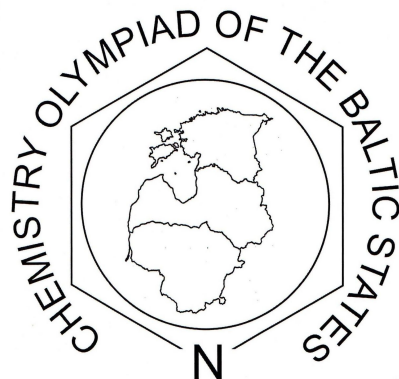


Код участника:	1	8		
----------------	---	---	--	--



26я БАЛТИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА

Рига, Латвия
13–15 апреля 2018 г.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ТУР



Riga Technical University

<https://www.rtu.lv/en>



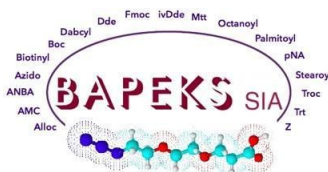
JSC OlainFarm

<http://olainfarm.lv/>



Biosan

<https://www.biosan.lv/en>



Bapeks

<http://www.bapeks.com/>



Bauskas alus

<https://bauskasalus.lv/en/products/non-alcoholic-drinks>

“Back to where it all began”

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																																																																																																																																														
1 Atomic # Symbol Name Weight 1 H Hydrogen 1.008	2 Atomic # Symbol Name Weight 4 Be Beryllium 9.0122	3 Atomic # Symbol Name Weight 11 Na Sodium 22.990	4 Atomic # Symbol Name Weight 19 K Potassium 39.098	5 Atomic # Symbol Name Weight 37 Rb Rubidium 85.468	6 Atomic # Symbol Name Weight 55 Cs Caesium 132.91	7 Atomic # Symbol Name Weight 87 Fr Francium (223)	8 Atomic # Symbol Name Weight 20 Ca Calcium 40.078	9 Atomic # Symbol Name Weight 38 Sr Strontium 87.62	10 Atomic # Symbol Name Weight 56 Ba Barium 137.33	11 Atomic # Symbol Name Weight 88 Ra Radium (226)	12 Atomic # Symbol Name Weight 21 Sc Scandium 44.956	13 Atomic # Symbol Name Weight 39 Y Yttrium 88.906	14 Atomic # Symbol Name Weight 57-71	15 Atomic # Symbol Name Weight 89-103	16 Atomic # Symbol Name Weight 22 Ti Titanium 47.867	17 Atomic # Symbol Name Weight 40 Zr Zirconium 91.224	18 Atomic # Symbol Name Weight 72 Hf Hafnium 178.49	19 Atomic # Symbol Name Weight 104 Rf Rutherfordium (267)	20 Atomic # Symbol Name Weight 23 V Vanadium 50.942	21 Atomic # Symbol Name Weight 41 Nb Niobium 92.906	22 Atomic # Symbol Name Weight 73 Ta Tantalum 180.95	23 Atomic # Symbol Name Weight 105 Db Dubnium (268)	24 Atomic # Symbol Name Weight 24 Cr Chromium 51.996	25 Atomic # Symbol Name Weight 42 Mo Molybdenum 95.95	26 Atomic # Symbol Name Weight 74 W Tungsten 183.84	27 Atomic # Symbol Name Weight 106 Sg Seaborgium (269)	28 Atomic # Symbol Name Weight 25 Mn Manganese 54.938	29 Atomic # Symbol Name Weight 43 Tc Technetium (98)	30 Atomic # Symbol Name Weight 75 Re Rhenium 186.21	31 Atomic # Symbol Name Weight 107 Bh Bohrium (270)	32 Atomic # Symbol Name Weight 26 Fe Iron 55.845	33 Atomic # Symbol Name Weight 44 Ru Ruthenium 101.07	34 Atomic # Symbol Name Weight 76 Os Osmium 190.23	35 Atomic # Symbol Name Weight 108 Hs Hassium (277)	36 Atomic # Symbol Name Weight 27 Co Cobalt 58.933	37 Atomic # Symbol Name Weight 45 Rh Rhodium 102.91	38 Atomic # Symbol Name Weight 77 Ir Iridium 192.22	39 Atomic # Symbol Name Weight 109 Mt Mitlenium (278)	39 Atomic # Symbol Name Weight 28 Ni Nickel 58.693	40 Atomic # Symbol Name Weight 46 Pd Palladium 106.42	41 Atomic # Symbol Name Weight 78 Pt Platinum 195.08	42 Atomic # Symbol Name Weight 110 Ds Darmstadtium (281)	43 Atomic # Symbol Name Weight 29 Cu Copper 63.546	44 Atomic # Symbol Name Weight 47 Ag Silver 107.87	45 Atomic # Symbol Name Weight 79 Au Gold 196.97	46 Atomic # Symbol Name Weight 111 Rg Roentgenium (282)	47 Atomic # Symbol Name Weight 30 Zn Zinc 65.38	48 Atomic # Symbol Name Weight 48 Cd Cadmium 112.41	49 Atomic # Symbol Name Weight 80 Hg Mercury 200.59	50 Atomic # Symbol Name Weight 112 Cn Copernicium (285)	51 Atomic # Symbol Name Weight 31 Ga Gallium 69.723	52 Atomic # Symbol Name Weight 49 In Indium 114.82	53 Atomic # Symbol Name Weight 81 Tl Thallium 204.38	54 Atomic # Symbol Name Weight 113 Nh Nihonium (286)	55 Atomic # Symbol Name Weight 32 Ge Germanium 72.630	56 Atomic # Symbol Name Weight 50 Sn Tin 118.71	57 Atomic # Symbol Name Weight 82 Pb Lead 207.2	58 Atomic # Symbol Name Weight 114 Fl Flerovium (289)	59 Atomic # Symbol Name Weight 33 As Arsenic 74.922	60 Atomic # Symbol Name Weight 51 Sb Antimony 121.76	61 Atomic # Symbol Name Weight 83 Bi Bismuth 208.98	62 Atomic # Symbol Name Weight 115 Mc Moscovium (290)	63 Atomic # Symbol Name Weight 34 Se Selenium 78.971	64 Atomic # Symbol Name Weight 52 Te Tellurium 127.60	65 Atomic # Symbol Name Weight 84 Po Polonium (209)	66 Atomic # Symbol Name Weight 116 Lv Livermorium (293)	67 Atomic # Symbol Name Weight 35 Br Bromine 79.904	68 Atomic # Symbol Name Weight 53 I Iodine 126.90	69 Atomic # Symbol Name Weight 85 At Astatine (210)	70 Atomic # Symbol Name Weight 117 Ts Tennesine (294)	71 Atomic # Symbol Name Weight 36 Kr Krypton 83.798	72 Atomic # Symbol Name Weight 54 Xe Xenon 131.29	73 Atomic # Symbol Name Weight 86 Rn Radon (222)	74 Atomic # Symbol Name Weight 118 Og Oganesson (294)	75 Atomic # Symbol Name Weight 9 F Fluorine 18.998	76 Atomic # Symbol Name Weight 17 Cl Chlorine 35.45	77 Atomic # Symbol Name Weight 35 Br Bromine 79.904	78 Atomic # Symbol Name Weight 85 At Astatine (210)	79 Atomic # Symbol Name Weight 117 Ts Tennesine (294)	80 Atomic # Symbol Name Weight 10 Ne Neon 20.180	81 Atomic # Symbol Name Weight 18 Ar Argon 39.948	82 Atomic # Symbol Name Weight 36 Kr Krypton 83.798	83 Atomic # Symbol Name Weight 54 Xe Xenon 131.29	84 Atomic # Symbol Name Weight 86 Rn Radon (222)	85 Atomic # Symbol Name Weight 118 Og Oganesson (294)	86 Atomic # Symbol Name Weight 7 N Nitrogen 14.007	87 Atomic # Symbol Name Weight 15 P Phosphorus 30.974	88 Atomic # Symbol Name Weight 33 As Arsenic 74.922	89 Atomic # Symbol Name Weight 51 Sb Antimony 121.76	90 Atomic # Symbol Name Weight 83 Bi Bismuth 208.98	91 Atomic # Symbol Name Weight 115 Mc Moscovium (290)	92 Atomic # Symbol Name Weight 6 C Carbon 12.011	93 Atomic # Symbol Name Weight 14 Si Silicon 28.085	94 Atomic # Symbol Name Weight 32 Ge Germanium 72.630	95 Atomic # Symbol Name Weight 50 Sn Tin 118.71	96 Atomic # Symbol Name Weight 82 Pb Lead 207.2	97 Atomic # Symbol Name Weight 114 Fl Flerovium (289)	98 Atomic # Symbol Name Weight 8 O Oxygen 15.999	99 Atomic # Symbol Name Weight 16 S Sulfur 32.06	100 Atomic # Symbol Name Weight 34 Se Selenium 78.971	101 Atomic # Symbol Name Weight 52 Te Tellurium 127.60	102 Atomic # Symbol Name Weight 84 Po Polonium (209)	103 Atomic # Symbol Name Weight 116 Lv Livermorium (293)	104 Atomic # Symbol Name Weight 9 F Fluorine 18.998	105 Atomic # Symbol Name Weight 17 Cl Chlorine 35.45	106 Atomic # Symbol Name Weight 35 Br Bromine 79.904	107 Atomic # Symbol Name Weight 85 At Astatine (210)	108 Atomic # Symbol Name Weight 117 Ts Tennesine (294)	109 Atomic # Symbol Name Weight 10 Ne Neon 20.180	110 Atomic # Symbol Name Weight 18 Ar Argon 39.948	111 Atomic # Symbol Name Weight 36 Kr Krypton 83.798	112 Atomic # Symbol Name Weight 54 Xe Xenon 131.29	113 Atomic # Symbol Name Weight 86 Rn Radon (222)	114 Atomic # Symbol Name Weight 118 Og Oganesson (294)	115 Atomic # Symbol Name Weight 7 N Nitrogen 14.007	116 Atomic # Symbol Name Weight 15 P Phosphorus 30.974	117 Atomic # Symbol Name Weight 33 As Arsenic 74.922	118 Atomic # Symbol Name Weight 51 Sb Antimony 121.76	119 Atomic # Symbol Name Weight 83 Bi Bismuth 208.98	120 Atomic # Symbol Name Weight 115 Mc Moscovium (290)	121 Atomic # Symbol Name Weight 6 C Carbon 12.011	122 Atomic # Symbol Name Weight 14 Si Silicon 28.085	123 Atomic # Symbol Name Weight 32 Ge Germanium 72.630	124 Atomic # Symbol Name Weight 50 Sn Tin 118.71	125 Atomic # Symbol Name Weight 82 Pb Lead 207.2	126 Atomic # Symbol Name Weight 114 Fl Flerovium (289)	127 Atomic # Symbol Name Weight 8 O Oxygen 15.999	128 Atomic # Symbol Name Weight 16 S Sulfur 32.06	129 Atomic # Symbol Name Weight 34 Se Selenium 78.971	130 Atomic # Symbol Name Weight 52 Te Tellurium 127.60	131 Atomic # Symbol Name Weight 84 Po Polonium (209)	132 Atomic # Symbol Name Weight 116 Lv Livermorium (293)	133 Atomic # Symbol Name Weight 9 F Fluorine 18.998	134 Atomic # Symbol Name Weight 17 Cl Chlorine 35.45	135 Atomic # Symbol Name Weight 35 Br Bromine 79.904	136 Atomic # Symbol Name Weight 85 At Astatine (210)	137 Atomic # Symbol Name Weight 117 Ts Tennesine (294)	138 Atomic # Symbol Name Weight 10 Ne Neon 20.180	139 Atomic # Symbol Name Weight 18 Ar Argon 39.948	140 Atomic # Symbol Name Weight 36 Kr Krypton 83.798	141 Atomic # Symbol Name Weight 54 Xe Xenon 131.29	142 Atomic # Symbol Name Weight 86 Rn Radon (222)	143 Atomic # Symbol Name Weight 118 Og Oganesson (294)	144 Atomic # Symbol Name Weight 7 N Nitrogen 14.007	145 Atomic # Symbol Name Weight 15 P Phosphorus 30.974	146 Atomic # Symbol Name Weight 33 As Arsenic 74.922	147 Atomic # Symbol Name Weight 51 Sb Antimony 121.76	148 Atomic # Symbol Name Weight 83 Bi Bismuth 208.98	149 Atomic # Symbol Name Weight 115 Mc Moscovium (290)	150 Atomic # Symbol Name Weight 6 C Carbon 12.011	151 Atomic # Symbol Name Weight 14 Si Silicon 28.085	152 Atomic # Symbol Name Weight 32 Ge Germanium 72.630	153 Atomic # Symbol Name Weight 50 Sn Tin 118.71	154 Atomic # Symbol Name Weight 82 Pb Lead 207.2	155 Atomic # Symbol Name Weight 114 Fl Flerovium (289)	156 Atomic # Symbol Name Weight 8 O Oxygen 15.999	157 Atomic # Symbol Name Weight 16 S Sulfur 32.06	158 Atomic # Symbol Name Weight 34 Se Selenium 78.971	

Код участника:	1	8		
----------------	---	---	--	--

Общая информация

Комплект из 6 заданий содержит 25 страниц (включая листы ответов).

Напишите свой код на каждой странице.

На решение всех заданий у вас есть 5 часов. Вы можете начать как только будет дана команда **“Старт”**.

All answers must be written in answer boxes provided. Answer written in other places will not be graded. You can use other side of page as a draft paper.

When it is necessary, provide your calculations in the answer boxes. You will get full marks for correct answers (numbers and units) only if the calculations will be shown.

You must stop your work immediately (including filling answer sheets) when the **“Stop Command”** is announced.

Do not leave examination room before assistant allows to do it.

Код участника:	1	8		
----------------	---	---	--	--

Probably useful constants and formulas

Avogadro's constant, $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Boltzmann constant, $k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Universal gas constant, $R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Speed of light, $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Planck's constant, $h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$

Faraday constant, $F = 9.64853399 \times 10^4 \text{ C}$

Mass of electron, $m_e = 9.10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Standard pressure, $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Atmospheric pressure, $P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$

Zero of the Celsius scale, 273.15 K

1 picometer (pm) = 10^{-12} m ; $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$; nanometer (nm) = 10^{-9} m

1 eV = $1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$

1 amu = $1.66053904 \times 10^{-27} \text{ kg}$

Ideal gas equation: $PV = nRT$

Enthalpy: $H = U - PV$

Gibbs free energy: $G = H - TS$ $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$$

Entropy change: $\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$, where q_{rev} is heat for the reversible process

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{for isothermal expansion of an ideal gas})$$

Nernst equation: $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$

Energy of a photon: $E = \frac{hc}{\lambda}$ Lambert-Beer law: $A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon b C$

Integrated rate law

Zero order $[A] = [A]_0 - kt$ First order $\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$

Second order $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

Arrhenius equation $k = Ae^{-E_a/RT}$

Код участника:	1	8		
----------------	---	---	--	--

ЗАДАЧА 1 (8 БАЛЛОВ) – НОБЕЛЕВСКИЕ МЕДАЛИ

In 1930s the German-resident Jewish scientist James Franck and Hitler critic Max von Laue smuggled their Nobel medals over the Danish border for safekeeping in Niels Bohr's lab. When Copenhagen fell to the Nazis in April 1940, the medals and their keeper were no longer secure, so a Hungarian scientist from the lab, George de Hevesy, took it upon himself to hide them. He decided against burying them in the garden, and instead used a chemical trick.

Он растворил медали в царской водке (3:1 смесь концентрированной хлороводородной кислоты и азотной кислоты) с образованием моновалентного иона **A** содержащего золото с координационным числом 4, а также газ **B**, ион гидрония и воду. Известно, что **B** существует в равновесии и бесцветной жидкостью **C**, которая начинает преобладать при охлаждении.

The vessel containing this orange-coloured solution was labelled "aqua regia" and hidden in the lab among the other chemicals. Though Nazis thoroughly searched the lab, they found no evidence of medals, which were kept in their dissolved state for years.

Для извлечения золота, избыток царской водки был прокипячен. Остаток был растворен в хлороводородной кислоте. Для восстановления азотной кислоты раствор был прокипячен еще раз. На каждом этапе восстановления образовывалась вода и желтая смесь двух газов: **D** и простого вещества **E**. **D** разлагается на **E** и **F**, который легко окисляется до газа **B** в атмосфере кислорода. Цикл растворения в хлороводородной кислоте и кипячения повторяли до тем пор, пока ни осталась лишь сильная кислота **G** в виде желто-оранжевых кристаллов. При растворении ее в воде образуются ионы **A**. Затем **G** обработали водным раствором пиросульфита натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) для осаждения золота в виде коричневого порошка. В качестве побочных продуктов образовались хлороводородная кислота и **H** ($w_{\text{Na}} < 40\%$). Осадок золота был переклавлен в Нобелевские медали, которые вернули их полноправному владельцу в 1952 году.

1. Напишите формулы A–G.

A:	B:	C:	D:
E:	F:	G:	H:

Напишите уравнения всех описанных реакций.

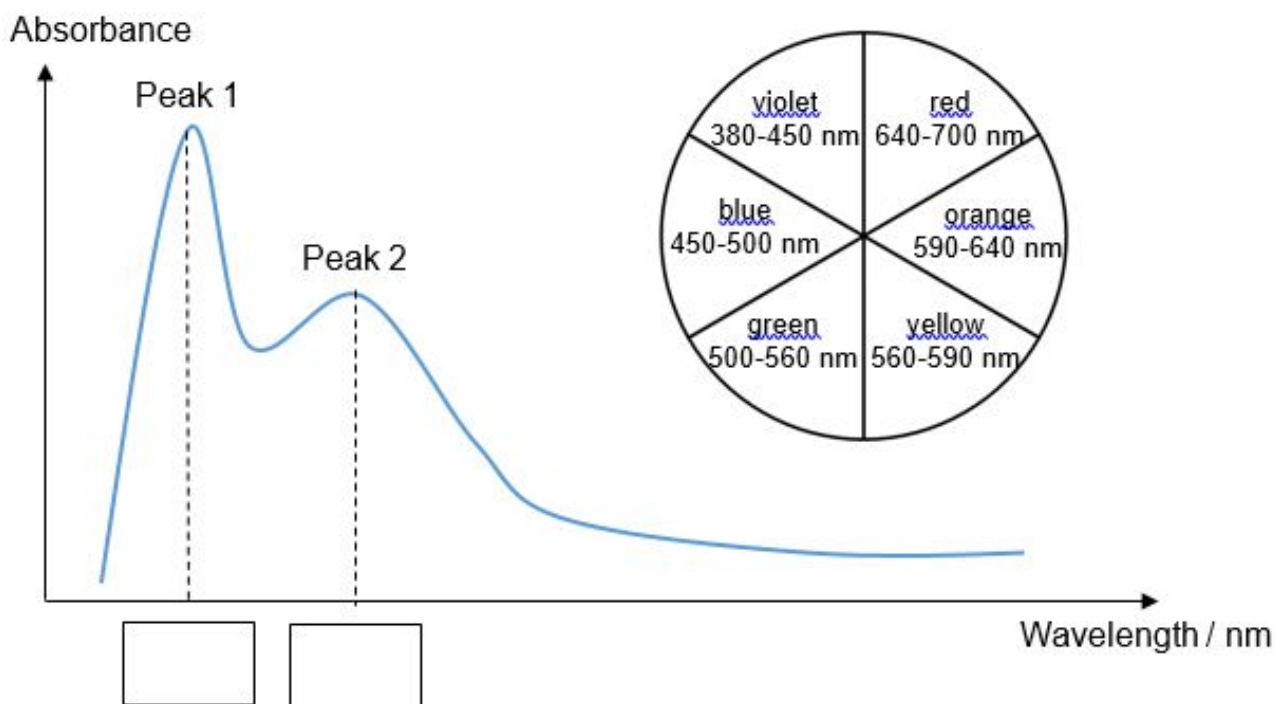
Код участника:	1	8		
----------------	---	---	--	--

4. Определите геометрию комплекса **A**, если он диамагнитный. Чему равен спиновый магнитный момент тетраэдрического изомера?

Геометрия: ☐ Tetrahedral ☐ square planar

$\mu =$ _____

5. Дан UV-vis спектр раствора комплекса **A**. Раствор имеет бледно желтую окраску. Оцените значения длины волны для пиков 1 и 2 в нм. Используйте цветовой круг.



6. Предположите электронные конфигурации возбужденных состояний соответствующих пикам 1 и 2. Используйте подходящую диаграмму энергии d орбиталей из вопроса 3. Учтите, что при оптического возбуждении, полный спин аниона не изменяется.

Пик 1:

Пик 2:

Код участника:	1	8		
----------------	---	---	--	--

ЗАДАЧА 2 (12 баллов) – Химия металлов в степени окисления III

Радиусы атомов металлов X, Y и Z приблизительно равны 0.144 нм. Эти металлы имеют одинаковую упаковку. Плотности металлов X, Y и Z равны 2,7, 10,5 и 19,3 г/см³, соответственно. Характерные степени окисления X, Y и Z равны III, I и III, соответственно.

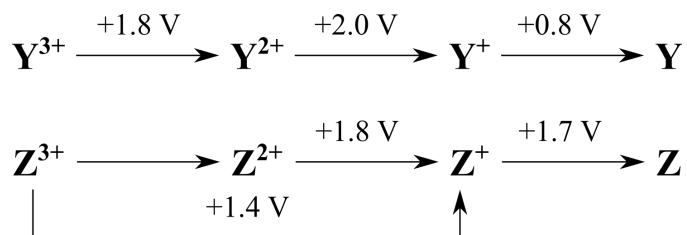
а) Рассчитайте молярные массы и определите металлы X, Y и Z.

$M(X) =$

$M(Y) =$

$M(Z) =$

б) При помощи расчетов и данных из диаграмм Латимера, покажите, что наиболее стабильными степенями окисления Y и Z в водных растворах являются I и III, соответственно.



Код участника:	1	8		
----------------	---	---	--	--

Стандартный потенциал восстановления Me^{n+} можно оценить как:

$$E^{\circ} = (\Delta H_{\text{atom}} + \Delta H_{\text{ion}} + \Delta H_{\text{hydr}})/(nF) - 4.52 \text{ В},$$

где ΔH_{atom} – энергия атомизации Me , ΔH_{ion} – сумма энергий ионизации и ΔH_{hydr} – энергия гидратации катиона Me^{3+} .

с) Отметьте правильное допущение необходимое для вывода данного выше уравнения.

☐ $\Delta G = -nFE^{\circ}$, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, $|\Delta H| \ll |T\Delta S|$

☐ $\Delta G = -nFE^{\circ}$, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, $|\Delta H| \gg |T\Delta S|$

☐ $\Delta G = -nFE^{\circ}$, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, $|\Delta H| = |T\Delta S|$

д) Используя приведенные термодинамические данные, рассчитайте значения E° для X^{3+} , Z^{3+} , Fe^{3+} и Sc^{3+} . Напишите ряд активности для металлов X , Z , Fe и Sc .

Ion	ΔH_{atom} (kJ/mol)	ΔH_{ion} (kJ/mol)	ΔH_{hydr} (kJ/mol)
X^{3+}	326	5139	-4525
Z^{3+}	368	5763	-4420
Fe^{3+}	415	5281	-4265
Sc^{3+}	378	4257	-3795

$E^{\circ}(X^{3+}/X) =$

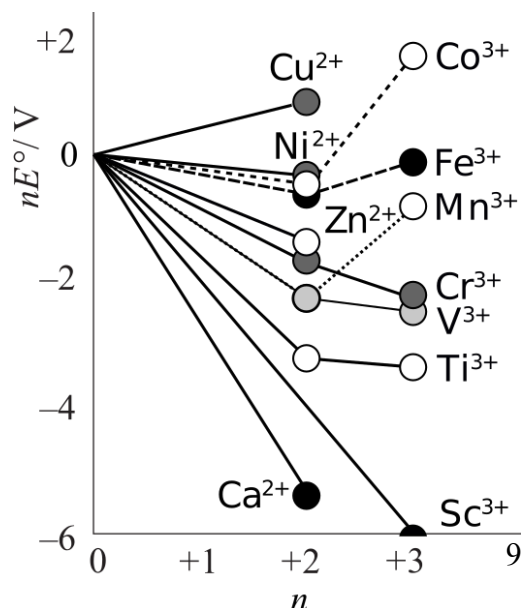
$E^{\circ}(Z^{3+}/Z) =$

$E^{\circ}(Fe^{3+}/Fe) =$

$E^{\circ}(Sc^{3+}/Sc) =$

Ряд активности: _____

Экспериментальные значения nE° представлены в виде диаграммы Фроста. Как видно, у элементов различные предрасположенности к степеням окисления. От части, значение E° определяется величиной ΔH_{ion} . Из-за эффекта экранирования, в периоде, энергия ионизации увеличивается слева направо. Однако, в силу спаривания электронов и обменного взаимодействия проявляется и другие закономерности. В общем и целом, относительные энергии ионизации могут быть оценены путем анализа электронных конфигураций элементов.



Код участника:	1	8		
----------------	---	---	--	--

е) Напишите символы элементов 4-го периода, n -я энергия ионизации (IE) которых ниже, чем у соседа слева.

относительно низкая 2-я IE:
относительно низкая 3-я IE:

ф) Y и Cu имеют практически одинаковые первую, вторую и третью IE. Отметьте фактор(ы), из-за которого(-ых) степень окисления II менее характерна для Y в сравнении с Cu (в водных растворах).

- ☐ Большой радиус у Y^{2+} , чем у Cu^{2+}
☐ Большая энергия атомизации у Y, чем у Cu
☐ Большая электрическая проводимость у Y, чем у Cu

г) Отметьте фактор(ы), из-за которого(-ых) третья IE Z значительно ниже, чем у Y (а также и тот факт, что Z желтый, а Y серый).

- ☐ Эффект инертной пары, т.е. сжатие $6s^2$ орбитали в силу релятивистского эффекта
☐ Орбитальное расщепление, т.е. сдвиг энергетического уровня орбиталей в силу спин-орбитального взаимодействия
☐ Лантаноидное сжатие, т.е. значительное уменьшение ионных радиусов у элементов 6-го периода.

h) Напишите уравнение $3+$ катионов X, Z, Fe и Sc с иодид-ионом (I^-). $E^\circ(I) = +0.54 \text{ V}$.

X^{3+} : Z^{3+} : Fe^{3+} : Sc^{3+} :
--

В растворе катионы представленные в виде акватированных комплексов, а не “голых” ионов. Молекулы воды могут быть замещены и другими лигандами. Подобным образом, комплексные ионы образуются и в расплавах.

и) Нарисуйте пространственные формулы комплексов $[X(H_2O)_6]^{3+}$, $[Z(H_2O)_4]^{3+}$, $[XF_6]^{3-}$, $[XF_4]^-$, $[ZF_4]^-$ и $[ZF_6]^-$.

$[X(H_2O)_6]^{3+}$	$[Z(H_2O)_4]^{3+}$	$[XF_6]^{3-}$

Код участника:	1	8		
----------------	---	---	--	--

$[\text{XF}_4]^-$	$[\text{ZF}_4]^-$	$[\text{ZF}_6]^-$

Твердый XF_3 имеет кубическую структуры, в которой атомы X расположены в углах элементарной ячейки, а атомы F в середине каждой грани. В кристалле ZF_3 координационное число атомов Z равно 4. Твердый XCl_3 состоит из слоев плотноупакованных атомов, где координационное число атомов X равно 6. Молекулярное твердое вещество ZCl_3 состоит из димеров.

j) Определите координационное число атомов F и Cl в веществах.

	атомы F/Cl первого типа	атомы F/Cl второго типа
XF_3		
ZF_3		
XCl_3		
ZCl_3		

k) Нарисуйте пространственные формулы X_2Cl_6 , Z_2Cl_6 и W_2Cl_6 (с различной геометрией).

Код участника:	1	8		
----------------	---	---	--	--

ЗАДАЧА 3 (10 БАЛЛОВ) – Не плачь

Сульфурилхлорид SO_2Cl_2 обладает свойством слезоточивого газа. В лабораторной практике SO_2Cl_2 используется как источник хлора в органическом синтезе.

Некоторые свойства сульфурилхлорида:

Нормальная температура плавления $-54,1\text{ }^\circ\text{C}$

Нормальная температура кипения $69,4\text{ }^\circ\text{C}$

Сульфурилхлорид реагирует с водой: $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ (реакция 1)

Выше точки кипения сульфурилхлорид разлагается: $\text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{SO}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})}$ (реакция 2)

Стандартные термодинамические свойства (1 бар и $25\text{ }^\circ\text{C}$)

	$\Delta_f H^\circ / \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta_f G^\circ / \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$S^\circ / \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$\text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{ж})}$	-394.1	-314	?
$\text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{г})}$	-364.0	-320.0	311.9
$\text{SO}_{2(\text{г})}$	-296.8	-300.2	248.2
$\text{Cl}_{2(\text{г})}$	0.0	0.0	223.1

При решении задачи предположите, что i) все газы подобны идеального газу; ii) изменения энтальпии и энтропии процессов не зависят от температуры.

1. 0,10 моль SO_2Cl_2 растворили в воде и объем раствора довели до $1,0\text{ дм}^3$. Рассчитайте pH полученного раствора. Константы ионизации равны $\text{p}K_{\text{a}}(\text{HCl}) = -6,3$, $\text{p}K_{\text{a}1}(\text{H}_2\text{SO}_4) = -3,0$, $\text{p}K_{\text{a}2}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,92$.

Расчеты:

Ответ:

2. В приведенной таблице отсутствует значение абсолютной энтропии для $\text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{ж})}$. Рассчитайте это значение.

Расчеты:

Ответ:

Код участника:	1	8		
----------------	---	---	--	--

3. i) Рассчитайте константу равновесия реакции 2 при температуре 350 К.

Расчеты:

Ответ:

ii) Отметьте правдивое утверждение про константу равновесия в случае повышения температуры.

A K увеличится **B** K уменьшится **C** K останется неизменным

4. Разложение сульфурилхлорида (реакция 2) – это реакция первого порядка.

i) При рассмотрении кинетики этой реакции при высоких температурах, обратной реакцией может пренебречь поскольку:

A значение K высоко **B** значение K мало

Если реакция разложения происходит в закрытом сосуде (при 600 К), то общее давление повышается со временем, как показано в таблице. В момент времени 0 с в сосуде присутствует только сульфурилхлорид.

Время / с	0	11000	24000	40000
Общее давление / бар	1,00	1,215	1,41	1,58

ii) Рассчитайте константу скорости и период полураспада для данной реакции при данной температуре.

Расчеты:

Ответы: Константа скорости:

Период полураспада:

Код участника:	1	8		
----------------	---	---	--	--

5. При повышении температуры с 600 до 610 К, скорость реакции разложения увеличивается в 2.0 раза. Рассчитайте во сколько раз скорость реакции разложения при 740 К быстрее чем при 720 К.

Расчеты:

Ответ:

Код участника:	1	8		
----------------	---	---	--	--

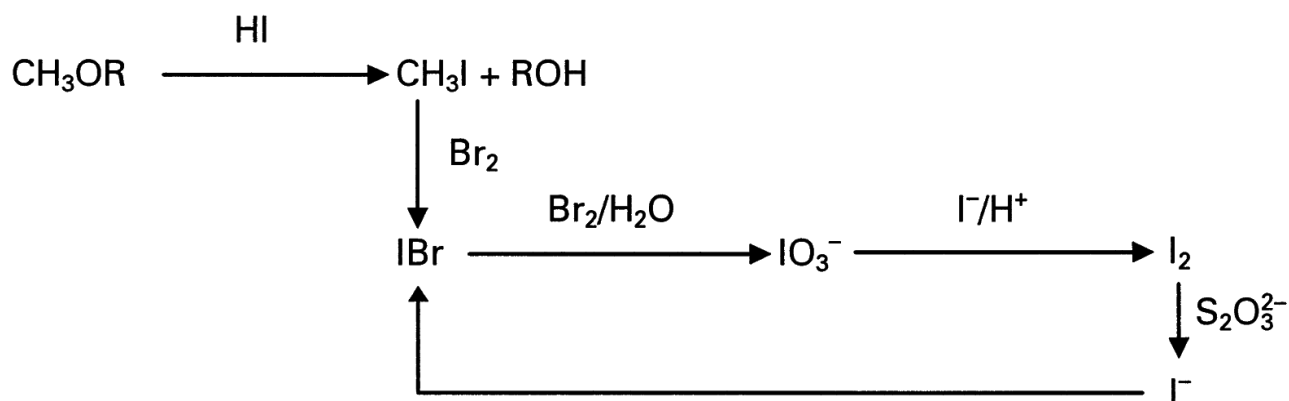
ЗАДАЧА 4 (8 баллы) – Титриметрическое определение метоксильных групп

Метод Zeisel–Vieböck–Schwappach используется для определения метоксильных групп. Соединение с метоксильными группами реагирует с иодоводородной кислотой с образованием иодометана. Продукт дистиллирует и собирают в бромную воду, в которой иод замещается. Полученный монобромид иода окисляется до иодата, а избыток брома удаляется ($E^\circ(\text{Br}_2/2\text{Br}^-) = +1.1 \text{ V}$).

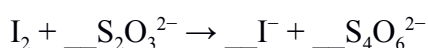
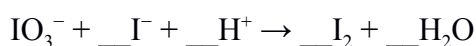
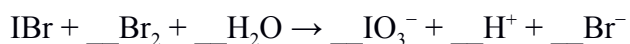
а) Отметьте кислоту, которая подходит для удаления брома из раствора:

- ☐ муравьиная кислота ($E^\circ(\text{CO}_2/\text{HCOOH}) = -0.1 \text{ V}$),
☐ хлористая кислота ($E^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{HClO}_2) = +1.2 \text{ V}$)
☐ плавиковая кислота ($E^\circ(\text{F}_2/2\text{HF}) = +3.0 \text{ V}$).

Йодат реагирует с иодидом, полученным из пробы, с образованием иода, который снова можно окислить до иодида. Последовательность реакций – цикл умножения – можно повторить, чтобы увеличить отношение иодид-ионов к числу метоксильных групп изначально присутствующих в пробе.



б) Уравняйте реакции:



в) Покажите, что после одного цикла умножения из одной метоксил группы (из пробы) образуется шесть иодид-ионов.

Код участника:	1	8		
----------------	---	---	--	--

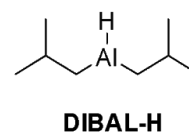
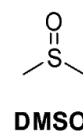
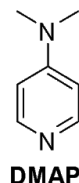
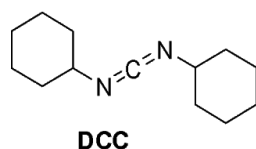
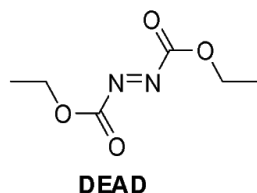
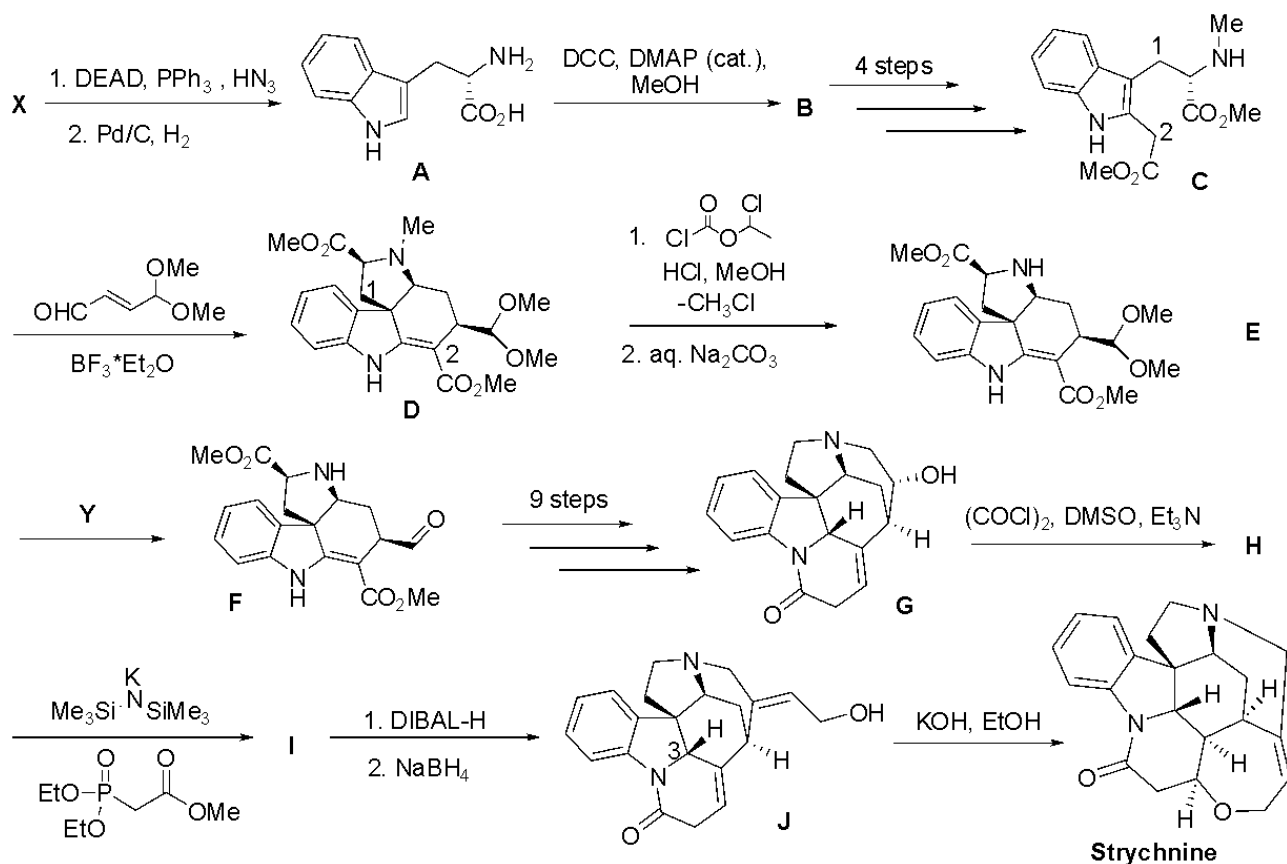
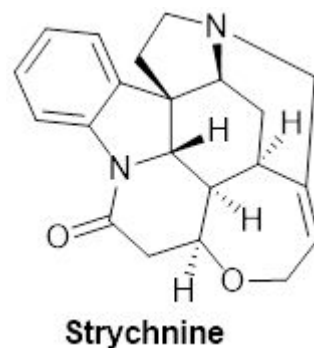
d) Минимальный объем 0,1000 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ раствора, который можно определить, равняется одной капле, т.е. приблизительно $0,03 \text{ см}^3$. Оцените теоретическое число циклов умножения, необходимое для определения одной молекулы R-O-CH₃ в 10 г пробы.

Содержание метоксильных групп с лигнине (биополимер) определили при помощи метода Zeisel–Vieböck–Schwappach. Анализировали пробу древесины липы. На титрование I_2 полученного из 0,100 г пробы (после одного цикла умножения Zeisel–Vieböck–Schwappach) потребовалось $11,60 \text{ см}^3$ 0,1000 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ раствора.

е) Рассчитайте массовый процент CH_3O в пробе древесины липы.

ЗАДАЧА 5 (10 БАЛЛОВ) – Лучше не есть

Strychnine is a highly toxic, bitter-taste, crystalline alkaloid used as a pesticide, particularly for killing small vertebrates such as birds and rodents. This chemical is naturally gathered from *Strychnos nux-vomica* tree. In organic chemistry enantiomerically pure strychnine is used for the resolution of organic molecules. Because of its complexity, pharmacological effects and high demand, synthetic chemists are looking for various routes to its total synthesis for many years. In this task you are given one of the shortest synthetic pathways of strychnine.



Код участника:	1	8		
----------------	---	---	--	--

1. Нарисуйте структурную формулу соединения **X** с обозначением стереохимии. Определите абсолютную конфигурацию стереоцентра(ов) по R/S номенклатуре.

2. Нарисуйте структурную формулу соединения **B**. В реакции $A \rightarrow B$ реагент DCC преобразуется в другое соединение. Нарисуйте и его структуру.

3. Напишите механизм образования соединения **D**. В реакции образования **D** роль BF_3 в том, чтобы связать карбонильную группу ненасыщенного альдегида, но вы можете не показывать его в механизме. Обратите внимание, что происходит [1,5]-гидридный сдвиг. Два пронумерованных атома в структурах **C** и **D** определяют позиции соответствующих атомов в обеих структурах (до и после перегруппировки).

Код участника:	1	8		
----------------	---	---	--	--

4. After the first step of amine demethylation (from **D** to **E**), the intermediate **D1** forms which after aqueous Na_2CO_3 workup becomes the compound **E**. Provide the detailed mechanism of the conversion from **D** to **D1**. Identify the compound **D1**. Keep in mind that chlormethane is a by-product of this step.

Код участника:	1	8		
----------------	---	---	--	--

5. What reagent(-s) **Y** is(are) required for acetal hydrolysis?

--

6. Draw the structures of **H** and **I**. Include stereochemical information.

H	I

7. The reaction from **H** to **I** is called Horner-Wadsworth-Emmons reaction. Draw all the possible resonance structures of the main nucleophilic intermediate generated *in situ* (directly in the reaction mixture) which reacts with the compound **H**.

--

8. In the reaction from **H** to **I** actually two products are obtained. One of them is the target compound **I**, the other one is a side product **I***. Draw the structure of **I***.

--

Код участника:	1	8		
----------------	---	---	--	--

9. Draw the structure of the compound that would be theoretically acquired from **I** if we used LiAlH_4 instead of DIBAL-H/ NaBH_4 reduction system.

10. Define the stereochemistry of the carbon atom marked 3 in the compound **J** using R/S nomenclature (circle the correct answer).

R

S

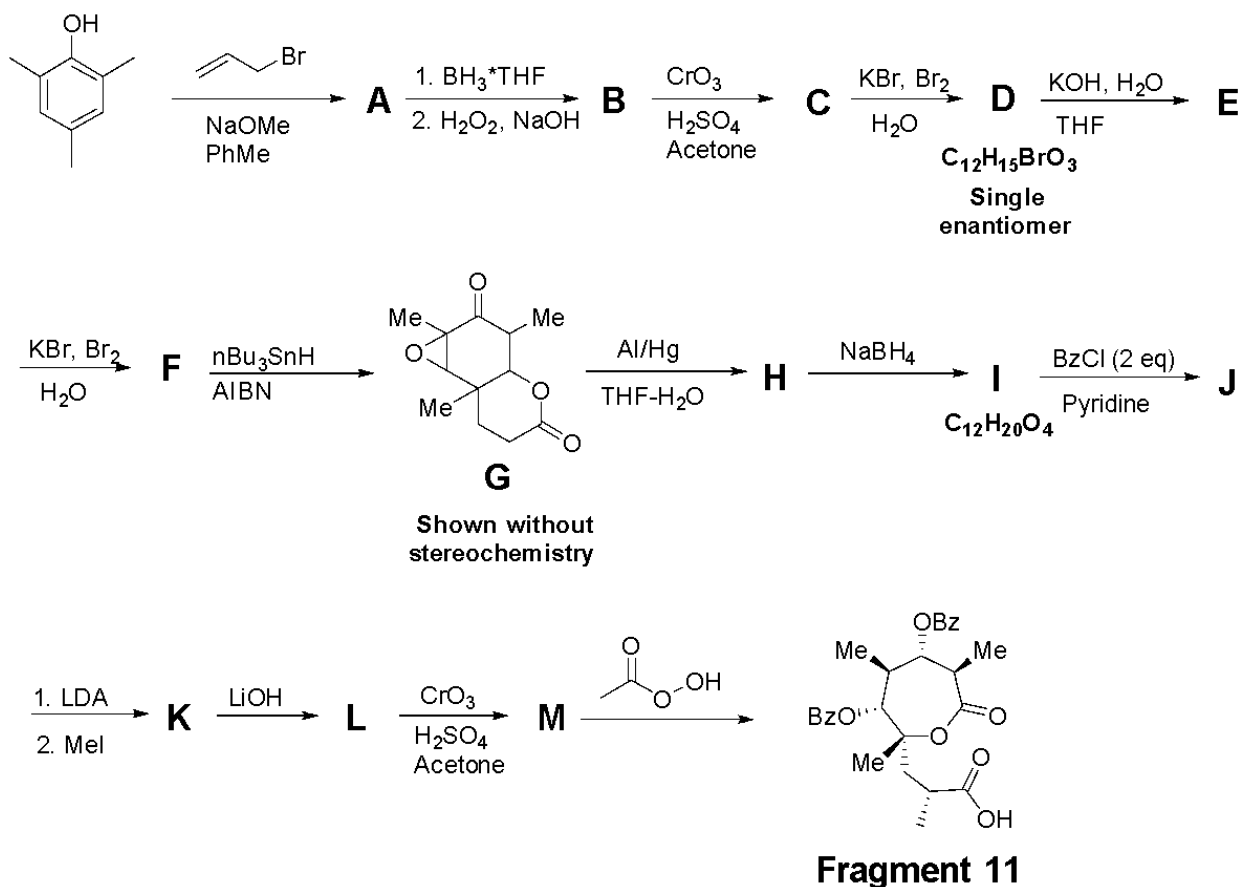
11. What properties does **Strychnine** exhibit? (Circle the correct answer.)

- a) acidic;
- b) basic;
- c) amphoteric;
- d) none.

Код участника:	1	8		
----------------	---	---	--	--

ЗАДАЧА 6 (12 баллов) – Синтез эритронолида В

Natural product synthesis is an important part of the organic chemistry. These products usually show high biological activities and thus are extremely interesting from the medicinal standpoint. However, syntheses of these molecules are not trivial, since they tend to have many stereocentres and wide diversity of functional groups (which is what makes them so selective as potential drugs). One of these compounds is Erythronolide B, a biochemical precursor of an antibiotic Erythromycin. Many famous organic chemists, like Woodward, Evans, Carreira, Hoffmann and Danishefsky have succeeded at synthesizing it. In this problem we will discuss the Elias Corey synthesis of Erythronolide B. The full synthesis is not shown here, but the first part was synthesizing – what Corey called – **The Fragment 11**.



В приведенной цепочке мезосоединения **A**, **B** и **C** не являются ароматическими. Соединение **D** получают в виде рацемата, а затем выделяют в виде чистого энантиомера. Превращение **F** $\rightarrow$ **G** происходит с изменением (инверсией) абсолютной конфигурации реакционного центра. Превращение **G** $\rightarrow$ **H** происходит без изменения абсолютной конфигурации реакционного центра.

1. Нарисуйте пространственные структурные формулы соединений **A–M**. Для соединений **D–M** обратите внимание на стереохимию. Определение абсолютных *R-S* конфигураций не требуется.

Код участника:	1	8		
----------------	---	---	--	--

A	B
C	D
E	F
G (with stereochemistry)	H

Код участника:	1	8		
----------------	---	---	--	--

I	J
K	L
M	

Код участника:	1	8		
----------------	---	---	--	--

2. Напишите механизм превращения **M** → **Fragment 11**. Укажите все особенности определяющие селективность.