text{кремнезем-NH}_2)_x)]^{2+}$

Правда Ложь

с) В спектре поглощения в видимой области λ_{max} комплекса $[(\text{Cu}(\text{кремнезем-NH}_2)_x)]^{2+}$ больше, чем у комплекса $[(\text{Cu}(\text{кремнезем-OH})_x)]^{2+}$.

Правда Ложь

Задача 9	А			Всего
	A1	A2	A3	
Максимум	6	6	11	23
Результат				

Задача 9: Вперед к неизвестному

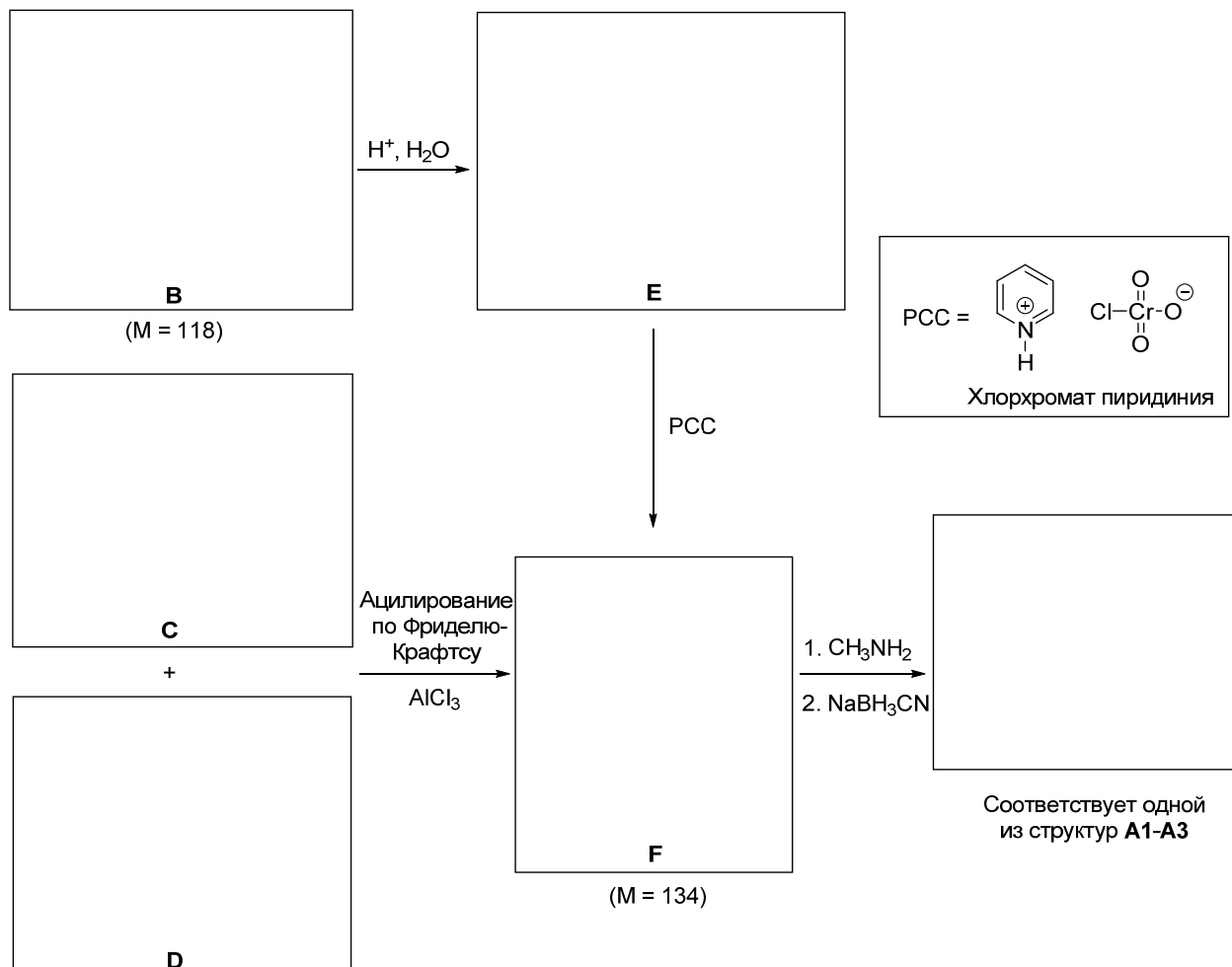
9-A1) Органическое соединение **A**, состоящее из трех химических элементов, имеет молярную массу 149 (округлено до целых) и является **хиральным**.

В ^1H ЯМР спектре соединения **A** присутствуют сигналы трех типов ароматических протонов (наряду с сигналами в других областях спектра), а в ^{13}C ЯМР спектре наблюдается 8 сигналов, из которых 4 находятся в районе 120-140 м. д.

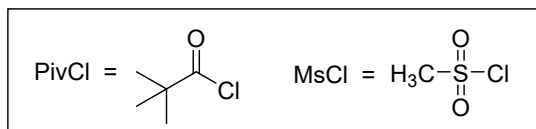
Соединение **A** может быть получено путем взаимодействия карбонильного соединения с метиламином в присутствии NaBH_3CN . Изобразите все возможные структурные формулы соединения **A**, удовлетворяющие условию. Указывать стереохимию необязательно. **Не включайте в ответ пространственные изомеры.**

A1	A2	A3
-----------	-----------	-----------

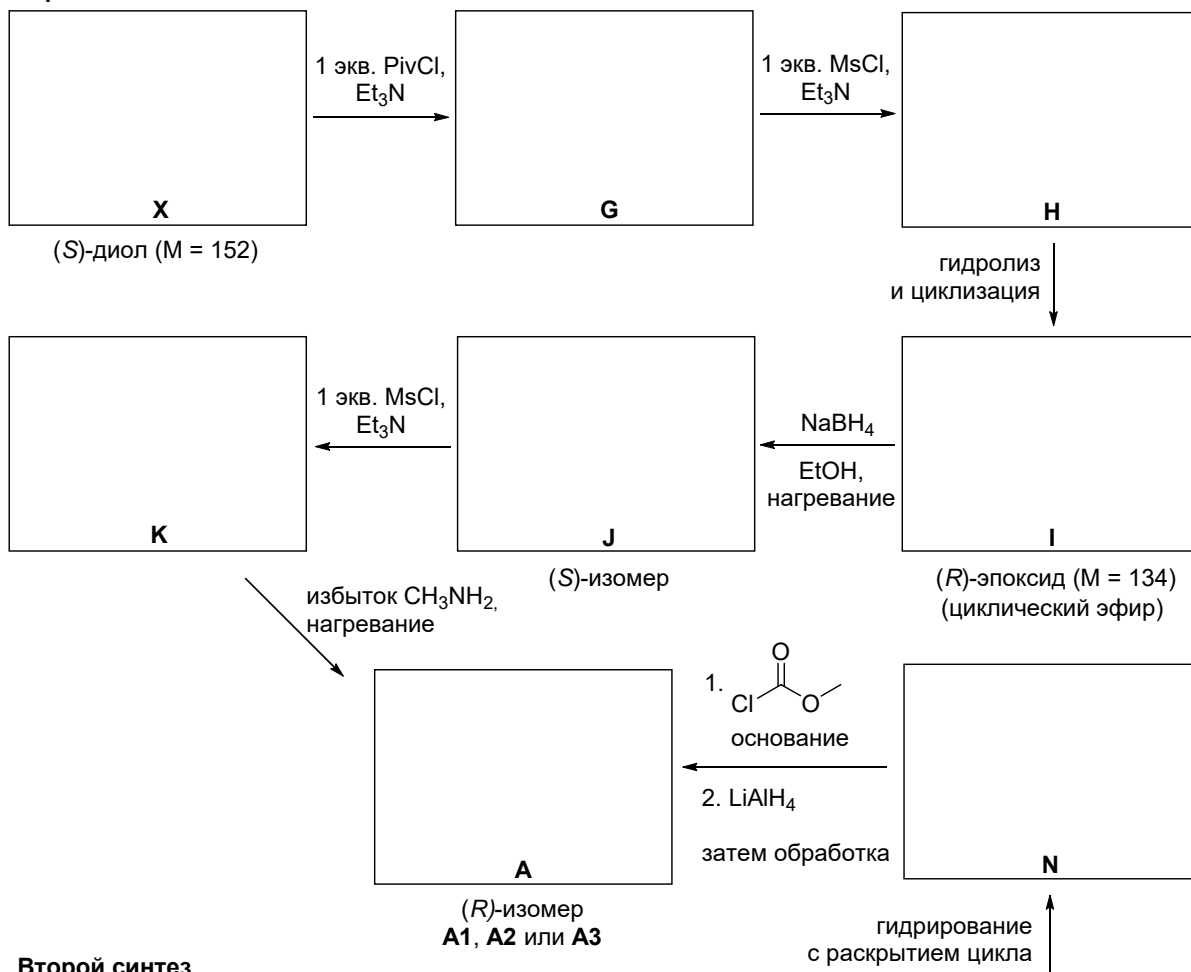
9-A2) Один из возможных структурных изомеров **A** (со структурой **A1**, **A2** или **A3**) может быть синтезирован из соединения **B** или из соединений **C** и **D** по представленной ниже схеме. Изобразите структурные формулы соединений **B-F**.



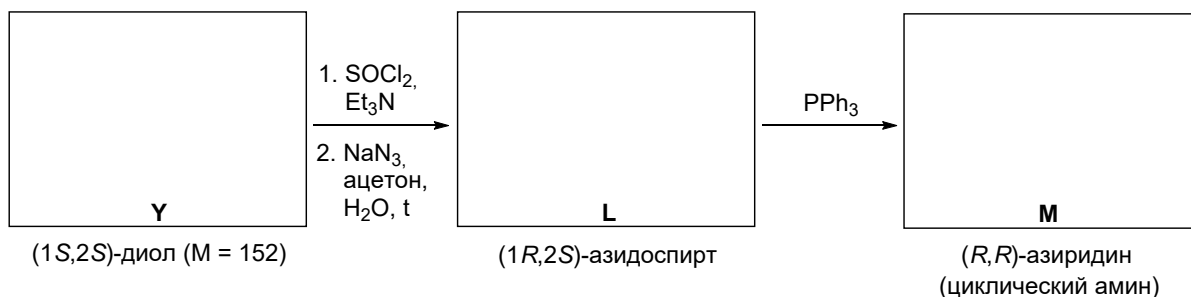
9-A3) Соединение **A** является (*R*)-энантимером одной из структур **A1-A3**. Оно может быть получено из вицинальных диолов **X** и **Y** по представленной ниже схеме. Оба диола являются структурными изомерами друг друга и содержат на один атом углерода меньше, чем соединение **A**. Изобразите структурные формулы соединений **G-N**, **X**, **Y** и (*R*)-изомера соединения **A**. Обязательно укажите стереохимию всех соединений.



Первый синтез



Второй синтез



Код участника: RUS-1

Задача 10	А		В		Всего
	A1	B1	B2		
Максимум	20.5	4	5.5	30	
Результат					

Задача 10: Полный синтез алкалоидов

Алкалоиды – это класс азотсодержащих природных соединений. Их особенностями являются сложность строения и высокая биологическая активность. Эта задача основана на химии двух алкалоидов – сауристолактама и панкратистатина.

Часть А

Сауристолактама обладает цитотоксическими свойствами по отношению к разным видам раковых клеток. Он может быть получен согласно синтетической последовательности, представленной ниже на схеме. (^1H ЯМР спектры были зарегистрированы в CDCl_3 при 300 МГц.)

10-A1) Определите структуры соединений **A-G**, описанных в схеме. Запишите ваш ответ в лист ответов на следующей странице.

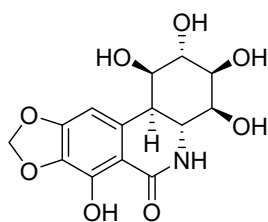
Структурные формулы **A-G**.

A	B
C	D

<p style="text-align: right;">E</p>	<p style="text-align: right;">F</p>
<p style="text-align: right;">G</p>	

Часть В

Панкратистатин, выделенный из ликориса лучистого, растущего на Гавайях, обладает высокой ингибирующей активностью по отношению к раковым клеткам, а также высокой антивирусной активностью.



Панкратистатин

Панкратистатин может быть получен из промежуточных продуктов **X1** и **X2**. Синтез этих промежуточных продуктов изображен на схемах ниже.

10-B1) Нарисуйте структурные формулы соединений **A** и **B**.

10-B2) Промежуточный продукт **X1** (единственный энантиомер с указанной на рисунке стереохимией) был помечен дейтерием. Нарисуйте структурную формулу соединения

Код участника: RUS-1

Е в конформации кресла и соединения F с указанием стереохимии. Что представляет собой атом Y в промежуточном продукте X2: протий (^1H) или дейтерий (^2H)?

Задача 11	A		Всего
	A1	A2	
Максимум	10	2	12
Результат			

Задача 11: Искривление и хиральность

транс-Циклооктен обладает хиральной плоскостью и высоким энергетическим барьером рацемизации. Двойная связь *транс*-циклооктена искривлена, вследствие чего данная молекула проявляет исключительную реакционную способность в реакциях циклоприсоединения.

В 2011 году Фокс и сотрудники разработали фотохимический метод синтеза различных производных *транс*-циклооктена. Этот процесс не является стереоселективным и описывается следующей схемой.

11-A1) Изобразите структурные формулы всех возможных стереоизомеров соединения **3**, которые могут быть получены путем восстановления соединения **2**. Обозначать конфигурацию по *R,S*-номенклатуре необязательно.

Код участника: RUS-1

11-A2) Сколько стереоизомеров соединения **4** будет получено, если в реакцию получения **4** вводят только один стереоизомер соединения **3**?

Число образующихся стереоизомеров соединения **4** =

Если образуется больше одного стереоизомера соединения **4**, можно ли разделить их ахиральной хроматографией?

Да

Нет