

XIX Балтийская Химическая Олимпиада



Теоретический тур

15–17 апреля 2011

Вильнюс, Литва

Instructions

- Write your code in the top of each page of the answer sheets.
- You have 5 hours to work on the problems. Begin only when the START command is given.
- All results must be written in the appropriate boxes. Anything written elsewhere will not be graded. Use the reverse of the sheets if you need scratch paper.
- Write relevant calculations in the appropriate boxes when necessary. If you provide only correct end results for complicated problems, you receive no score.
- You must stop your work immediately when the STOP command is given. A delay in doing this by 5 minutes may lead to cancellation of your exam.
- Do not leave your seat until permitted by the supervisors.
- This examination has 9 pages in tasks booklet and 12 pages in answer sheets.
- The official English version of this examination is available on request only for clarification.

Constants and Formulae

Число Авогадро:	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$	Изотерма Гиббса:	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$
Газовая постоянная:	$R = 8,314 \text{ Дж К}^{-1} \text{ Моль}^{-1}$	Уравнение Нернста:	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$
		$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$	
		Закон радиоактивного распада:	$N = N_0 \cdot \exp(-\lambda t)$
		(Радио-) активность	$a = \lambda N$
		Уравнение Арениуса:	$k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$

Periodic table with relative atomic masses

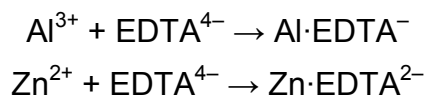
1											2											13											14											15											16											17											18																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
1 H 1.008											2																																																																		2 He 4.003																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
3 Li 6.94											4 Be 9.01																						5 B 10.81											6 C 12.01											7 N 14.01											8 O 16.00											9 F 19.00											10 Ne 20.18																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
11 Na 22.99											12 Mg 24.30											3											4											5											6											7											8											9											10											11											12											13 Al 26.98											14 Si 28.09											15 P 30.97											16 S 32.06											17 Cl 35.45											18 Ar 39.95																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
19 K 39.10											20 Ca 40.08											21 Sc 44.96											22 Ti 47.87											23 V 50.94											24 Cr 52.00											25 Mn 54.94											26 Fe 55.85											27 Co 58.93											28 Ni 58.69											29 Cu 63.55											30 Zn 65.38											31 Ga 69.72											32 Ge 72.64											33 As 74.92											34 Se 78.96											35 Br 79.90											36 Kr 83.80																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
37 Rb 85.47											38 Sr 87.62											39 Y 88.91											40 Zr 91.22											41 Nb 92.91											42 Mo 95.96											43 Tc -											44 Ru 101.07											45 Rh 102.91											46 Pd 106.42											47 Ag 107.87											48 Cd 112.41											49 In 114.82											50 Sn 118.71											51 Sb 121.76											52 Te 127.60											53 I 126.90											54 Xe 131.29																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
55 Cs 132.91											56 Ba 137.33											57-71											72 Hf 178.49											73 Ta 180.95											74 W 183.84											75 Re 186.21											76 Os 190.23											77 Ir 192.22											78 Pt 195.08											79 Au 196.97											80 Hg 200.59											81 Tl 204.38											82 Pb 207.2											83 Bi 208.98											84 Po -											85 At -											86 Rn -																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
87 Fr -											88 Ra -											89-103											104 Rf -											105 Db -											106 Sg -											107 Bh -											108 Hs -											109 Mt -											110 Ds -											111 Rg -																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								

Задача 1. Алюминий**6 баллов**

По распространенности в земной коре алюминий занимает первое место среди металлов. Некоторые соединения алюминия известны со времен древней Греции, например, квасцы – двойные сульфаты с формулой $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

- a) Значение криоскопической константы (K_f) для воды равно $1,86^\circ C \cdot kg/mol$. Рассчитайте температуру замерзания раствора приготовленного растворением 9,48 г $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в 100,0 г воды.
- b) Наиболее значимая из руд алюминия – боксит, состоящий из Al_2O_3 и примесей. Бокситы очищают растворением при помощи $NaOH$. Напишите в молекулярной форме уравнение процесса происходящего при растворении Al_2O_3 в растворе $NaOH$.
- c) После удаления нерастворимых примесей, к получившемуся в пункте b) раствору добавляют слабой кислоты. В результате в осадок выпадает $Al(OH)_3$. Произведение растворимости $Al(OH)_3$ равно $1,3 \cdot 10^{-33}$ (при $25^\circ C$). Рассчитайте массу чистого $Al(OH)_3$, которая может быть растворена в 10,0 л чистой воды при $25^\circ C$.

В титриметрии EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) принадлежит к числу наиболее важных и широко используемых реагентов. Однако этот реагент не подходит для прямого определения ионов алюминия, поскольку EDTA реагирует с ионами алюминия слишком медленно. Поэтому, в случае с ионами алюминия, применяют метод обратного титрования. Сначала растворам EDTA и соединения алюминия позволяют прореагировать в течение нескольких минут в кипящем растворе, затем избыток EDTA титруют водным раствором Zn^{2+} . Анализ производят в присутствии буфера. Реакции, протекающие в этом методе, представлены ниже:



20,00 мл раствора содержащего Al^{3+} перенесли в колбу, содержащую 50,00 мл 0,0500 М раствора EDTA. Реакционную смесь прокипятили в течение нескольких минут. На титрование получившегося раствора потребовалось 23,25 мл 0,0500 М раствора Zn^{2+} .

- d) Рассчитайте молярную концентрацию Al^{3+} в начальном растворе.
- Тригалогениды алюминия (например, $AlCl_3$) являются сильными кислотами Льюиса и активно используются в качестве катализаторов. С некоторыми лигандами (L) хлорид алюминия образует четырехкоординационные и $AlCl_3L$ или пятикоординационные $AlCl_3L_2$ комплексы.
- e) Предполагая, что L – это монодентантный лиганд, нарисуйте все возможные геометрические изомеры $AlCl_3L_2$.
- f) В газовой фазе хлорид алюминия существует в виде молекулы Al_2Cl_6 , в которой два атома Cl образуют мостиковую связь. Нарисуйте пространственную структурную формулу Al_2Cl_6 .

Задача 2. Держите реактивы подальше от солнца

10 баллов

Часть I. Студенты нашли в лаборатории банку с немного отсыревшим веществом **A**, на которой было написано предупреждение: «чувствительный к свету». Студенты не обратили на предупреждение внимания и выставили банку на подоконник, где она и простояла всё лето, да так, что каждый день была на свету не менее нескольких часов. После летних каникул студенты заметили произошедшие изменения в составе содержимого банки – образовались три соединения: **B**, **C** и **D**.

Соединение **A**, как правило, добавляют для увеличения растворимости вещества **C** в его водных растворах, при этом образуется анион **E**, входящий в состав **D**. Если концентрированный раствор **B** прибавить к раствору **A** и затем через полученный раствор пропустить желтовато-зелёный газ **F**, образуются два новых соединения. Из них, соединение **G** в кислой среде реагирует с **A** с образованием **C** в качестве одного из продуктов. Содержание кислорода в соединении **G** равно 22,4% по массе. В реакции соединения **G** с бинарной кислотой являющейся производной **F** образуются **C**, **F** и ещё два продукта.

- Напишите формулы соединений **A–G**, а также все упомянутые выше реакции.
- Почему с веществом **A** ничего не происходит в темноте, но на свету претерпевает превращения?
Выберите правильный(ые) ответ(ы):
 - энергия света позволяет преодолеть активационный барьер
 - свет провоцирует электролитическую диссоциацию
 - свет провоцирует образование свободных радикалов
 - свет является окислителем
 - свет является восстановителем
- Почему растворимость **C** повышается, когда к раствору прибавляют вещество **A**?
- Нарисуйте структуру Льюиса для аниона **E**.
- Рассчитайте наибольшее значение pH, при котором всё ещё протекает реакция между **A** и **G** при 25°C, если $[G] = 0,25 \text{ M}$ и $[A] = 0,10 \text{ M}$. $E^\circ(A) = 0,536 \text{ В}$, $E^\circ(G) = 1,195 \text{ В}$.

Часть II. Ещё до каникул студенты изучали кинетику реакции вещества **A** с персульфат ионом ($S_2O_8^{2-}$) с образованием **C** и сульфат ионов. При температуре 25°C они получили данные по скоростям реакции v_0 в зависимости от концентраций c_0 . Данные представлены в таблице:

$c_0(S_2O_8^{2-})$, ммоль/л	$c_0(A)$, ммоль/л	$v_0 \times 10^8$ моль/(л·с)
0,10	10	1,1
0,20	10	2,2
0,20	5,0	1,1

- Напишите уравнение реакции персульфат иона с веществом **A**.

- g) Определите порядки реакции по реагентам, напишите выражение скорости реакции и рассчитайте константу скорости при 25°C.
- h) Из книг студентам стало известно, что энергия активации этой реакции равна 42 кДж/моль. Рассчитайте, при какой температуре (в °C), скорость реакции в 10 раз больше измеряемой и при условии, что концентрации реагентов неизменны.
- i) Рассчитайте время (в часах) необходимое для уменьшения концентрации реагентов в 10 раз по сравнению с начальной концентрацией, для обоих реагентов равной 1,0 ммоль/л, при температуре 25°C.

Задача 3. Стандартная физхимия**7 баллов**

Часть I. Начальные условия реакции $\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3$: $n_0(\text{H}_2) = n_0(\text{N}_2)$, $n_0(\text{NH}_3) = 0$. При 400 °C значение константы равновесия K_p равно $1,60 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-2}$.

- a) Напишите уравнение реакции.
- b) Выразите аналитически молярную долю $x(\text{NH}_3)$ и K_p через коэффициент y , который выражает отношение количества полученного аммиака к двукратному начальному количеству реагентов, $y = n_\infty(\text{NH}_3)/2n_0$ или $n_\infty(\text{NH}_3) = 2yn_0$.
- c) Рассчитайте давление (в барах), при котором в условиях равновесия парциальное давление аммиака составляет 11,11% от общего давления.

Часть II. Смесь газов CO, H_2 и CH_3OH пропустили над катализатором при 500 K.

- d) Образуется ли метанол в реакции $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$, если: $p_{\text{CO}} = 9p_{\text{H}_2} = 99p_{\text{CH}_3\text{OH}}$, $p_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,099 \text{ бар}$ и $\Delta_r G^\circ = 21,21 \text{ кДж/моль}$.
- e) Рассчитайте значение Q при $\Delta_r G = 0$. Это минимальное или максимальное значение, выше или ниже которого равновесие смещено в сторону образования метанола?

Задача 4. Умный робот**13 баллов**

Очень умный робот R2-D2 – герой фильма «Звёздные войны», получил 20,0 мг радиоактивного образца Р, который содержал только элемент А. Он разделил образец на две равные по массе части. Первую половину он быстро разделил при помощи метода газовой диффузии на два газа равного объема (в соответствующих условиях) с массами 4,92 и 5,08 мг, активностями $5,19 \cdot 10^{13}$ и $2,94 \cdot 10^{13}$ распадов в секунду. Они соответствовали двум изотопам элемента А. Другую половину образца R2-D2 хлорировал, получив высший хлорид В. При гидролизе вещества В в воде образовался раствор трёхосновной кислоты С и сильной кислоты D. На титрование раствора израсходовалось $19,95 \text{ см}^3$ 0,1234 М раствора NaOH.

- a) Напишите символ элемента А и формулы веществ В–D.

- b) Напишите четыре упомянутых выше химических уравнения.
- c) Докажите расчетами правильность вашего решения.
- d) Рассчитайте за какое время (в днях) радиоактивное вещество полностью распадется, т.е. остаточная радиоактивность не превысит 0,1%.

R2-D2 обнаружил, что после разложения образец Р содержал два изотопа элемента Е. Робот не устоял перед искушением и хлорировал оставшиеся 10,0 мг образца, получив желтый продукт F. При гидролизе вещества F в воде образовался раствор двухосновной кислоты G, двухосновной оксокислоты H и кислоты D. На титрование раствора израсходовалось 2,136 см³ 0,4321 М NaOH.

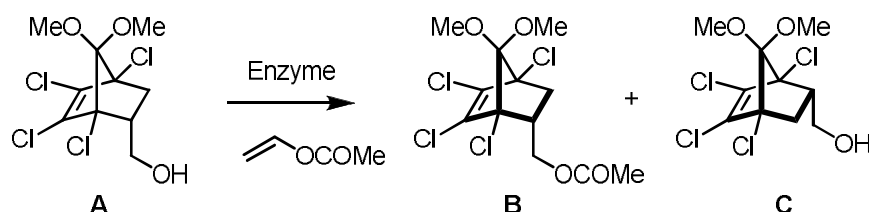
- e) Напишите формулы веществ E–H.
- f) Напишите пять упомянутых выше химических уравнения и два уравнения радиоактивного распада изотопов элемента A.
- g) Докажите расчетами правильность вашего решения.

Подсказка: Значение молярных масс изотопов примите целочисленными.

Задача 5. Хиральные полигидроксилированные производные циклогексана 11 баллов

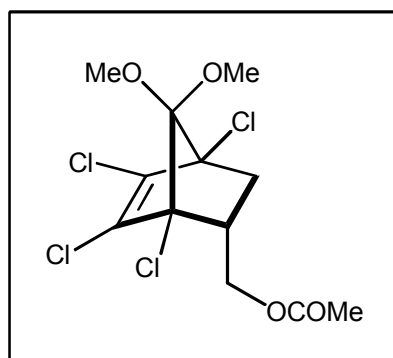
Предполагается, что энантиомерно чистые полигидроксилированные производные циклогексана могут быть полезны при лечении диабета, вирусных инфекций и рака.

На схеме изображено киническое выделение энантиомера B катализируемое энзимом:

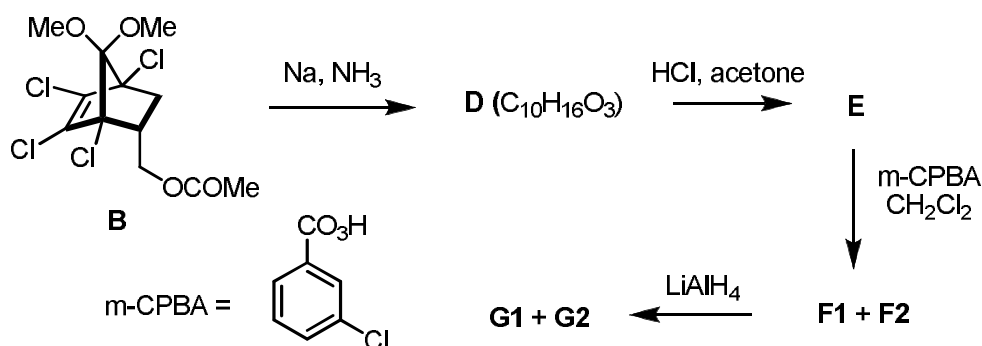


- a) Какой класс энзимов катализирует эту реакцию? (выберите подходящий класс энзимов)
- A. оксидоредуктаза
- B. изомераза
- C. липаза
- D. лигаза
- b) Какой максимальный выход может быть у вещества B?
- A. 100%
- B. 90%
- C. 75%
- D. 50%

- с) Определите хиральные центры вещества **B** и определите их конфигурацию.



Один из организаторов IChO'43 С. Tanyeli из Технического Университета (Анкара, Турция) использовал **B** в качестве начального реагента в синтезе энантимерно чистых полигидроксिलированных соединений **G1** и **G2**:



D (C₁₀H₁₆O₃), **F1** и **F2** (C₈H₁₀O₃)

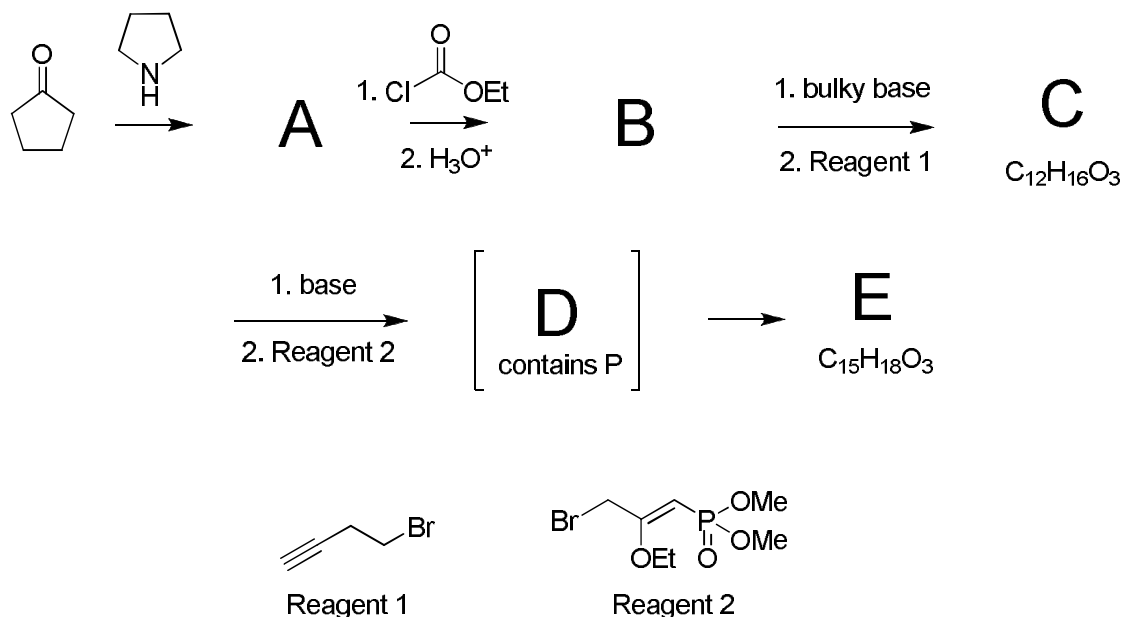
- d) Нарисуйте структурные формулы соединений **D–G**.
- e) Соединения **G1** и **G2** являются по отношению друг к другу:
- энантиомерами;
 - структурными изомерами;
 - диастереомерами;
 - конформерами?

Задача 6. Охота за плоским углеродом

13 баллов

С теоретической точки зрения очень интересным является получение «плоского» атома углерода с sp^3 гибридизацией. Такая необычная геометрия, безусловно, сопровождается колоссальным напряжением, поэтому крайне интересно получить «плоский» атом именно в «стабильной» молекуле. Особый класс соединений, называемых фенестранами, может удовлетворить научный интерес, однако следует отметить, что наиболее желанный, высокосимметричный фенестран C₉, предположительно плоский, так и не был до сих пор синтезирован.

Ниже приведена схема синтеза симметричного C₁₃ фенестрана. Хотя углы связей в этой молекуле очень сильно выгнуты, центральный атом всё же не находится в одной плоскости с окружением.

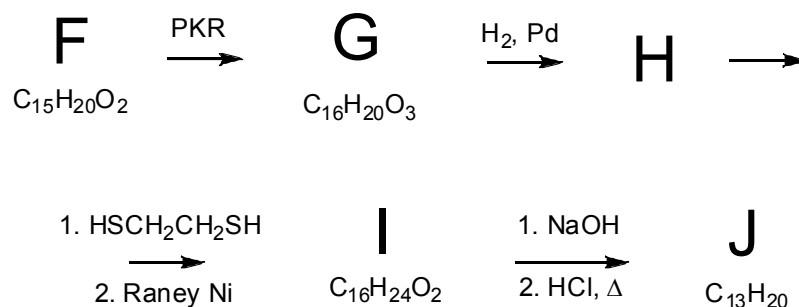


Bulky base = объемное основание, Base = основание.

- Для получения **C** и **D** необходим один эквивалент основания (для каждой реакции);
- Основание, используемое для депротонирования соединения **C**, не реагирует с алкином;
- Соединение **D** образуется в S_N2 реакции и содержит фосфор. В кислой среде это соединение неустойчиво и превращается в соединение **E**;
- **E** – бициклическое C_8 соединение.

Далее, для создания углеродного скелета, используется реакция Паусона–Кханда (PKR). В PKR участвуют алкин, алкен и монооксид углерода. В присутствии кобальтового катализатора PKR приводит к образованию циклопентенового кольца.

Внимание! Для того чтобы провести PKR в описанном синтезе удалили карбонильную группу из соединения **E** с образованием соединения **F**.



- Соединение **G** уже имеет такой углеродный скелет, как у **J**.
 - Соединение **J** высокосимметрично.
- а) Нарисуйте структурные формулы соединений **A–J**.
 б) Предложите механизм превращения **D** → **E**.