

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

Теоретический тур

"Bonding the World with Chemistry"

**49-я Международная
химическая олимпиада
Nakhon Pathom, THAILAND**



Общие указания

- **Страницы:** Этот комплект содержит 11 теоретических задач на 54 страницах.
- **Ознакомление с задачами:** Перед началом теоретического тура у вас будет 15 минут, чтобы прочитать задачи. **В течение этого времени вам запрещено писать 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 катализатора	5	6
2	Кинетический изотопный эффект и энергия нулевых колебаний	9	6
3	Термодинамика химических реакций	15	6
4	Электрохимия	19	5
5	Фосфаты и силикаты в почве	24	5
6	Железо	24	6
7	Химический пазл	34	6
8	Поверхность кремнезема	40	5
9	Вперед к неизвестному	45	6
10	Полный синтез алкалоидов	48	7
11	Твист-конформация и хиральность	53	2

Задача 1

6 баллов

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 прямой дегидрирования в присутствии гетерогенного катализатора. Однако такой путь экономически невыгоден из-за особенностей реакции. Приведите ответ для каждого из следующих вопросов.

Дополнительная информация:

$$H_{\text{bond}}(\text{C}=\text{C}) = 1.77 \times H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C}),$$

$$H_{\text{bond}}(\text{H}-\text{H}) = 1.05 \times H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H}),$$

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

1-A1) Каково изменение энтальпии в реакции прямого дегидрирования пропана?

Выведите уравнение изменения энтальпии реакции и **выразите** результат через $H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$.

Вывод уравнения:

1-A2) Увеличить выход пропена путем увеличения давления при постоянной температуре трудно. **Какой** принцип или закон может объяснить данный факт? Отметьте “✓” **один** правильный ответ.

- 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 наборы знаков термодинамических величин для реакции прямого дегидрирования пропана. **Отметьте** “✓” правильный(е) ответ(ы).

- | | 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 твердых катализаторов, таких как оксиды ванадия, и молекулярного кислорода. 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

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

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 $r_{C_3H_8} = k_{obs} \frac{p_{C_3H_8}}{p^o}$

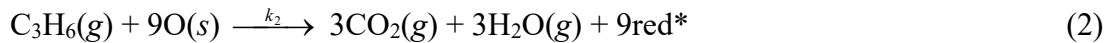
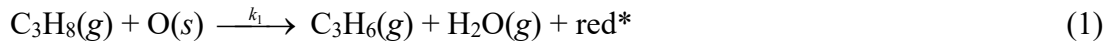
при 600 К, где k_{obs} – наблюдаемая константа скорости, равная $0.062 \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1}$.

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 O(s), можно предложить следующий механизм для ОДГ в присутствии катализатора:



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

Вывод уравнения:

Задача 2

6 баллов

Задача 2	A								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 КИЕ**

Кинетический изотопный эффект (КИЕ) – изменение константы скорости реакции при замене одного из атомов на его изотоп. КИЕ может быть использован для подтверждения того, что в ходе реакции разрывается та или иная связь с атомом водорода. Для оценки различий скорости активации С-Н и С-D связей ($D = {}^2_1H$) 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 – силовая константа связи, 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 нижнего колебательного уровня (E_n при $n = 0$) называется **энергией нулевых колебаний (ZPE)**.

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

Расчеты: $\mu_{CH} = \dots\dots\dots$ $\mu_{CD} = \dots\dots\dots$

[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) Силовая константа (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:

Частота колебаний связи C-D : _____ см^{-1}

2-А3) Исходя из полученных в пункте 2-А2) частот колебаний связей С-Н и С-D **рассчитайте** энергию нулевых колебаний (ZPE) для С-Н и С-D в кДж/моль.

Расчет:

Энергия нулевых колебаний (ZPE) для С-Н: _____ кДж/моль

Энергия нулевых колебаний (ZPE) для С-D: _____ кДж/моль

Примечание: если Вы не смогли рассчитать ZPE в пункте 2-А3), 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 изотопомеры реагируют с различной скоростью.

Для реакций разрыва связи С-Н и С-D энергии обоих продуктов одинаковы, поэтому считайте, что в этом случае изотопный эффект вызван лишь разницей ZPE для связей С-Н и С-D.

2-А4) Расчитайте разность энергий диссоциации (ΔD) связей С-D и С-Н ($\Delta D_{CD} - \Delta D_{CH}$) в кДж/моль.

Расчеты:

Разность энергий диссоциации связей ($\Delta D_{CD} - \Delta D_{CH}$): _____ кДж/моль.

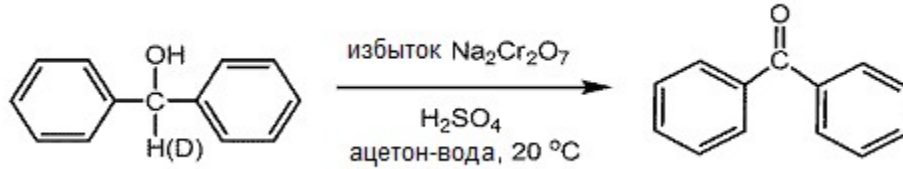
2-А5) Для реакций, протекающих с разрывом связи, энергию активации (E_a) считайте равной энергии разрыва связи, а предэкспоненциальный множитель – одинаковым. **Расчитайте** отношение констант скорости разрыва связи С-Н и С-D (k_{CH}/k_{CD}) при 25 °С.

Расчет:

Отношение констант скорости разрыва связи С-Н и С-D (k_{CH}/k_{CD}): _____.

Использование КИЕ для изучения механизма реакции

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



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

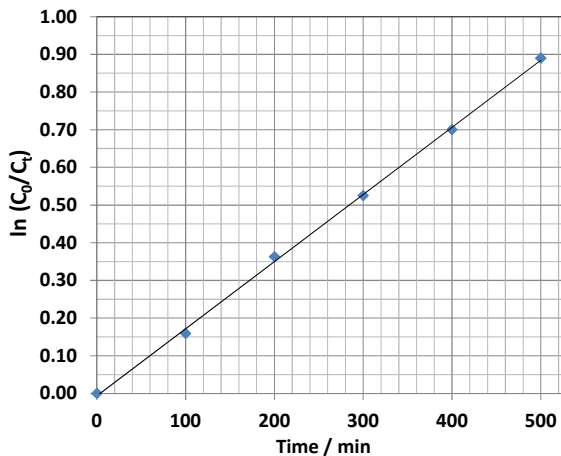


Рисунок 2а

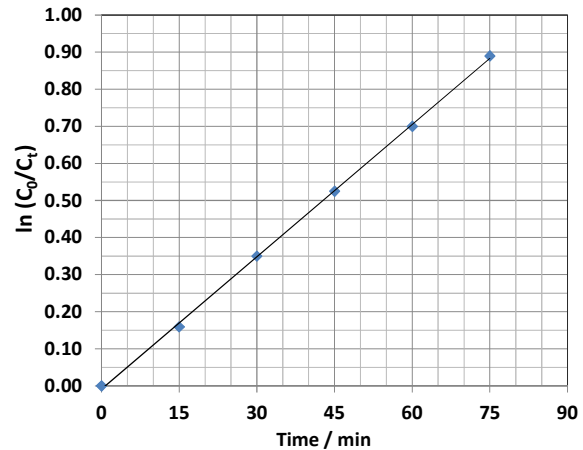


Рисунок 2b

Какой график соответствует окислению недейтерированного дифенилметанола, а какой – окислению дейтерированного? Отметьте “✓” **один** правильный ответ для каждого.

Окисление недейтерированного дифенилметанола: Рис. 2а Рис. 2b

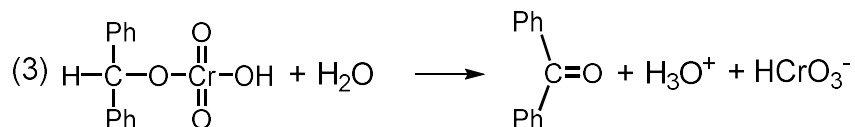
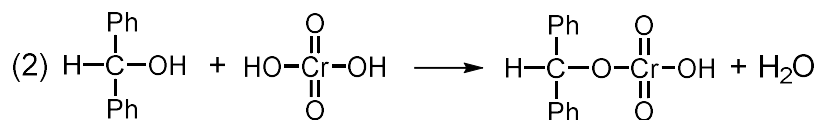
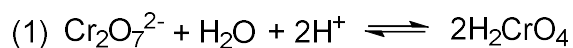
Окисление дейтерированного дифенилметанола: Рис. 2а Рис. 2b

2-А7) Рассчитайте 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:

$k_{CH} =$ _____ мин^{-1} ; $k_{CD} =$ _____ мин^{-1} ; $k_{CH}/k_{CD} =$ _____.

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



Приняв во внимание информацию из вопросов **2-А6**) и **2-А7**), укажите лимитирующую стадию. Отметьте “✓” **один** правильный ответ.

- Стадия (1)
 Стадия (2)
 Стадия (3)

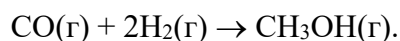
Задача 3

6 баллов

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 из оксидов цинка/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 даны в таблице:

Газ	$\Delta_f H^\circ$ (кДж моль ⁻¹)	S° (Дж моль ⁻¹ К ⁻¹)
CO(г)	-111	198
H ₂ (г)	0	131
CH ₃ OH(г)	-201	240

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

Расчеты:

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

$$\Delta S^\circ = \dots\dots\dots \text{Дж/К}$$

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

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

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 $K_p = 1.0 \times 10^{-2}$.

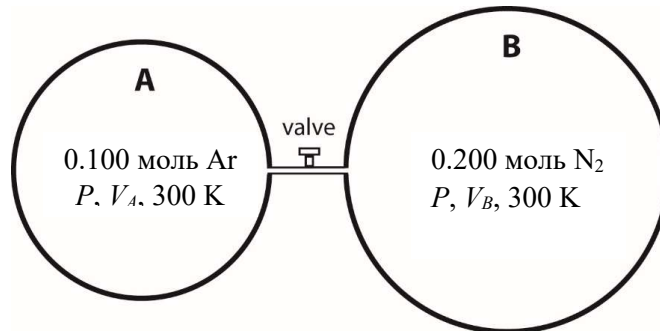
3-A3) В промышленном реакторе смешивают газы в соотношении 2.00 моля H_2 на каждый моль CO . Мольная доля метанола в смеси, выходящей из реактора, составила 0.18. Рассчитайте общее давление в реакторе, считая, что в нем установилось равновесие при температуре 600 К.

Расчеты:

Общее давление = бар.

Часть В

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



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

Расчет:

$$\Delta G = \dots \text{ Дж}$$

Задача 4

5 баллов

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 составлен из водородного электрода $[\text{Pt}(\text{тв}) | \text{H}_2(\text{г}) | \text{H}^+(\text{р-р})]$, состоящего из погруженной в буферный раствор платиновой пластинки, находящейся в контакте с газообразным водородом. Этот водородный электрод соединен с электродом, состоящим из пластинки металла (М), погруженной в раствор соли этого металла M^{2+} с неизвестной концентрацией. Эти два электрода соединены между собой солевым мостиком, как показано на рисунке 1.

Примечание:

Величины стандартных электродных потенциалов приведены в таблице 1.

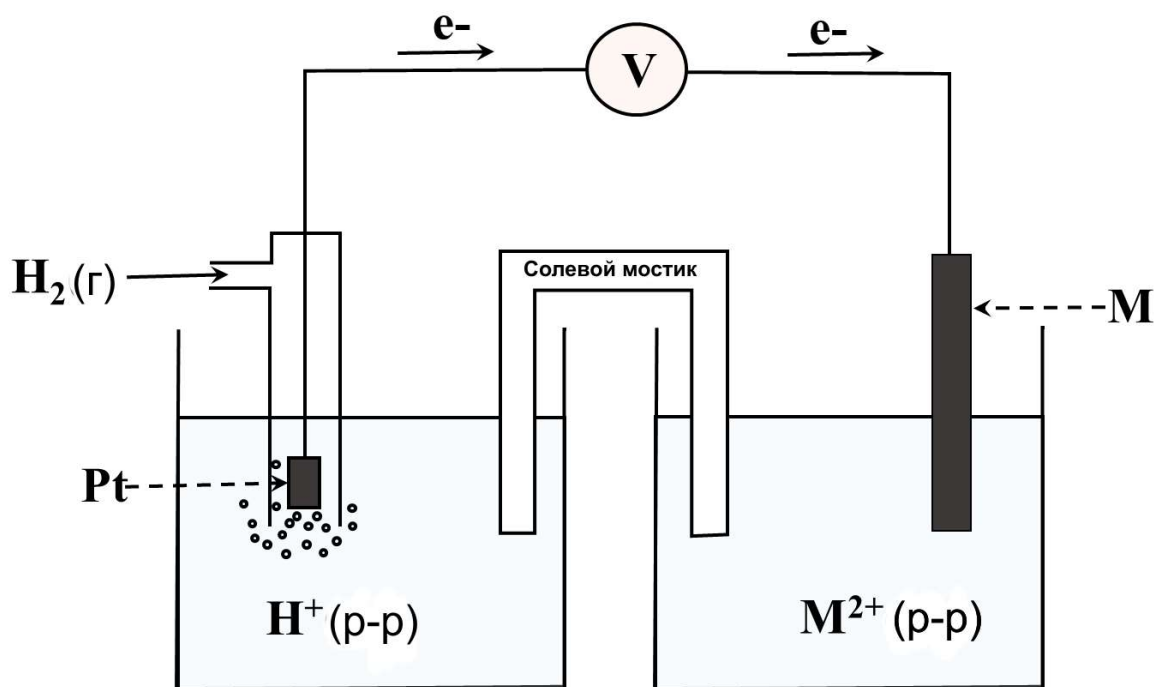


Рисунок 1. Гальванический элемент

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

4-A1) Если при 30.00 °C величина Q для всего гальванического элемента равна $2.18 \cdot 10^{-4}$, то его ЭДС при этом составляет +0.450 В. **Рассчитайте** величину стандартного электродного потенциала (E°) металла **M** и установите, что это за металл.
Примечание: $\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$.

Вычисления:

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

Металл **M** это: _____.

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

4-A3) В гальваническом элементе (рисунок 1) концентрацию ионов металла M^{2+} в растворе можно определить с помощью иодометрического титрования. Для этого аликвоту 25.00 см³ раствора M^{2+} поместили в коническую колбу и добавили избыток KI. На титрование полученной смеси было затрачено 25.05 см³ 0.800 моль дм⁻³ раствора тиосульфата натрия. Запишите уравнения всех окислительно-восстановительных реакций, которые протекают в ходе данного анализа, и рассчитайте концентрацию ионов металла M^{2+} в растворе.

Уравнения реакций и вычисления:

Концентрация M^{2+} в растворе равна моль $дм^{-3}$

(Ответ приведите с 3 знаками после запятой)

Если вы не смогли рассчитать концентрацию M^{2+} , то при дальнейших расчетах примите ее равной 0.950 моль $дм^{-3}$.

4-А4) Если давление газообразного водорода в гальваническом элементе (рисунок 1) равно 0.360 бар, а платиновая пластинка погружена в 500 $см^3$ буферного раствора, содержащего 0.050 моль молочной кислоты ($HC_3H_5O_3$) и 0.025 моль ее натриевой соли ($C_3H_5O_3Na$), то ЭДС 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:

pH буферного раствора равно
(Ответ приведите с 2 знаками после запятой)

Если вы не смогли рассчитать величину pH, то для расчета константы диссоциации (K_a) молочной кислоты используйте величину pH = 3.46.

Вычисления константы диссоциации (K_a) молочной кислоты:

Константа диссоциации молочной кислоты равна
(Ответ приведите с 2 знаками после запятой)

Задача 5

5 баллов

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 с помощью последовательной экстракции. Последовательную экстракцию проводят 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. Определения общего содержания фосфатов (PO_4^{3-}) и силикатов (SiO_4^{4-})

Из образца почвы массой 5.00 г было получено 50.0 см³ экстракта, в котором находятся весь фосфор и кремний из данного образца почвы.

Экстракт был исследован на общую концентрацию фосфора и кремния. Концентрации фосфора и кремния равны 5.16 мг дм⁻³ и 5.35 мг дм⁻³ соответственно.

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

Расчеты:

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.

Расчеты:

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

(ответ приведите с 3 знаками после запятой)

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

Содержание фосфатов можно определить с помощью метода 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 (T) и оптическая плотность (A) определяются по следующим уравнениям:

$$T = I / I_0$$

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

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

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

Расчеты:

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 (маскирует) мешающее действие силикатов на определение фосфатов.

Для получения калибровочных кривых 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 кислоты составила 0.510, а после обработки винной кислотой – 0.267.

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

Расчеты:

Концентрация PO_4^{3-} = _____ моль/л

Концентрация P = _____ мг/л

(ответ приведите с 2 знаками после запятой)

5-С2) **Вычислите** концентрацию силикат-ионов (в моль/л) в щелочном экстракте, а также концентрацию кремния в данном экстракте (в мг/л).

Расчеты:

Концентрация SiO_4^{4-} = _____ моль/л

Концентрация 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 см.

Расчеты:

Общая масса P в исходном водном растворе = _____ мг

Задача 6

6 баллов

Задача 6	А		В			С		Всего
	A1	A2	B1	B2	B3	C1	C2	
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) Элементы Fe и X имеют одинаковую объемцентрированную кубическую решетку. Считайте, что атомы железа представляют собой жёсткие сферы. Объем атомов железа, приходящихся на 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 $\Delta R = \left(\frac{|R_X - R_{Fe}|}{R_{Fe}} \right) \times 100$ меньше или равно 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 $4\pi r^3/3$.

Отметьте «✓» правильный ответ:

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

Расчёты:

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

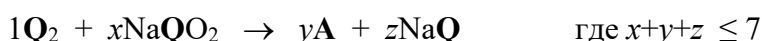
Часть В

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 уже может быть отфильтрован.

6-В1) 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 ионно-молекулярное уравнение этой реакции в щелочной среде и уравняйте его.

В условиях этой реакции ионы HCO_3^- превращаются в ионы CO_3^{2-} . Запишите сокращённое ионно-молекулярное уравнение этой реакции в щелочной среде и уравняйте его.

6-B2) Ковалентное соединение **A** 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**, содержащую нулевой формальный заряд на всех атомах, если известно, что **A** содержит неспаренный электрон.

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

Q =

Структура Льюиса для соединения **A**:

Какова геометрия молекулы соединения **A**? (Отметьте правильный ответ)

- линейная угловая циклическая
 тетраэдрическая плоский треугольник другая

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.

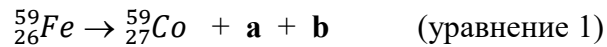
Определите элементы **G** и **Z**, а также нарисуйте структурную формулу соединения **D**.
Связи между атомами обозначьте чёрточками.
(Запишите химический символ элемента, как он указан в периодической системе)

G = **Z** =

Структурная формула соединения **D**:

Часть С

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



6-С1) Что представляют собой **a** и **b** в уравнении (1)? (Отметьте «✓» правильный ответ в соответствующих полях 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 соотношение ^{59}Co к ^{59}Fe составило 15:1. Если принять, что n – целое число, то чему равно время полураспада ^{59}Fe , выраженное в днях? Приведите расчет этого времени.

Расчет:

Время полураспада ^{59}Fe = дней (с точностью 1 цифра после запятой)

Задача 7

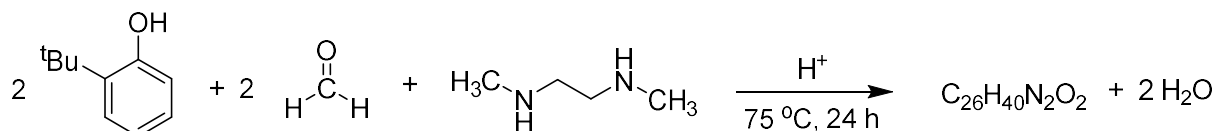
6 баллов

Задача 7	А					Всего
	А1	А2	А3	А4	А5	
Максимум	4.5	1.5	6	6	2	20
Результат						

Задача 7: Химический пазл

Комплексы титана активно исследуются на предмет противораковой активности. На активность этих соединений влияют многие факторы, такие как размер частицы, изомерия и т. д. В данной задаче будут рассмотрены синтез и характеристики ряда титановых комплексов.

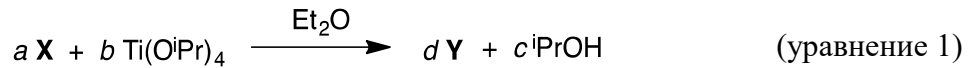
7-А1) Взаимодействие двух эквивалентов *2-трет*-бутилфенола и двух эквивалентов формальдегида с *N,N'*-диметилэтилен-1,2-диамином в кислой среде при 75 °С приводит к образованию трех основных продуктов с одинаковым химическим составом $C_{26}H_{40}N_2O_2$, как показано в уравнении ниже. **Запишите структурные 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.

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



УФ-спектральное исследование 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 моль дм^{-3}) приведены ниже:

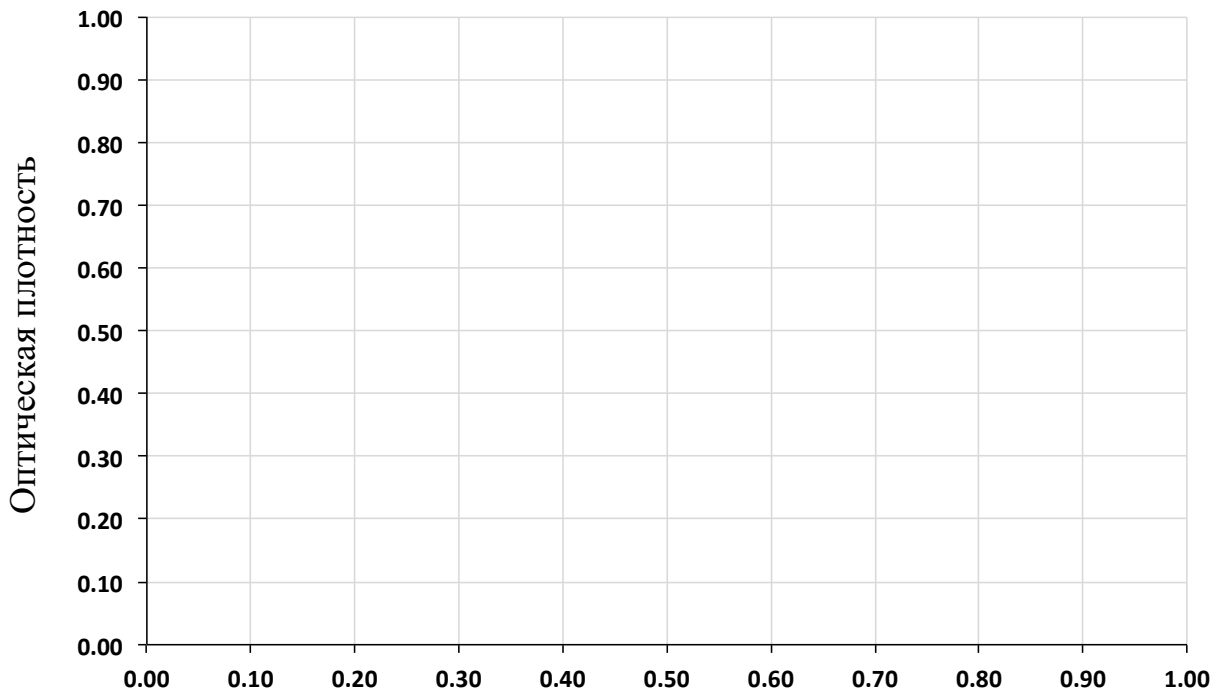
Объем X (см ³)	Объем $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (см ³)	Объем бензола (см ³)	Оптическая плотность
0	1.20	1.80	0.05
0.20	1.00	1.80	0.25
0.30	0.90	1.80	0.38
0.50	0.70	1.80	0.59
0.78	0.42	1.80	0.48
0.90	0.30	1.80	0.38
1.10	0.10	1.80	0.17
1.20	0	1.80	0.02

7-А3) Рассчитайте соответствующие отношения и **запишите** их в таблицу ниже (□ – количество вещества):

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



$$\frac{\nu(\mathbf{X})}{\nu(\mathbf{X}) + \nu(\text{Ti}(\text{O}^i \text{Pr})_4)}$$

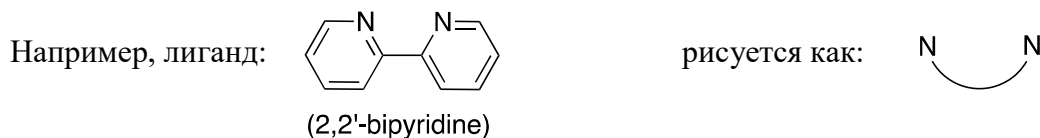
Соотношение $\frac{\nu(\mathbf{X})}{\nu(\mathbf{X}) + \nu(\text{Ti}(\text{O}^i \text{Pr})_4)}$, при котором поглощение достигает максимума, показывает молярное соотношение $\text{Ti} : \mathbf{X}$ в комплексе \mathbf{Y} .

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

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

7-A4) Координационное число Ti в комплексе \mathbf{Y} равно шести. ИК-спектр \mathbf{Y} не содержит широкой полосы поглощения в диапазоне $3200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$. Комплекс \mathbf{Y} существует в виде трех диастереомеров. Игнорируя стереохимию атомов 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:



**Если Вы не смогли идентифицировать структуру лиганда X в п. 7-A2), 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. В ¹H ЯМР-спектре **Y** в CDCl₃ наблюдается 4 синглета при δ 1.25, 1.30, 1.66 и 1.72 м. д., которые соответствуют *tert*-бутильным группам. **Нарисуйте** структурную формулу диастереомера **Y**, которая согласуется с этими данными.

(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

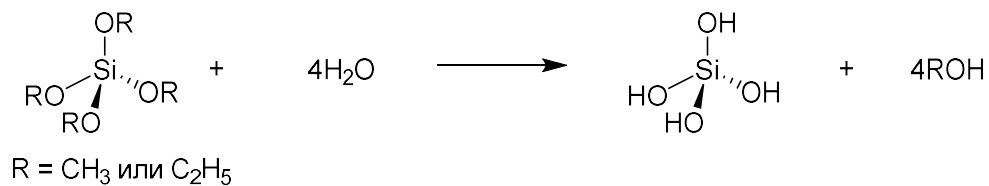
5 баллов

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

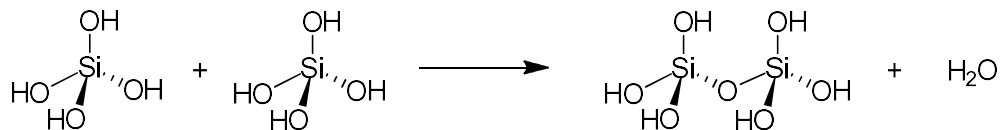
Задача 8: Поверхность кремнезема

Диоксид кремния (кремнезем) существует как в кристаллической, так и 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:

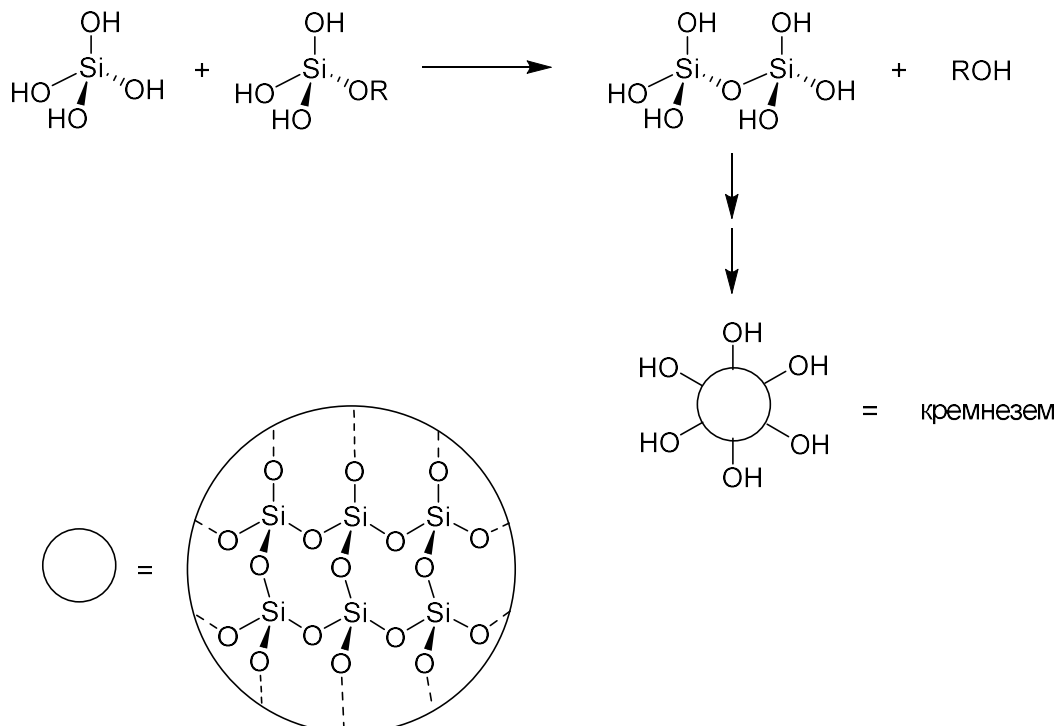
а. Гидролиз



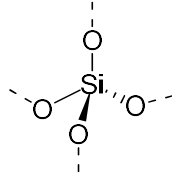
б. Конденсация с выделением воды



в. Конденсация с выделением спирта



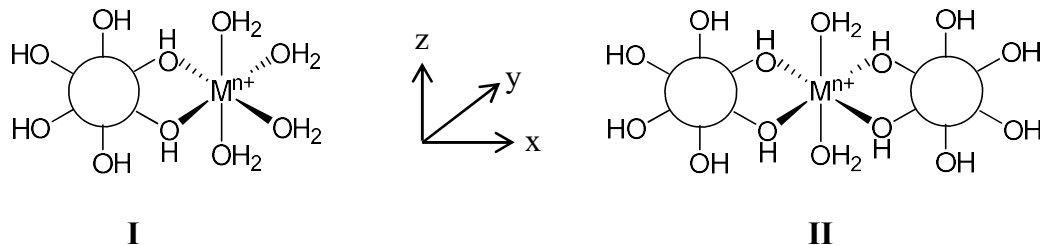
В объеме кремнезема все атомы кремния связаны с четырьмя атомами кислорода, которые образуют тетраэдр вокруг атома кремния, что формирует непрерывную трехмерную решетку. Ближайшее окружение атома кремния внутри частицы кремнезема показано ниже:



8-A1) На поверхности кремнезема наблюдаются три типа ближайшего окружения атомов кремния, аналогичные вышеприведенному примеру.

Нарисуйте все три типа ближайшего окружения атомов кремния на поверхности кремнезема (каждое в отдельной рамке):

Кремнезем используют как эффективный адсорбент ионов металлов из воды. Ниже показаны предполагаемые структуры комплексов металл-кремнезем на поверхности последнего:



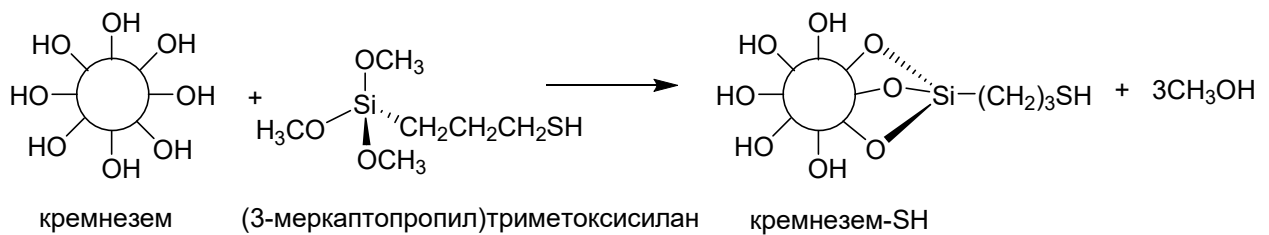
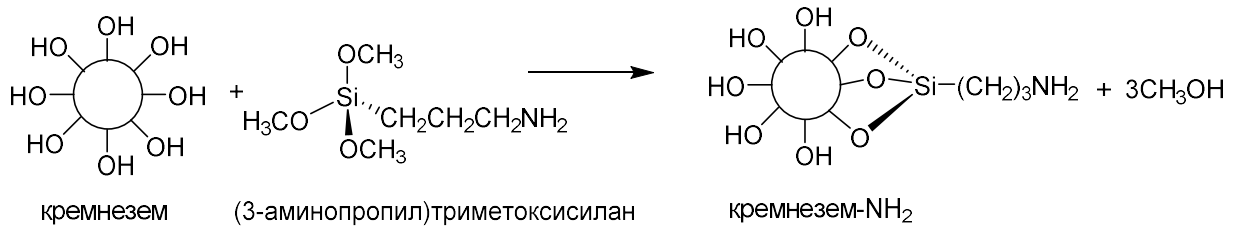
8-A2) При адсорбции ионов Cu^{2+} на кремнеземе цвет последнего изменяется с белого на голубой. При этом в видимом спектре наблюдается широкая полоса поглощения (с плечом) с максимумом при $\lambda_{\text{max}} = 550$ нм. Считая, что Cu^{2+} , связываясь с силикагелем, образует координационную структуру 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 происходят переход или переходы электрона при поглощении видимого света.

Диаграмма расщепления орбиталей:

Орбитали, между которыми происходит(ят) переход(ы) электрона (отметьте нижнюю по энергии d -орбиталь (НО) и более высокую по энергии d -орбиталь (ВО)):

8-A3) Полагая, что все ионы металлов первого переходного ряда образуют на поверхности кремнезема, комплексы, строение которых аналогично комплексу Cu^{2+} , **укажите**, какой ион(ы) будет(ут) иметь электронные переходы, аналогичные комплексу 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 различных органических молекул, например, (3-аминопропил)триметоксисиланом и (3-меркаптопропил)триметоксисиланом:



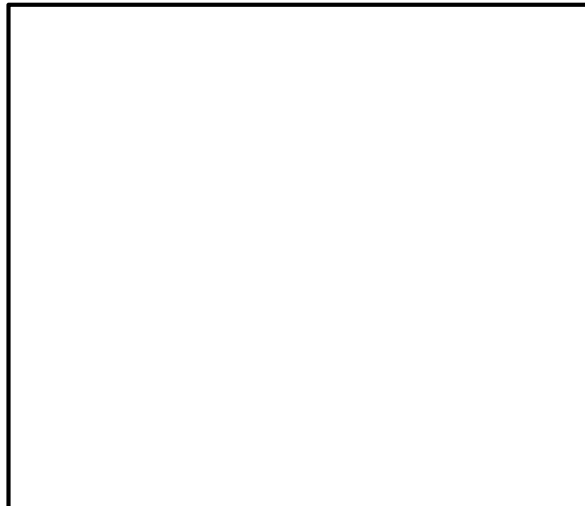
8-А4) Ион Hg²⁺ связывается только с группами кремнезем-SH на поверхности кремнезема. При этом образуется **симметричный** комплекс состава [Hg(кремнезем-SH)₂]²⁺.

Нарисуйте структурную формулу комплекса [Hg(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) Установите, являются ли верными следующие утверждения:

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

Правда Ложь

б) Учитывая, что геометрия комплекса $[(\text{Cu}(\text{кремнезем-NH}_2)_x)]^{2+}$ похожа на другие аминные комплексы меди(II), его цвет **похож** на цвет других аминных комплексов меди(II).

Правда Ложь

в) 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

6 баллов

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

Задача 9: Вперед к неизвестному

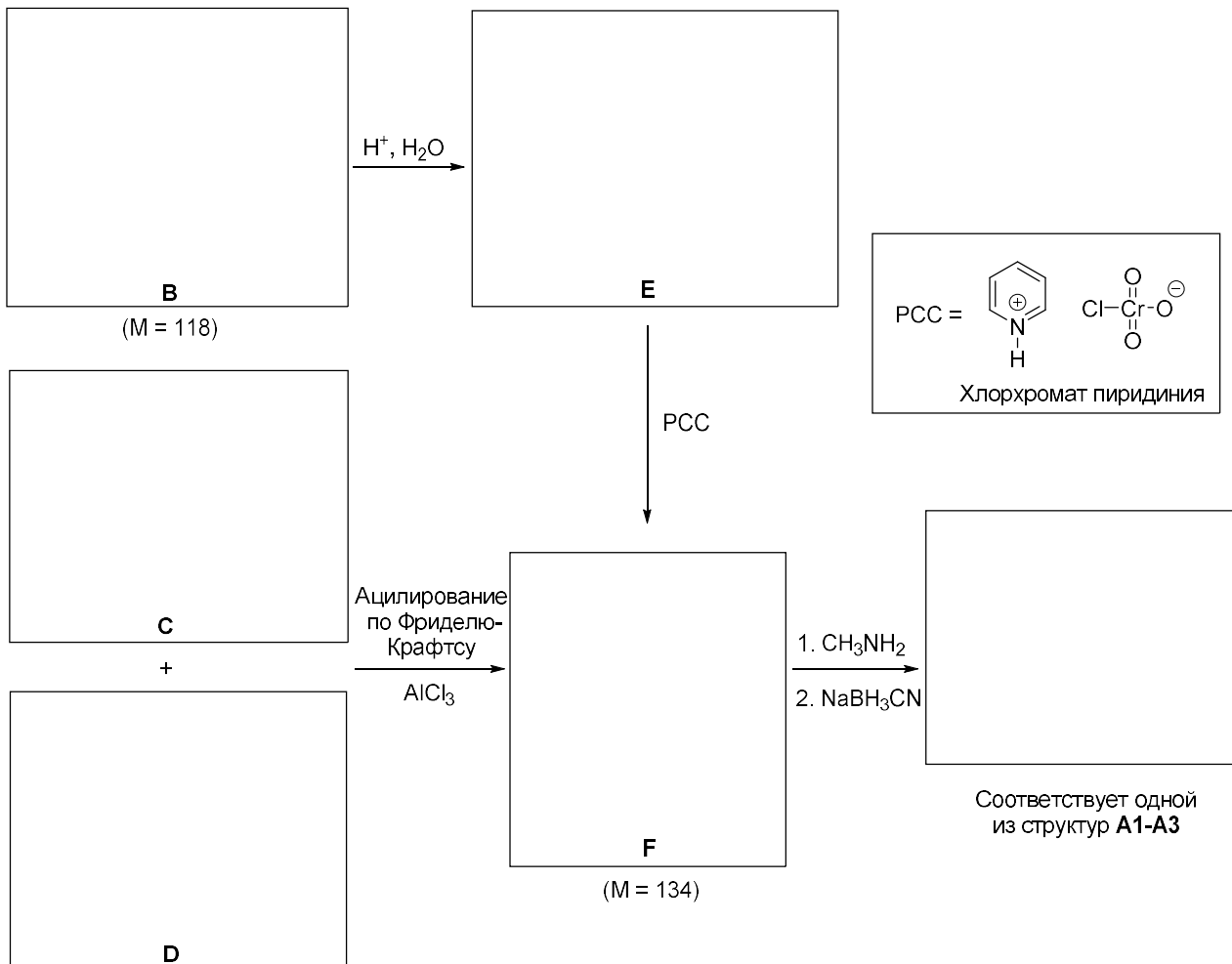
9-A1) Органическое соединение **A**, состоящее из трех химических элементов, имеет молярную массу 149 (округлено до целых) и является **хиральным**.

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.

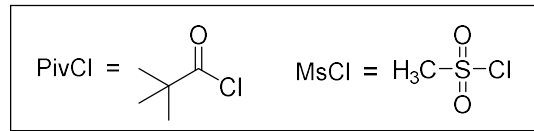
Соединение **A** может быть получено путем взаимодействия карбонильного соединения с метиламином в присутствии NaBH_3CN . Изобразите все возможные структурные формулы соединения **A**, удовлетворяющие условию. Указывать стереохимию необязательно. **Не включайте в ответ пространственные изомеры.**

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

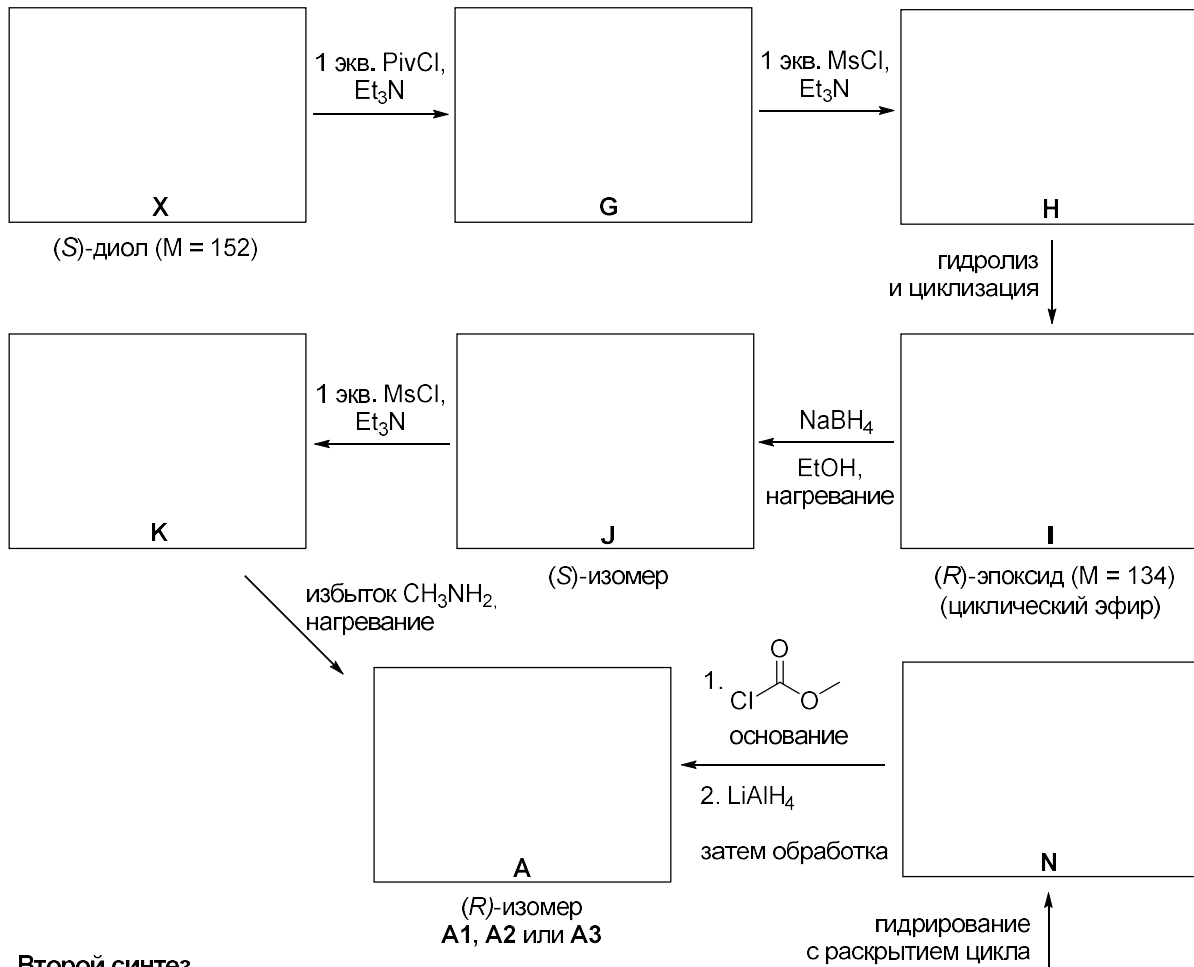
9-A2) Один из возможных структурных изомеров **A** (со структурой **A1**, **A2** или **A3**) может быть синтезирован как из соединения **B**, так и из соединений **C** и **D** по представленной ниже схеме. Изобразите структурные формулы соединений **B-F**.



9-A3) Соединение **A** является (*R*)-энантиомером одной из структур **A1-A3**. Оно может быть получено из vicинальных 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



Задача 10

7 баллов

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

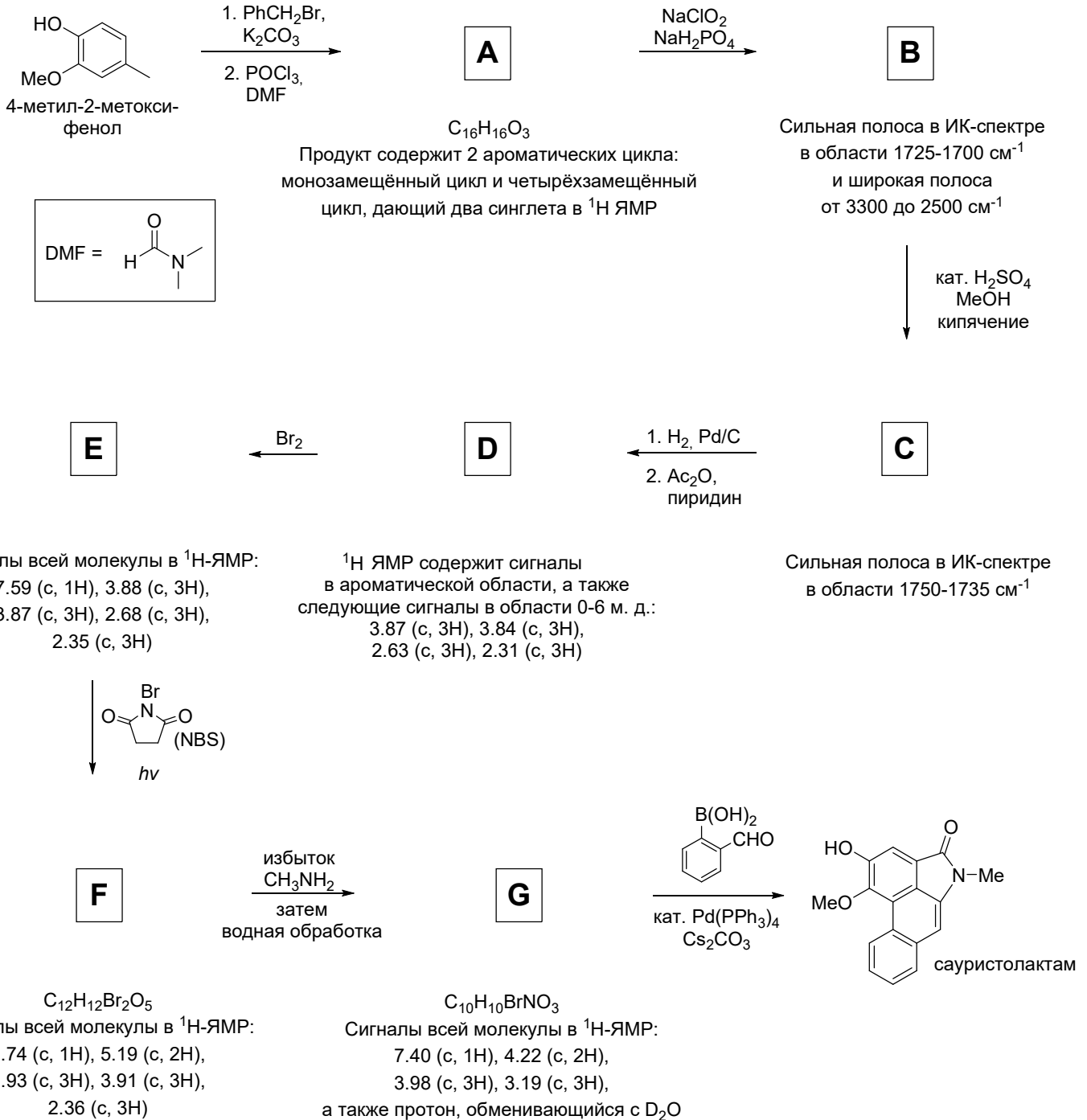
Задача 10: Полный синтез алкалоидов

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 записаны в CDCl_3 при 300 МГц.)

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

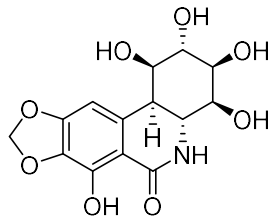


Структурные формулы A-G.

A	B
C	D
E	F
G	

Часть В

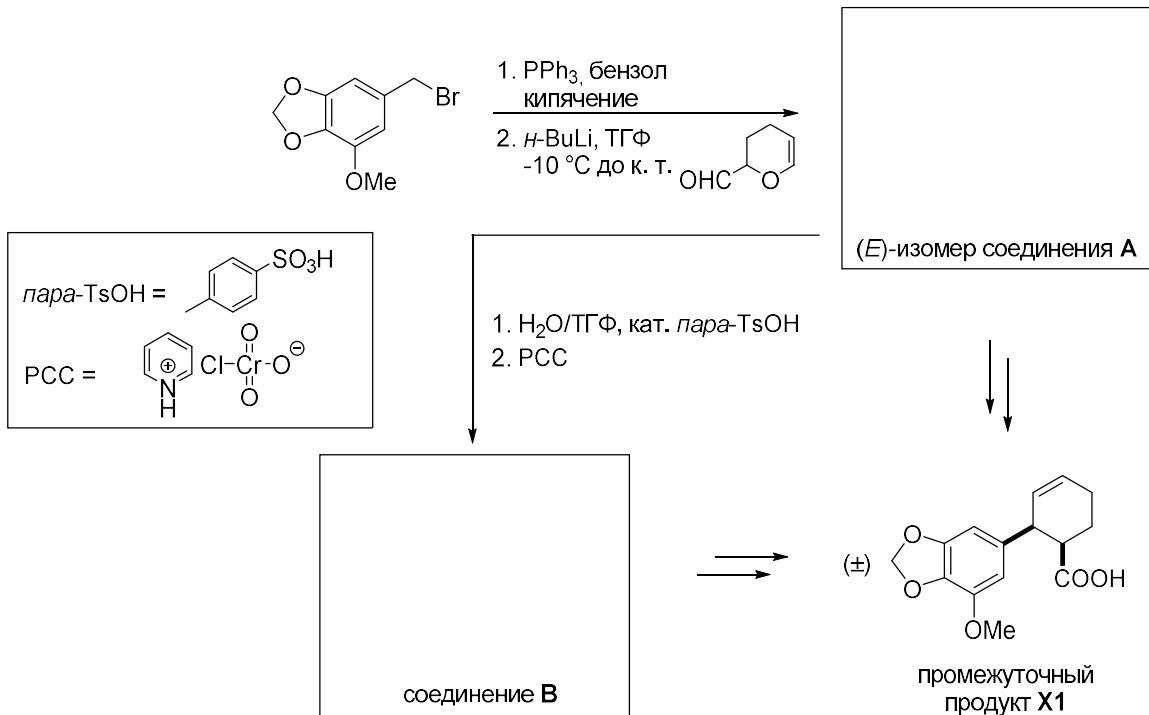
Панкратистатин, выделенный из ликориса лучистого, растущего на Гавайях, обладает высокой ингибирующей активностью по отношению к раковым клеткам, а также высокой антивирусной активностью.



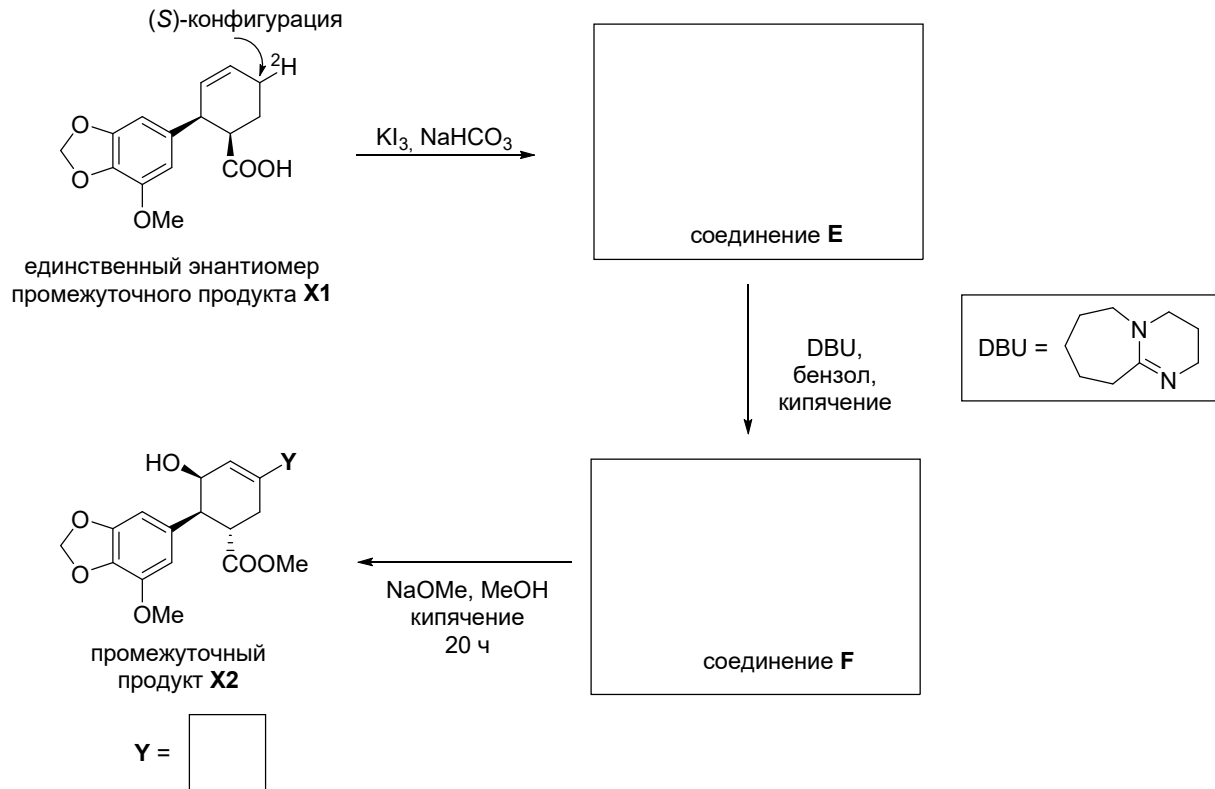
Панкратистатин

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



Задача 11

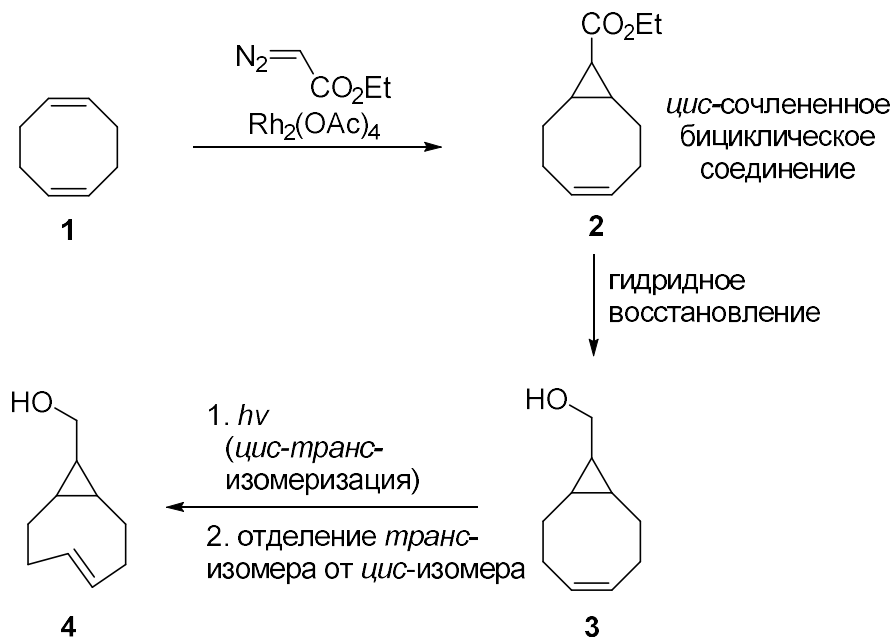
2 балла

Задача 11	А		Всего
	А1	А2	
Максимум	10	2	12
Результат			

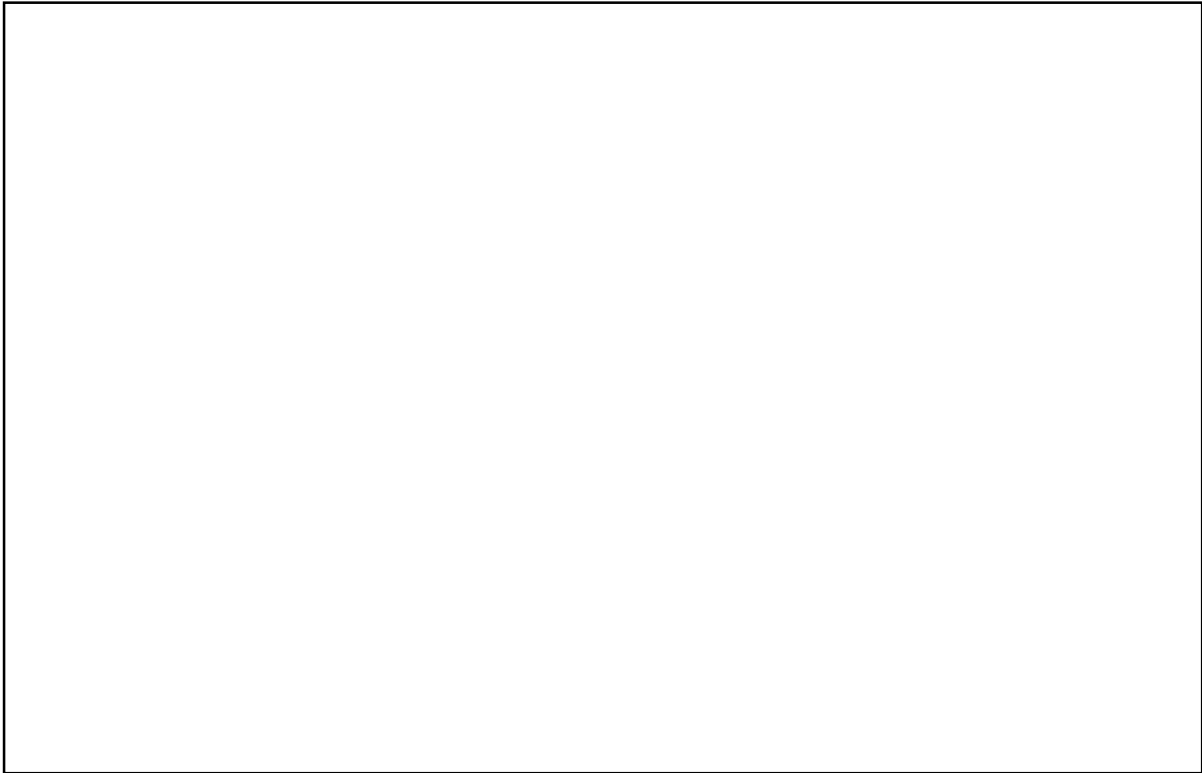
Задача 11: Твист-конформация и хиральность

транс-Циклооктен обладает плоскостью хиральности 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, полученного восстановлением соединения 2. Обозначать конфигурацию по R,S-номенклатуре необязательно.



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