

52 Международная олимпиада школьников по химии



52nd IChO 2020
International Chemistry Olympiad

Тренировочная олимпиада

Теоретический тур

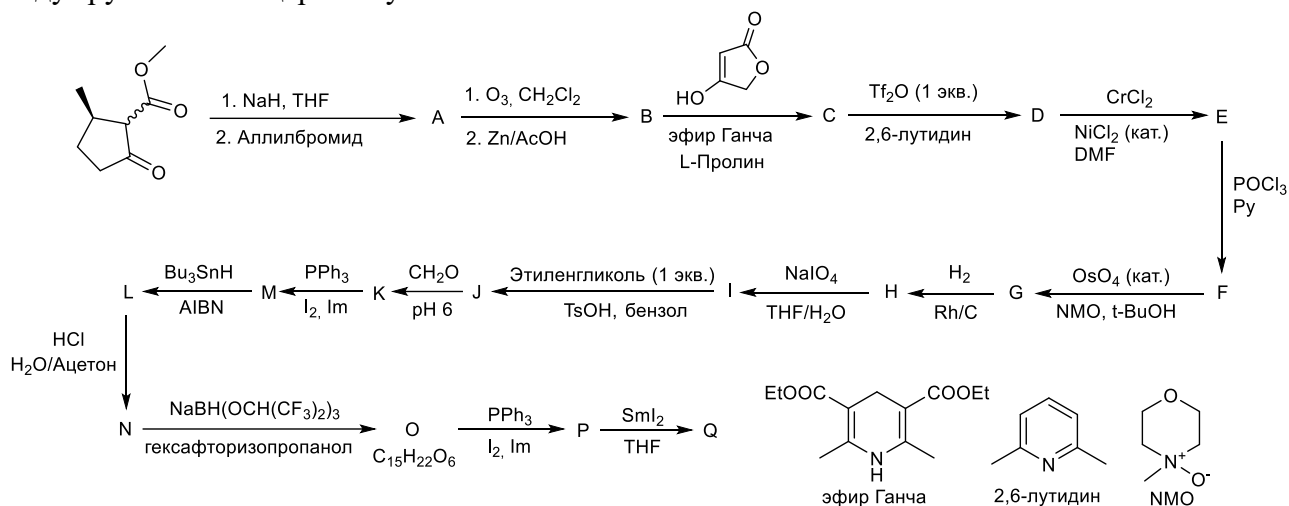
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

23 ноября 2019 г.

Задача 1. Синтез терпеноида (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	Всего:
Очки	17	1	2	20
Оценка				

Ниже приведен фрагмент полного синтеза некоторого терпеноида, осуществленный в 2006 году группой швейцарских ученых.



1. Определите неизвестные вещества **A–Q**, если известно, что эфир Ганча на третьей стадии восстанавливает продукт конденсации Кневенагеля.

2. На стадии получения вещества **O** используется достаточно специфический восстановитель. Почему в данном случае нельзя использовать классические боргидридные восстановители: NaBH_4 , NaBH_3CN , NaBH(OAc)_3 ?

3. Приведите механизм превращения **D** в **E**.

Фамилия _____

Бланк ответов

Структурные формулы

A	B	C
D	E	F
G	H	I
J	K	L
M	N	O
P	Q	

Фамилия _____

2. Причина использования $\text{NaBH}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_3$

3. Механизм превращения D в E:

Фамилия _____

Задача 2. Гидрид урана (8 баллов)

Вопрос	1	2	3	Сумма
Очки	3	1	4	8
Оценка				

Уран образует стехиометричный гидрид UH_3 , который разлагается при нагревании на простые вещества. Зависимость равновесного давления водорода над смесью твердого урана и UH_3 от температуры имеет следующий вид:

$$\ln p_{\text{H}_2} = 69.32 - \frac{14.64 \cdot 10^3}{T} - 5.65 \ln T,$$

где давление выражено в паскалях, а температура – в кельвинах.

1. Рассчитайте $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ реакции $2\text{UH}_{3(\text{тв.})} \rightleftharpoons 2\text{U}_{(\text{тв.})} + 3\text{H}_{2(\text{г.})}$ при температуре 500 К.

$\Delta_r G^\circ =$	$\Delta_r H^\circ =$	$\Delta_r S^\circ =$
----------------------	----------------------	----------------------

2. Рассчитайте теплоемкость гидрида урана при той же температуре.

Справочная информация: $C_p(\text{U}_{(\text{тв.})}) = 27.67$ Дж/(моль·К), $C_p(\text{H}_{2(\text{г.})}) = 29.26$ Дж/(моль·К).

$C_p(\text{UH}_{3(\text{тв.})}) =$

Фамилия _____

Оказалось, что дейтерид урана UD_3 имеет несколько иные термодинамические характеристики, что дает возможность использовать уран для разделения и обогащения смесей водорода и дейтерия. Коэффициент разделения

$$S = \frac{(n_D/n_H)_{\text{газ}}}{(n_D/n_H)_{\text{тв}}} = 1.33,$$

где n_D и n_H – количество атомов дейтерия и водорода в соответствующей фазе, слабо зависит от температуры и состава газовой фазы.

3. В сосуд объемом 30 мл, содержащий твердый уран, при 1 атм и 298 К ввели водород, в котором количества протия и дейтерия равны. После нагревания до 600 К и установления равновесия твердая фаза представляла собой смесь U и $UH_{1.64}D_{1.36}$, а газ – равновесную смесь H_2 , HD и D_2 . Рассчитайте мольные доли атомов протия и дейтерия и количества H_2 , HD и D_2 в газовой фазе. Константа равновесия реакции $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$ при 600 К равна 3.73.

$x(H) =$

$x(D) =$

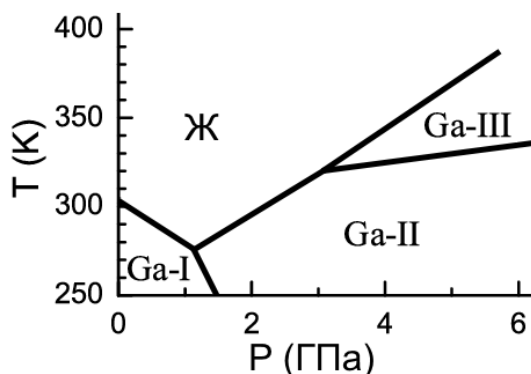
$n(H_2) =$

$n(HD) =$

$n(D_2) =$

Фамилия _____

Задача 3. Фазовая диаграмма галлия (5 баллов)



Вопрос	1	Всего:
Очки	5	5
Оценка		

При умеренных температурах галлий может существовать в виде четырех конденсированных фаз: жидкой и трех твердых, обозначенных на приведенной фазовой диаграмме как Ga-I, Ga-II и Ga-III. В окрестности тройной точки ж – Ga-I – Ga-II (с координатами 277 К и 1.24 ГПа) зависимости давления (в ГПа) равновесного фазового перехода от температуры (в К) имеют вид:

$$\text{ж} - \text{Ga-I} \quad p = 1.24 - 0.0856 (T - 277)$$

$$\text{ж} - \text{Ga-II} \quad p = 1.24 + 0.0657 (T - 277)$$

$$\text{Ga-I} - \text{Ga-II} \quad p = 1.24 - 0.0143 (T - 277)$$

Рассчитайте ΔH фазового перехода Ga-I \rightarrow Ga-II. Энтальпия плавления галлия при нормальном давлении равна 5.59 кДж/моль.

$$\Delta H = \underline{\hspace{2cm}}$$

Фамилия _____

Задача 4. Кинетика гидролиза сложных эфиров (8 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	Всего:
Очки	1	2	1	1.5	1	1.5	8
Оценка							

Сложные эфиры гидролизуются в водной среде, причём этот процесс катализируется как кислотами, так и основаниями.

1. Запишите уравнения реакций гидролиза сложного эфира R_1COOR_2 в присутствии кислоты и основания.

В таблице приведена зависимость концентрации метилацетата в воде от времени. Начальный раствор получен смешением ~20 мл эфира ($\rho_{ester} = 0.933$ кг/л), 980 мл воды и каталитического количества серной кислоты (рН ~ 2, поддерживается постоянным, объёмом кислоты пренебрегите).

Время, мин	10	150	400	720	1010
[MeCOOMe]. М	0.269	0.246	0.211	0.173	0.144

2. Установите порядок реакции по эфиру и рассчитайте эффективную константу скорости (с указанием размерности). Указание: рассчитать k_{obs} для каждой точки, а затем усреднить.

Порядок по эфиру = _____

$k_{obs} =$ _____

Фамилия _____

При замене метилацетата на метилбутират (25 мл эфира, $\rho_{ester} = 0.90$ кг/л, 975 мл воды и кислота) ситуация качественно изменяется: в первые 14.5 часов концентрация эфира в воде найдена 0.157 М и не меняется, а затем убывает.

3. Кратко объясните причину такого эффекта.

4. Рассчитайте константу скорости гидролиза метилбутирата, а также его концентрацию через сутки от начала эксперимента.

Если рН раствора равен ~ 1.5 , концентрация метилбутирата остаётся постоянной в течение 4.5 часов.

5. Как зависит наблюдаемая константа скорости от кислотности среды?

$k_{obs}([H^+]) =$

Фамилия _____

При гидролизе метилацетата в присутствии основания (50% избыток) получены следующие данные:

Время, мин	0	0.5	1	1.75
[MeCOOMe], M	0.500	0.338	0.246	0.165
r , M/c	$7.39 \cdot 10^{-3}$	$3.91 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$1.35 \cdot 10^{-3}$

6. Установите порядок реакции по эфиру в этом случае и рассчитайте константу скорости (с указанием размерности).

Порядок по эфиру = _____
 $k_{\text{obs}} =$ _____

Фамилия _____

Задача 5. Структуры олигосахаридов (8 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	Всего:
Очки	3	6	6	3	8	26
Оценка						

В химии углеводов разработаны разнообразные подходы к установлению структуры олигосахаридов, главным образом, размера циклов моносахаридных остатков и положений, через которые они соединяются друг с другом. Одним из методов является исчерпывающее метилирование с последующим гидролизом всех гликозидных связей.

1. В каком положении в олигосахариде должен был находиться моносахаридный остаток, если в результате полного метилирования и последующего гидролиза образовалось метильное производное моносахарида, в котором:
- А) нет ни одной неметилированной спиртовой группы (полуацетальный гидроксил в их число не входит);
 - Б) одна неметилированная спиртовая группа;
 - В) две неметилированных спиртовых группы?

А) _____
Б) _____
В) _____

Трисахарид **X** состоит из последовательно (слева направо) соединенных звеньев **A**, **B** и **C**. Полное метилирование **X** и его последующий гидролиз приводят к 2,3,4,6-тетра-О-метил-D-глюкозе, 3,4,6-три-О-метил-D-глюкозе и 1,2,3,6-тетра-О-метил-D-галактозе. Полученные данные не позволяют сделать однозначный вывод о структуре **X**.

2. Изобразите все возможные структуры **X**, отвечающие описанному выше набору продуктов. Учтите, что все звенья в **X** соединены β -гликозидными связями.

--

Фамилия _____

Для однозначного определения структуры **X** был предварительно подвергнут восстановлению с последующим полным метилированием и гидролизом. В результате были получены 2,3,4,6-тетра-О-метил-D-глюкоза, 3,4,6-три-О-метил-D-глюкоза и 1,2,3,5,6-пента-О-метил-D-дульцит (дульцит – продукт восстановления галактозы).

3. Изобразите 1,2,3,5,6-пента-О-метил-D-дульцит и окончательно установленную структуру **X**.

1,2,3,5,6-пента-О-метил- D-дульцит	X
---------------------------------------	----------

В желудочно-кишечном тракте большинства животных и человека фермент α -галактозидаза, отщепляющий концевые α -галактозильные остатки от олигосахаридов, практически отсутствует, что затрудняет переваривание таких соединений, как олигосахарид **Y**. После обработки **Y** препаратом α -галактозидазы в лаборатории образовались два продукта **E** и **F** (в мольном соотношении 2:1), которые легко усваиваются организмом.

F не реагирует с реактивом Толленса, а при умеренном нагревании в слабокислой среде образует продукты **G** и **H** в эквимолярном соотношении, причем один из них является основным звеном полисахарида, образующего клеточную стенку растений, а препаративный переход между **G** и **H** может быть осуществлен через промежуточное образование озона и озона. Окисление **E** концентрированной азотной кислотой приводит к оптически неактивной дикарбоновой кислоте. **E** относится к семейству трезоз.

4. Запишите уравнение образования **G** и **H** из **F**.

--

Фамилия _____

5. Изобразите структуры **E** и **Y**.

E	Y
----------	----------

Фамилия _____

Задача 6. Катионы гидридов благородных газов (7 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	Всего
Очки	1	2	4	2	3	1	13
Оценка							

Катионы гидридов благородных газов, такие как HeH^+ , NeH^+ и ArH^+ , представляют большой интерес для астрофизики и астрохимии. Считается, что один из этих гидридных катионов был одной из первых двухатомных частиц, которые образовались после Большого взрыва.

1. О какой из названных частиц идёт речь? Почему она образовалась одной из первых? Какие частицы могли образоваться одновременно с ней?

Сравнительно недавно в Крабовидной туманности были обнаружены линии, соответствующие колебательным и вращательным переходам изотомера $^{36}\text{Ar}^1\text{H}^+$.

2. Предложите механизмы образования и разрушения этой частицы. Считайте, что туманность преимущественно состоит из атомов благородных газов, молекул H_2 , а также атомов некоторых лёгких элементов, например, O и C.

Было показано, что для $^{36}\text{Ar}^1\text{H}^+$ энергия колебательного перехода из нулевого в первое состояние равна $E_{01} = 2592.7 \text{ см}^{-1}$, а из первого во второе – $E_{12} = 2473.5 \text{ см}^{-1}$.

3. Рассчитайте волновое число ω_e и постоянную ангармоничности $\omega_e x_e$ для частицы $^{36}\text{Ar}^1\text{H}^+$. Ответ приведите в см^{-1} .

Фамилия _____

$\omega_e =$	$\omega_e x_e =$
--------------	------------------

4. Рассчитайте энергии перехода из второго в третье колебательное состояние, E_{23} , и из третьего в четвертое, E_{34} . Ответ приведите в см^{-1} .

$E_{23} =$	$E_{34} =$
------------	------------

Энергия диссоциации $^{36}\text{Ar}^1\text{H}^+$, находящегося в нулевом колебательном состоянии составляет $D_0 = 31309 \text{ см}^{-1}$. Какова будет энергия диссоциации, если катион находится в первом (D_1) или во втором колебательных состояниях (D_2). Облучение светом с какой длиной волны способно вызвать диссоциацию частицы, находящуюся в первом или втором колебательных состояниях? Ответы приведите в см^{-1} и в нм.

$D_1 =$	$D_2 =$
$\lambda_1 =$	$\lambda_2 =$

5. Аргон имеет три стабильных изотопа: ^{36}Ar , ^{38}Ar , ^{40}Ar . В таблице приведены энергии перехода из нулевого в первое колебательные состояния для различных изотопомеров ArH^+ . Предположите, каким изотопам аргона и водорода соответствует каждая из энергий.

$E_{01}, \text{см}^{-1}$	Изотоп Ar	Изотоп H
2589.3		
1880.9		
1883.5		
2590.9		
1878.6		

Фамилия _____

Энергия ангармонического осциллятора

$E_n = \omega_e \left(n + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(n + \frac{1}{2} \right)^2$, где n – номер колебательного уровня ($n = 0, 1 \dots$),

ω_e (см⁻¹) – волновое число, $\omega_e x_e$ (см⁻¹) – постоянная ангармоничности.

Волновое число ω_e обратно пропорционально корню из приведённой массы молекулы, а постоянная ангармоничности $\omega_e x_e$ обратно пропорциональна приведённой массе μ :

$$\omega_e \sim \frac{1}{\sqrt{\mu}} \quad \omega_e x_e \sim \frac{1}{\mu}.$$

Справочная информация

$$m(^1\text{H}) = 1.008 \text{ а.е.м}$$

$$m(^2\text{D}) = 2.014 \text{ а.е.м}$$

$$m(^{36}\text{Ar}) = 35.968 \text{ а.е.м}$$

$$m(^{38}\text{Ar}) = 37.963 \text{ а.е.м}$$

$$m(^{40}\text{Ar}) = 39.962 \text{ а.е.м}$$

$$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$$

$$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ м/с}$$

Фамилия _____

Задача 7. О цинке и железе (8 баллов)

Вопрос	А.1	А.2	А.3	А.4	А.5	А.6	Б.1	Б.2	Б.3	Б.4	Всего
Очки	12	10	16	10	12	2	4	4	26	4	100
Оценка											

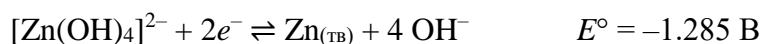
А. Кое-что о гидроксиде цинка

Произведение растворимости гидроксида цинка равно $K_{SP} = 1.80 \cdot 10^{-17}$.

А.1. Рассчитайте молярную растворимость гидроксида цинка в воде.

А.2. Рассчитайте величину рН насыщенного раствора гидроксида цинка, не принимая во внимание возможное образование комплексов.

Даны стандартные потенциалы следующих реакций:



А.3. Рассчитайте константу устойчивости тетрагидроксоцинката, используя уравнение Нернста.

Фамилия _____

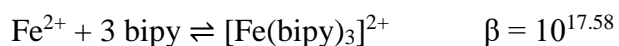
А.4. Рассчитайте молярную растворимость гидроксида цинка при $\text{pH} = 9.58$, не принимая во внимание возможное образование тетрагидроксоцинката.

А.5. Теперь рассчитайте молярную растворимость гидроксида цинка при $\text{pH} = 9.58$, принимая во внимание возможное образование тетрагидроксоцинката.

А.6. Сравните результаты из п. А.4 и А.5, прокомментируйте не более, чем двумя предложениями.

Б. Определение железа

Для количественного определения Fe^{2+} используют образование его комплекса с 2,2'-бипиридином (bipy).



Комплекс поглощает при $\lambda_{\text{max}} = 520$ нм и его молярный коэффициент поглощения составляет $\varepsilon = 8.377 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Для спектрофотометрического определения использовали кювету толщиной 1.00 см. Исходные концентрации в растворе для измерения до достижения равновесия составляют: $c(\text{Fe}^{2+}) = 1.000 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $c(\text{bipy}) = 2.667 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Б.1. Подходят ли выбранные концентрации для достоверного определения концентрации Fe^{2+} ? Ответ подтвердите расчётом.

Фамилия _____

Б.2. Используя приведенную информацию, укажите примерное значение концентрации окрашенного комплекса, не учитывая расчёты, связанные с равновесием.

Б.3. Запишите выражение для константы устойчивости, обозначив за x неизвестную концентрацию комплекса. Решение полученного выражения возможно методом приближения:
а) многократно встречающаяся переменная x будет оставлена один раз как неизвестная, а для всех остальных x введено оценочное значение (здесь целесообразно использовать результат из Б.2.);
б) затем переменная x вычисляется и выдает новое приближенное значение, которое снова используется таким же образом. Выполните два шага итерации и тем самым попытайтесь рассчитать концентрацию окрашенного комплекса с максимально возможной точностью.

Б.4. А теперь рассчитайте оптическую плотность, используя результат п. Б.3.

Фамилия _____

Задача 8. Фторид лития (6 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	Сумма
Очки	4	1	2	5	12
Оценка					

1. Используя нижеприведенные данные ($T = 298 \text{ K}$), рассчитайте $E^\circ(\text{Li}^+(\text{p-p})/\text{Li}(\text{тв.}))$.

$$\Delta_f H^\circ(\text{LiF}(\text{тв.})) = -612.1 \text{ кДж/моль},$$

$$E^\circ(\text{F}_2(\text{г.})/\text{F}^-(\text{p-p})) = 2.87 \text{ В},$$

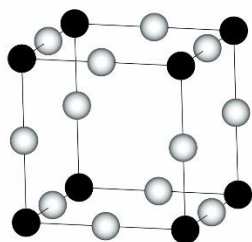
$$\text{ПР}(\text{LiF}) = 1.7 \cdot 10^{-3},$$

$$\Delta_r S^\circ(\text{Li}(\text{тв.}) + 1/2 \text{F}_2(\text{г.}) = \text{LiF}(\text{тв.})) = -94 \text{ Дж/К}.$$

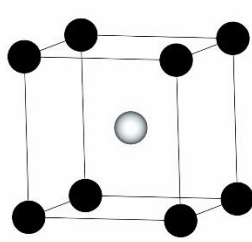
Изменением энтальпии при разбавлении раствора пренебречь.

$$E^\circ(\text{Li}^+(\text{p-p})/\text{Li}(\text{тв.})) = \underline{\hspace{2cm}}$$

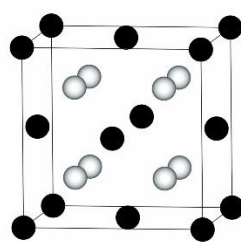
2. Дайте **мотивированный** ответ, какая из элементарных ячеек 1) – 4) соответствует структуре LiF.



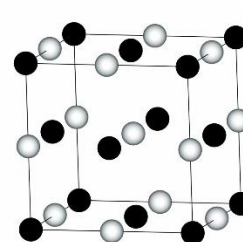
1)



2)



3)



4)

Фамилия _____

3. Для выбранной структуры укажите координационные числа и полиэдры катиона и аниона.

Катион		Анион	
КЧ	Полиэдр	КЧ	Полиэдр

При взаимодействии расплава фторида лития с титанатом бария образуются бесцветный газ Б, бинарное кристаллическое вещество В со структурой флюорита и кристаллическое вещество А со структурой шпинели. В спектре отражения вещества А присутствует полоса при 430 нм. При обработке 0.87 г вещества А одним литром воды образовался раствор, рН которого примерно равен 12.

4. Установите формулы неизвестных веществ (подтвердите расчетом) и напишите уравнения обеих реакций.

А	Б	В

Уравнения реакций: