

Международная
Мемхимическая
Олимпиада
2021

Официальные задачи на русском

Авторы задач:
Владислав Тищенко
Эван Гришкьянс

Даник Каргин

Предисловие

От авторов

Физические и химические формулы и константы

Периодическая Таблица

Таблица растворимостей ионных соединений в воде

Олимпиадные задачи

Часть 1- Общая химия

Задача 1. Надо радоваться, надо мешать реактивы!

Старшеклассник Том убедил своих родителей-миллионеров подарить ему на день рождения химическую лабораторию, потому что Тому очень нравилась химия (по крайней мере, та химия, которая преподавалась в школе). К сожалению, на день рождения Тома его родители смогли купить ему только старую заброшенную химическую лабораторию, в которой не было очень много разной посуды и реактивов. У маленького Тома было небольшое количество реактивов, с которыми он решил похимичить. Но, однако, в шкафу заброшенной лаборатории Том нашел три неподписанных банки с тремя разными веществами (для простоты понимания, обозначим их как вещества **A**, **B** и **C**).

Вещество **A**-черный порошок, реагирующий с соляной кислотой. При смешивании **A** с 20% раствором пероксида водорода протекает очень бурная реакция.

Если вещество **A** нагреть в токе водорода, образуется металлическое твердое вещество, реагирующее с соляной кислотой и образующее розовый раствор, после выпаривания оставляющий за собой розовый осадок. Вещество **A** может быть сплавлено вместе с калия гидроксидом и калия нитратом, получая как главный продукт реакции темное твердое вещество, которое растворяется в воде и окрашивает раствор в зеленый цвет, но очень быстро диспропорционирует, образуя вещество **A** и окрашивая раствор в фиолетовый цвет. Фиолетовый раствор обладает бактерицидными свойствами.

Вещество **B**-тоже черный порошок, нерастворимый в воде. Однако, **B** в воде можно растворить, добавляя избыток **B** к 0.1M р-ру КОН с получением темно-оранжевого-коричневого раствора, который, кстати, тоже обладает бактерицидными свойствами. Один из продуктов реакции растворения **B** в щелочи можно добавить в пищевую соль как минеральную добавку. Полученный раствор при подкислении разбавленной серной кислотой обратно производит вещество **B**, вдобавок с водой и калия сульфатом. Вещество **B** можно расплавить и вскипятить при сравнительно низких температурах. Пары **B** очень токсичны. Если добавить избыток **B** к метилэтиловому кетону и затем прилить основание, образуется ярко-желтый осадок. Вещество **B** также реагирует с веществом **C**.

Вещество **C** образует невероятно красивые кристаллы. Его получают кипячением концентрированного раствора гидроксида натрия с избытком серы. У него очень сильные восстановительные способности, из-за чего оно используется для дезактивации отходов окислителей в лабораториях. Вдобавок, вещество **C** очень широко применяется в медицине как противоядие в случае отравлений цианидом. Еще вещество **C** широко используется в аналитической химии. (*Подсказка: оно содержит кислород*)

Напишите молекулярные формулы веществ **A**, **B** и **C** в таблице ниже.

вещество A	вещество B	вещество C

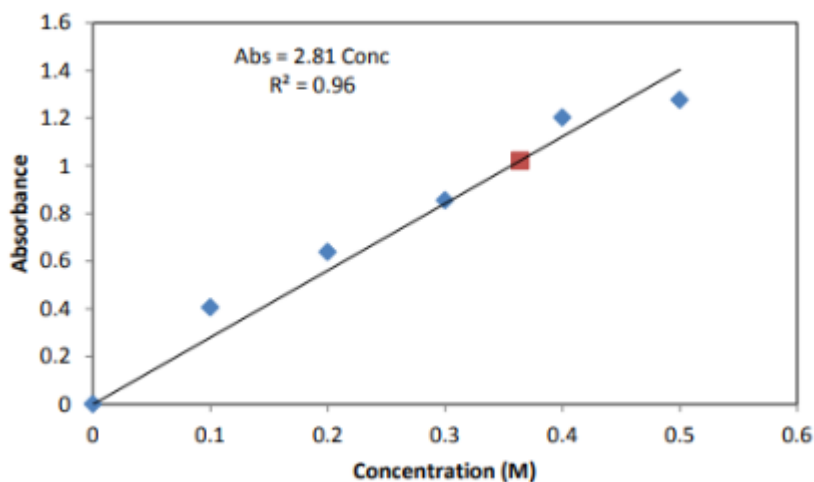
Напишите уравненные молекулярные уравнения, описывающие все химические реакции, описанные в тесте (*всего 11 уравнений*) на отдельном листе бумаги и приложите фотографию/скан-копию этого листа к решенной олимпиадной работе в момент сдачи.

Задача 2. Анастасия и медный душ

Какое-то время назад, в лаборатории Анастасию облили раствором сульфата меди неизвестной концентрации. Ее халат окрасился в синий цвет. Настя захотела узнать, какова концентрация сульфата меди, которым облили ее. Для определения концентрации были взяты 7 образцов раствора сульфата меди различной концентрации и была измерена их светопропускная способность (абсорбция) Зависимость абсорбции от концентрации приблизительно выражается данным уравнением:

$$A = \epsilon cl$$

где A -абсорбция, ϵ -молярная абсорбция вещества, c -молярная концентрация, l -длина кюветы (тонкого сосуда, в котором проводилось измерение абсорбции). На графике ниже отображена зависимость абсорбции от молярной концентрации раствора.



Уравнение линии тренда для графика:

$$A = 2.81c$$

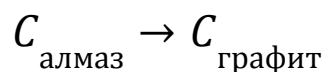
Вычислите молярную абсорбцию (ϵ) сульфата меди если в данном примере измерения проводились в кювете с длиной (l) 3 см.

Предположим, что лабораторный халат Насти- кювета с толщиной 1мм. При взятии фотометрического анализа обнаружилось, что абсорбция образца-0.04. **Вычислите** молярную концентрацию сульфата меди в халате Насти.

Задача 3. Невозможные реакции просто очень обратимы

В какой-то момент времени Даник услышал, как кто-то говорил “если реакция невозможна, она обратима”. Очевидно, что это высказывание-ложь, однако давайте в любом случае рассмотрим ситуацию где реакция невозможна и обратима.

Превращение алмаза в графит-термодинамически выгодный (и обратимый) процесс, однако он очень, очень медленный. Уравнение реакции можно написать таким образом:



В данном задании вы определите константу равновесия (K) и период полураспада ($t_{1/2}$) вышеназванной реакции.

Энергия Гиббса данной реакции равна -2.9 кДж/моль. Используя формулу $\Delta G = -RT \ln K$, **вычислите** константу равновесия данной реакции при 273 К.

Константа скорость прямой реакции- $6.93 \cdot 10^{-81}$. **Определите** период полураспада реакции превращения алмаза в графит по формуле $t = \ln(0.5) / -k$.

Напишите уравнение обратной реакции.

Вычислите константу скорости обратной реакции (помните что $K = \frac{k_{\text{прямой}}}{k_{\text{обратной}}}$)

Задача 4. Агата и белый порошок

Недавно, химик-органик Агата нашла в шкафу неизвестный белый порошок. Агата решила узнать, что за порошок лежал у нее в шкафу. Как истинный органик, Агата провела на белом порошке ^1H ЯМР-спектральный анализ. Этот анализ используется для определения частот, на которых ядра ^1H в молекуле анализируемого образца начинают резонировать под воздействием очень сильного магнитного поля. ^1H ЯМР-спектральный анализ дает очень точную информацию о количестве и нахождении в молекуле атомов водорода, а также позволяет определить в молекуле некоторые функциональные группы. На удивление ^1H ЯМР спектр молекулы оказался абсолютно пустым (не было зафиксировано ни одного резонанса). Агата также провела ^{13}C ЯМР анализ образца (принцип работы тот же самый, информация на выходе об атомах углерода, а не водорода), который опять дал пустой спектр. Агата стала переживать, что сломался ЯМР-спектрометр в лаборатории, и как контрольный тест на этом же спектрометре сделала ЯМР спектр тетраметилсилана (ТМС), полученные ^1H и ^{13}C ЯМР спектры абсолютно соответствовали спектрам, которые описаны в литературе. Агата захотела провести масс-спектральный анализ, который может выдать точную молекулярную брутто-формулу вещества, однако единственный масс-спектрометр в научном институте, где работала Агата, был недоступен из-за проведения планового техобслуживания аппарата.

Агата была вынуждена прибегнуть к старинным способам определения состава веществ, используя реагенты, чьи реакции с разными соединениями известны и могут быть замечены невооруженным глазом (эти реакции иногда называют качественными реакциями).

Какую информацию о составе белого порошка получила Агата из, с первого взгляда, провального ЯМР-спектрального анализа? Объясните ход ваших мыслей.

Агата разработала метод, как определить состав белого порошка. Вначале она взяла какое-то его количество и попыталась растворить в воде. Порошок в воде очень хорошо растворялся, и образовывал прозрачный раствор. Затем Агата прилила часть раствора белого порошка к водному раствору нитрата бария. Образовался белый осадок. Агата его отфильтровала. Затем, какую-то часть осадка Агата поместила в пробирку с соляной кислотой. Осадок растворился с выделением газа. Остаток осадка Агата взвесила. Масса осадка была 2,05 г. Она поместила взвешенный осадок в тигель

и нагрела его до температуры 1300 K, и держала его при такой температуре несколько часов. После этого, Агата остудила тигель и взвесила сухой остаток. После нагревания масса осадка уменьшилась до 1,24 г, и осадок реагировал с водой, образуя щелочной раствор. К остатку раствора белого порошка Агата добавила раствор нитрата свинца. Снова образовался белый осадок.

Также, Агата прокалила в тигле и сам белый порошок. Образец массой 2,45 г при прокаливании потерял 1,24г массы.

Напишите молекулярную формулу белого порошка, который нашла Агата в своем шкафу. Поясните, как вы пришли к этому выводу.

Напишите ионные уравнения полуреакций, описывающие превращения, которые Агата проводила с порошком в растворе, а также уравненные молекулярные уравнения реакций процессов прокаливания *(всего 6 уравнений)*

Задача 5. Маленький Янитис vs ванна

Маленький Янитис решил использовать свою железную ванну для хранения серной кислоты. Однако, его сосед и друг Том сказал Янитису, что серная кислота растворит его ванну, и оставит их без места для мытья. Маленький Янитис конечно же прислушался к совету Тома, и залил в ванну 100 литров концентрированной 98% серной кислоты. Все это зрелище наблюдал Том в надежде, что в ходе эксперимента Янитис умрет. К сожалению для Тома, с ванной ничего не случилось.

Объясните, почему ванна не растворилась в ходе эксперимента.

Маленький Янитис прочитал в одной книге, что при реакции концентрированной серной кислоты и меди выделяется вонючий газ, и Янитис решил разыграть своего соседа Тома, сделав в их квартире атмосферу вонючего газа. Маленький Янитис быстро сбегал в магазин сантехники и купил несколько килограммов медных труб, после чего он кинул их в ванну с серной кислотой, закрыл дверь ванной и отправился гулять. Когда Янитис вернулся в свою квартиру и посмотрел в ванну, он очень удивился. В комнате было нереально жарко и очень сильно воняло. Оказывается, реакция серной кислоты и медных труб была настолько экзотермичной, что в ходе реакции вся серная кислота испарилась из ванны. Внутри ванны больше не было серной кислоты, а остались только два твердых вещества **A** и **B**, полученных в процессе растворения или меди, или ванны в ходе эксперимента. Вещество **B** белого цвета, вещество **A**-коричневого.

Приведите 2 причины, почему ванна начала растворяться в серной кислоте по добавлению металлической меди.

Как называются вещества **A** и **B**? **Напишите** их названия ниже.

A

B

Вычислите количество вонючего газа (в молях), выделившегося в ходе реакции, если реакция произвела 4000г вещества **A** и 8000г вещества **B**.

В ванной Янитиса в процессе эксперимента были следующие условия: температура 207 С, давление 1300 mm Hg. **Вычислите** объем, занимаемый выделившимся вонючим газом, принимая, что он ведет себя как идеальный газ.

Для следующего эксперимента Янитис купил керамическую ванну и еще серную кислоту, чтобы избежать подобных неприятностей впредь. Янитис налил в керамическую ванну 5 литров концентрированной серной кислоты. Тому уже стало неинтересно наблюдать за, по всей видимости, безопасным экспериментом. Янитис нашел в интернете, что при реакции натрия с концентрированной серной кислотой выделится еще более вонючий газ, чем выделялся при реакции серной кислоты с медью. Янитис, к сожалению, не имел на руках чистый натрий, но зато у него было несколько двухлитровых банок натрий-калиевого сплава NaK. Содержимое одной из банок Янитис вылил¹ в ванну и через несколько секунд увидел взрыв. Маленький Янитис вспомнил ситуацию, когда он кипятил речку, кидая в нее куски натрия, и решил, что взрыв обусловлен теми же причинами, из за которых закипела речка.

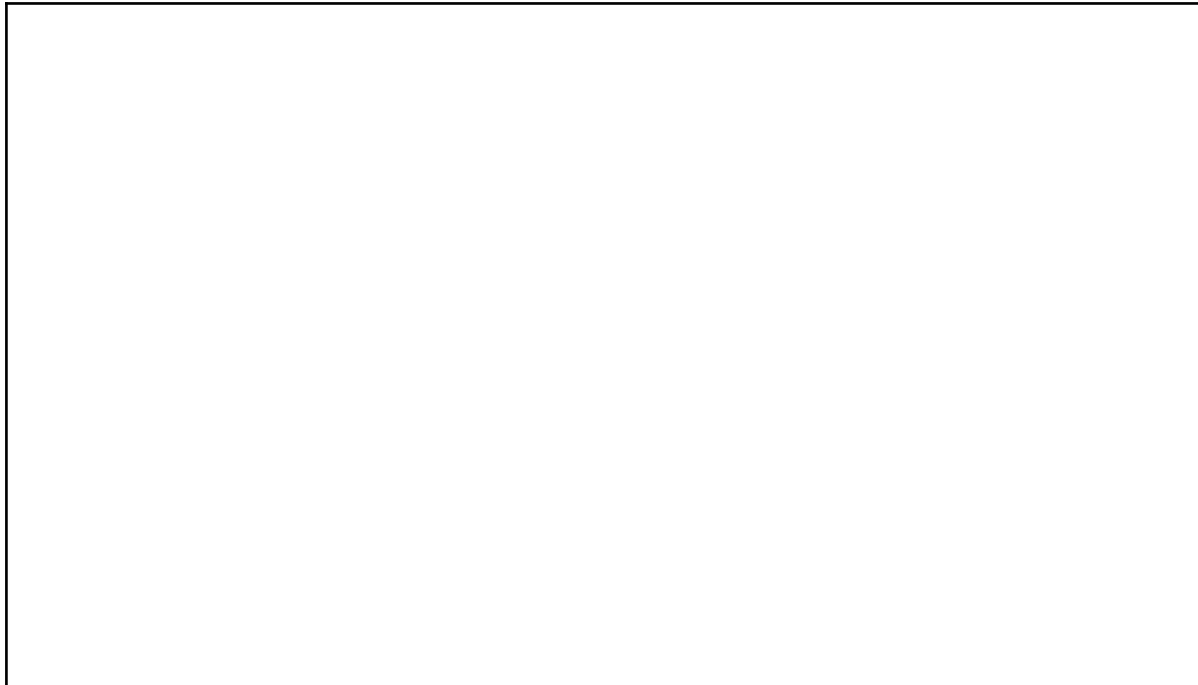
О каких причинах думал Янитис? **Напишите** как минимум две.

Янитису надо было как-то избавиться от запасов натрий-калиевого сплава. Он решил вылить весь сплав NaK, который он заготовил для эксперимента с серной кислотой, в

¹ Натрий-калиевый сплав при комнатной температуре жидкий

пруд неподалеку от его дома. Когда Янитис вылил в пруд содержимое банок сплава общей массой в 10 килограммов, выделилось 3332 л (в пересчете на н.у.) газа. Считайте, что весь сплав прореагировал с водой и что в газе не содержится водяного пара.

Определите массовые концентрации натрия и калия в сплаве.



Пруд можно принять сосудом с водой объемом 595 м³. Массой воды, потраченной на реакцию с сплавом натрия и калия, и изменением плотности воды в пруду в результате реакции можно пренебречь.

Вычислите рН в пруду после того, как Янитис в нем “утилизировал” свой натрий-калиевый сплав.



Задача 6. Положительное влияние царской водки на организм человека

Джонатан недавно участвовал в олимпиаде по химии и только что получил свою долгожданную золотую медаль. К сожалению, одна мстительная девушка, которую недавно бросил Джонатан, украла у него золотую медаль, пока он спал. Джонатан уже подозревал, что эта девушка могла сотворить что-то неладное, поэтому Джонатан решил навестить ее. Из злости девушка разломала медаль Джонатана молотком и отдала ее обратно. Джонатан решил из ставшей бесполезной медали выделить все ценные металлы, и затем ее переплавить. Он провел элементный анализ образца медали и выяснил, что медаль состоит из сплава золота, меди, серебра и железа. Для разделения металлов Джонатан разработал следующий метод:

Золотая медаль Олимпиады по химии массой 60.00г была изначально обработана соляной кислотой, в ходе реакции выделилось 8 литров (н.у.) газа. Когда выделение газа прекратилось, Джонатан достал медаль из соляной кислоты и поместил ее в царскую водку, где медаль полностью растворилась в течение минуты. Уже растворенную в царской водке медаль Джонатан залил избыточным количеством насыщенного раствора поваренной соли, получив белый осадок. Джонатан отфильтровал белый осадок и оставил его сушиться. Фильтрат, в свою очередь, был смешан с раствором железного купороса, образуя коричневый осадок-аморфное золото. Осадок был отфильтрован и помещен в кипящую азотную кислоту на какой-то промежуток времени. После 5 минут такой обработки Джонатан отфильтровал осадок на вакуумном фильтре, после чего промыл его несколько раз насыщенным раствором гидроксида натрия, и затем-водой. После этого Джонатан оставил вакуум включенным на 5 минут, чтобы максимально высушить осадок, после чего он перенес аморфное золото на весы и его взвесил. Из медали Джонатан выделил 1.8г чистого золота. Затем Джонатан приступил к следующему шагу процесса. Уже высохший белый осадок, который он получил ранее, Джонатан смешал с концентрированной HNO_3 , после чего перелил раствор в большой стакан и довел его до объема в 1л. В раствор он поместил два платиновых электрода и подключил их к источнику питания. Затем Джонатан проводил электролиз раствора током $I = 5\text{A}$ с напряжением $U = 12\text{V}$ пока на катоде не начал активно выделяться газ. Процесс электролиза длился 4438 секунд до окончания.

Какой металл был выделен из электрохимическим путем? **Напишите** символ элемента

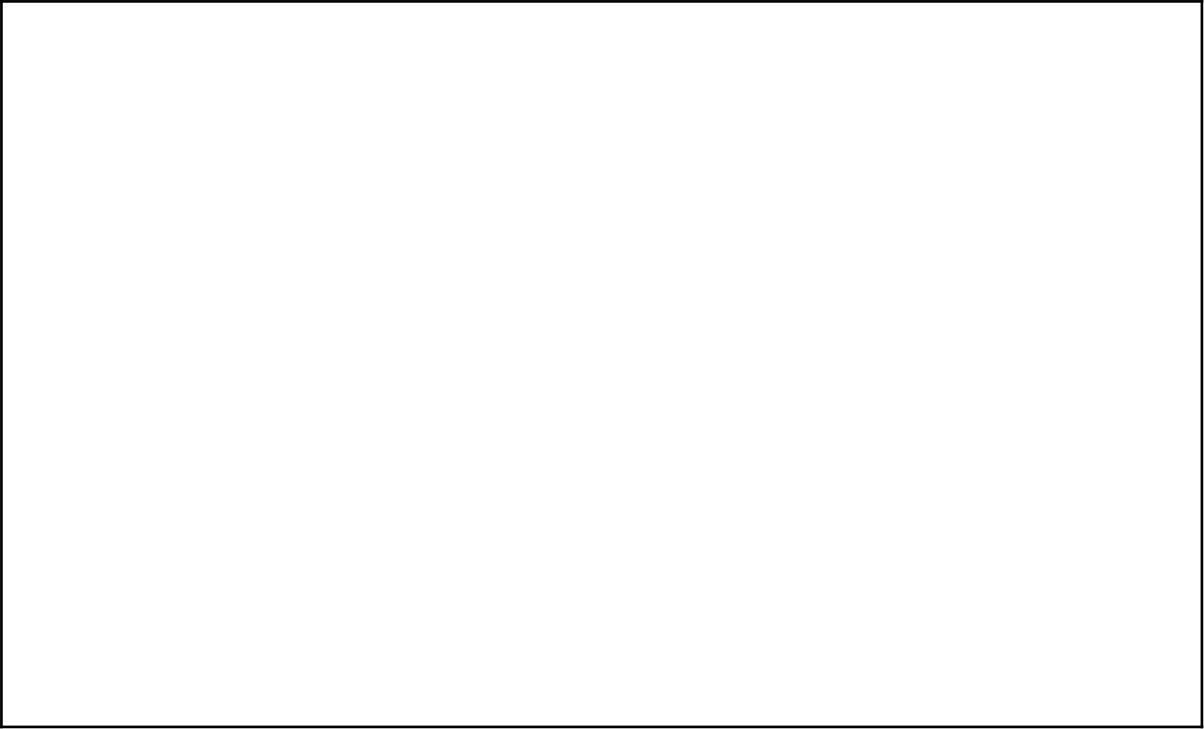
Напишите уравнение катодной и анодной полуреакции в процессе электролиза, а также полное уравнение реакции. (всего 3 уравнения)

Напишите уравненное молекулярное уравнение реакции растворения золота в царской водке. (Подсказка: золото- кислота Льюиса, способная формировать комплексы с четырьмя лигандами)

Напишите уравненное молекулярное уравнение реакции между растворенным золотом и железным купоросом. (Подсказка: это окислительно-восстановительная реакция)

Вычислите массу металла, полученного электролизом. Используйте константу Фарадея $F = 96485$ Кл/моль, предполагайте, что в ходе электролиза восстанавливался только металл.

Определите количественный состав (концентрацию в массовых % каждого металла) медали. Приведите ваши расчеты, принимайте, что все превращения происходили с 100% выходом.



Задача 7. Галогены и их производные

Студент химфака Николай нашел в интернете подозрительный блог химической тематики. Ник очень сомневался в правоте некоторых высказываний на блоге, поэтому он провел свое исследование на тему правильности информации на блоге.

Дальше будут приведены 20 отрывков из текста блога, ваша задача-**решить**, верны ли высказывания.

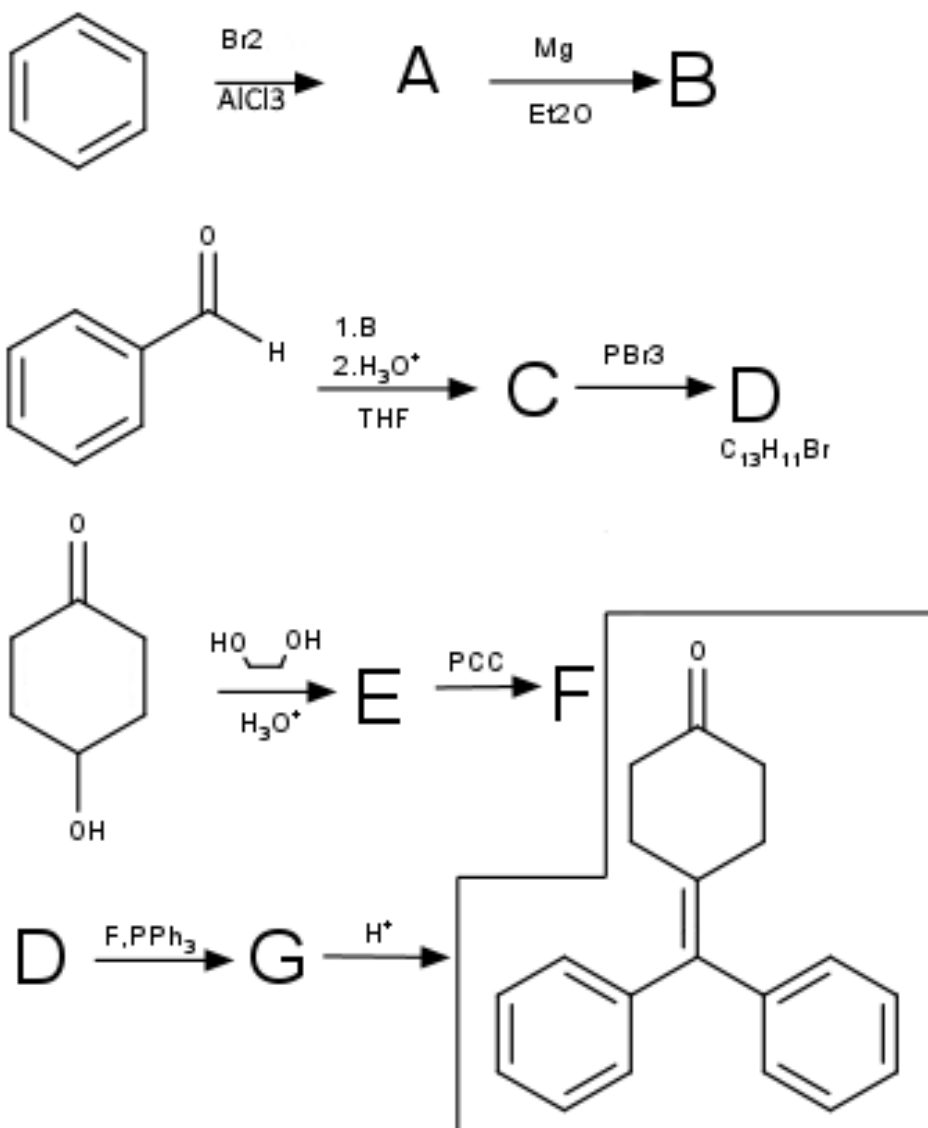
1. Перхлорат калия еще называют бертолетовой солью.
2. Если смешать иодид калия и бром, образуется темно-коричневый осадок иода.
3. Иод при атмосферном давлении никогда не плавится, он сублимирует.
4. Соединение с формулой ClF_5 не существует.
5. Гипохлорит натрия-очень сильное средство для дезинфекции.
6. Хлорный отбеливатель состоит из атомов хлора, натрия и кислорода.
7. Бром-единственный жидкий элемент при температуре 273К.
8. Если смешать воду и хлор, вода окислит атомы хлора до хлорид-ионов.
9. При электролизе жидкого хлорида калия на катоде выделяется хлор.
10. Иод реагирует с ацетоном в основной среде и выделяет желтый осадок.
11. Иодид калия в растворе реагирует с иодом и образует комплекс.
12. Молекула с формулой CCl_4 называется хлороформ.
13. Когда реагируют соляная кислота и гипохлорит натрия, ионы гипохлорита окисляют хлорид-ионы.
14. Соляную кислоту можно окислить иодом с образованием хлора и иодоводородной кислоты.
15. Хлорид-хороший бидентатный лиганд.
16. При смешивании метана с хлором и облучения смеси образуется этан.
17. Хлорат натрия употребляется в пищу как поваренная соль.
18. Бромноватистая кислота нестабильна при комнатной температуре и быстро диспропорционирует до бромной кислоты и бромоводородной кислоты.
19. При смешивании 50г NaOCl с 40г HCl выделяется 10л (при н.у.) газа.
20. При реакции газообразного фтора и воды фтор восстанавливается.

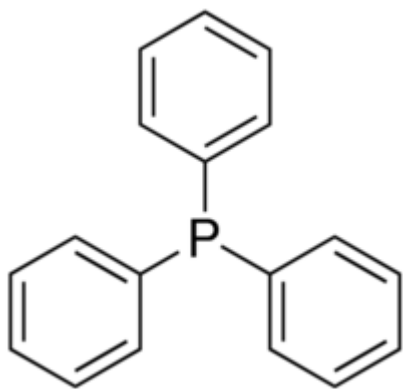
Напишите П или Н перед номером утверждения, П перед верными, Н перед ложными.

Часть 2- Органическая химия

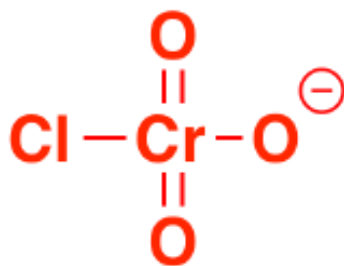
Задача 1. Синтезируем мечту

Все время, пока Агата работала в лаборатории органической химии, она мечтала синтезировать одну определенную молекулу. Она разработала следующий метод синтеза. Формулы некоторых реагентов и интермедиатов отсутствуют.

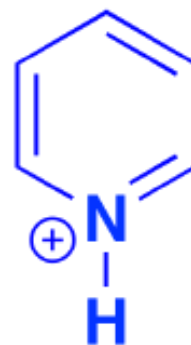




PPh_3



PCC



Заполните данную таблицу, нарисовав там структурные формулы интермедиатов **A-G** в схеме синтеза Агаты.

A	B
C	D

E	F
G	Исправление (соединение _)

Как тривиально называются реагенты вроде **B**, получаемые в ходе реакции галогенуглеводородов и магния?

а)илид Виттига б)реактив Гриньяра в)реактив Толленса д)реактив Джонса

Почему в получении вещества **E** к кетону добавляется этиленгликоль? Какую функциональную группу получают таким образом?

Является ли продукт синтеза ароматической молекулой?

а)да б)нет в)нельзя определить д)зависит от стереоизомера

По какому механизму происходит превращение **бензол=>A**?

а)ионному б)радикальному в)нуклеофильного ароматического замещения
г)электрофильного ароматического замещения

Почему в превращении **бензол=>A** требуется кислота Льюиса?

а)как катализатор б)для разрушения связи C-H в бензоле в)чтобы ввести только один атом брома в молекулу

Нарисуйте механизм превращения **бензальдегид=>C**.

Будет ли продукт синтеза реагировать с метиламином CH_3NH_2 ? Если да, нарисуйте продукт реакции снизу.

Нарисуйте формулу продукта здесь, если надо.
Если реакции не будет, напишите здесь "нет реакции"

Что случится, если смешать NaNH_2 с **A**? Напишите тривиальное название продукта.

По какому механизму будет протекать превращение **A**+ NaNH_2 ?

а) $\text{S}_{\text{N}}1$ б) $\text{S}_{\text{N}}2$ в) механизм ариина г) $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$

К какому виду реакций принадлежит превращение **E**=>**F**?

а) восстановление б) замещение в) окисление г) присоединение

Назовите функциональную группу, пропадающую в продукте в превращении **E**=>**F** и функциональную группу, получаемую превращением, запишите в таблицу.

Функциональная группа в веществе E	Функциональная группа в веществе F

Какие реагенты можно использовать в реакции **E=>F** вместо PCC?

- а) $K_2Cr_2O_7/conc\ H_2SO_4$ (реактив Джонса)
- б) *m*-CPBA (мета-хлорпероксибензойная кислота)
- в) SO_2
- г) оксалилхлорид+DMSO+триэтиламин
- д) концентрированная H_2SO_4

Является ли полученная Агатой молекула плоской по форме?

Какой реакцией пользуется Агата в стадии **D=>G** синтеза?

- а) реакцией Виттига
- б) реакцией Мицунобу
- в) реакцией Прилежаева
- д) реакцией Аппеля

Назовите соединение **C**.

Задача 2. Повод не доверять айтишникам

Джонатан, практикант в лаборатории органического синтеза, получил задачу от своего старого профессора г-на Адамса. Джонатан должен провести синтез 10 различных органических соединений согласно схеме синтеза г-на Адамса. Профессор отправил Джонатану схему синтезов этих соединений, но из-за дефекта компьютерного файла Джонатан смог из нее извлечь лишь структуру исходного и финального соединения, а также количество интермедиатов в синтезе.

Джонатан собрался попросить у г-на Адамса оригинальную схему в бумажном варианте на следующий рабочий день, но, к большому сожалению, г-н Адамс погиб в автокатастрофе по пути на работу, не оставляя Джонатану другого выхода кроме как самому логически догадаться, какие реагенты ему понадобятся и какие интермедиаты будут получены. Джонатану известно, что все необходимые для синтезов реагенты уже были заказаны г-ном Адамсом и недавно приехали в лабораторию. С списком реагентов в лаборатории Джонатана можно ознакомиться в **Банке реагентов**. Также Джонатан знал, что из-за высокой цены часть из реагентов синтезировалась на месте, поэтому некоторые из нужных в синтезах реагентов надо синтезировать отдельно из имеющихся в наличии исходников. На страницах ниже вы можете найти список реагентов в лаборатории Джонатана, а также искаженные схемы синтеза.

Интермедиаты каждого синтеза для простоты понимания обозначены буквами **A-D**.

Внимание! В каждом синтезе свои интермедиаты!!! A-D не являются одинаковыми веществами в разных синтезах

Один шаг синтеза может обозначать или добавление одного реагента, или последовательное добавление нескольких реагентов, с последующим воркапом. Протонированная и депротонированная форма молекулы не считается за два разных соединения (пишите шаг протонирования в процесс и как интермедиат пишите необходимую форму)

Нарисуйте полную схему всех синтезов на отдельном листе бумаги, записывая формулы всех интермедиатных молекул (игнорируя стереохимию) и необходимые реагенты для синтезов. Если реагент не имеется в **Банке реагентов**, вдобавок нарисуйте схему синтеза данного реагента из имеющихся. Для чувствительных к растворителю реакций вроде реакций Гриньяра укажите растворитель.

Используйте общепринятые сокращения (вроде Et, Me, i-Pr, Ph) и аббревиатуры названий (PCC вместо пиридиния хлорхромат, или EtOH вместо C₂H₅OH)

Приложите изображение или скан-копию схемы синтеза к вашей олимпиадной работе при сдаче, иначе за это задание вы не получите баллы.

Нарисуйте на другом листе бумаги механизмы всех стадий пятого синтеза и приложите его к олимпиадной работе

Какая реакция-последний шаг в десятом синтезе? Напишите под соответствующей стрелкой в схеме ее название

Обведите номера всех схем синтеза с использованием реактивов Гриньяра на вашей схеме.

Напишите “Мицунобу” под стрелками превращений, осуществляемых через реакцию Мицунобу на вашей схеме синтезов.

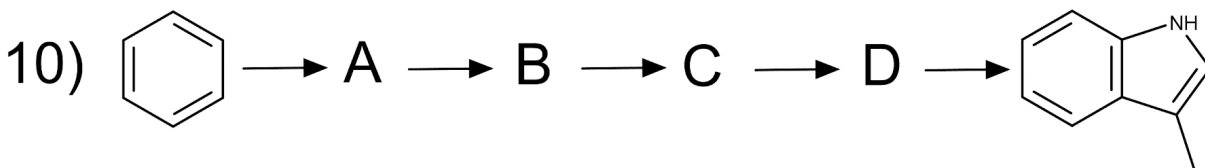
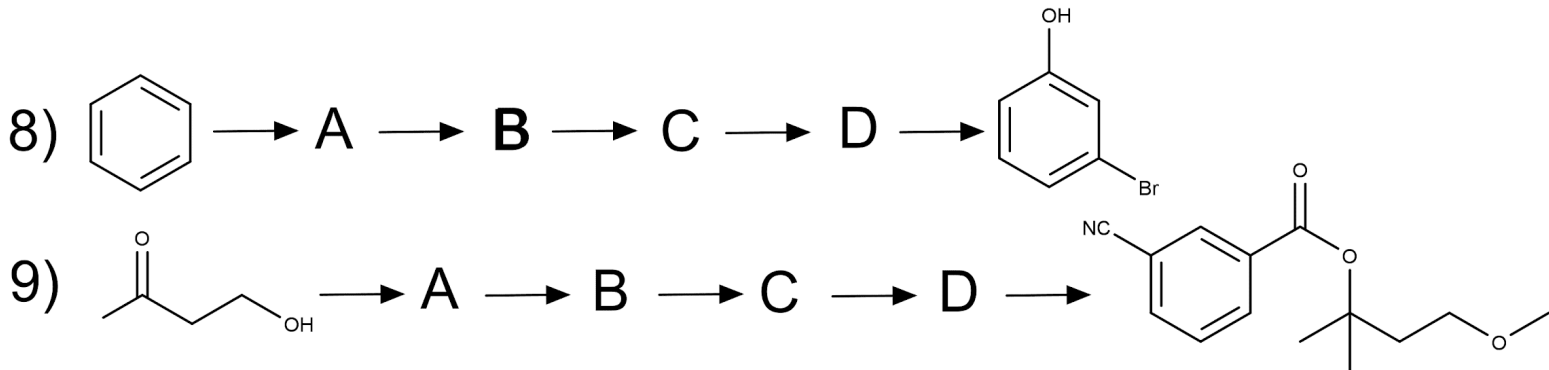
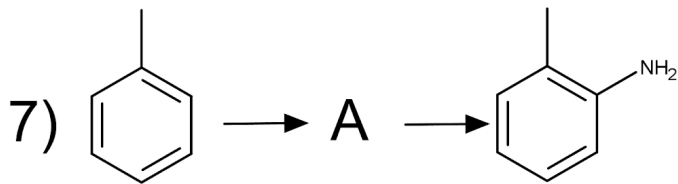
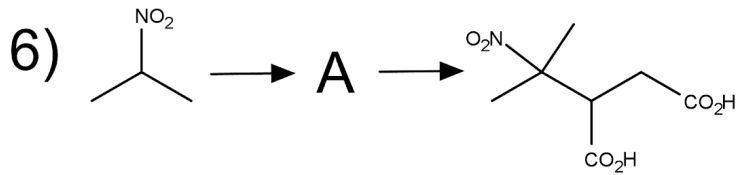
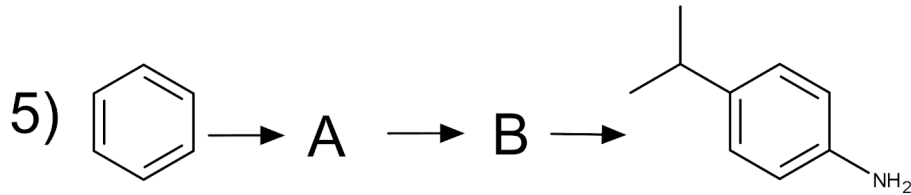
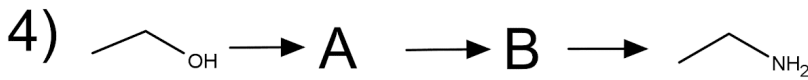
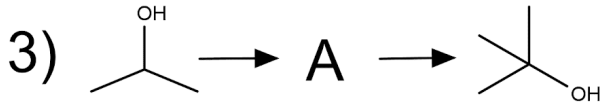
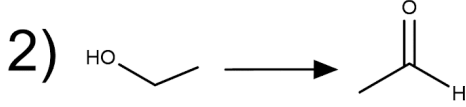
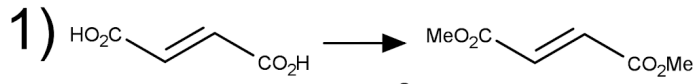
Подчеркните номера схем синтеза, использующие химию диазониевых соединений на вашем рисунке.

Нарисуйте механизм любой из стадий всех синтезов, использующую 1,4-присоединение (сопряженное присоединение)

Нарисуйте структурную формулу продукта реакции **8)D** (*интермедиат D в восьмом синтезе*) и бензилхлорида PhCH₂Cl.

Схемы синтезов на странице ниже

Схема синтезов 10 веществ, которые необходимо синтезировать Джонатану.



Банк реагентов:

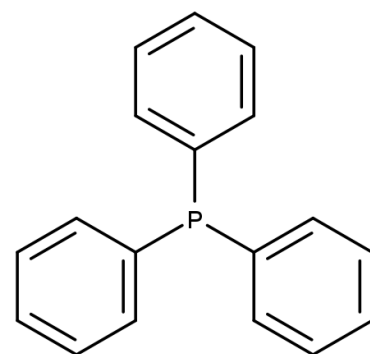
У Джонатана есть данные реагенты. Для синтезов вы можете использовать эти реагенты или их производные, полученные реакциями между реагентами. Один реагент можно использовать несколько раз, не все реагенты необходимы для синтезов Джонатана (они в лаборатории для других проектов)

Неорганические:

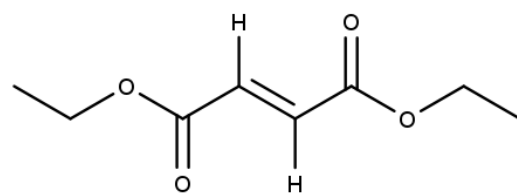
конц. H_2SO_4
конц. HCl
конц. HNO_3
 H_2O
р-р NH_3
 K_2CO_3
Mg металл
 $NaBH_4$
 $AlCl_3$
 $NaNO_2$
 BF_3 р-р в диэтиловом эфире
 Br_2
 $K_2Cr_2O_7$
 $CuCl$
 $NaOH$
Pd/C
баллон с H_2
 $BaSO_4$
 $CuCN$
 $LiAlH_4$
Sn металл
Na металл
Гидроксиламин NH_2OH

Organic:

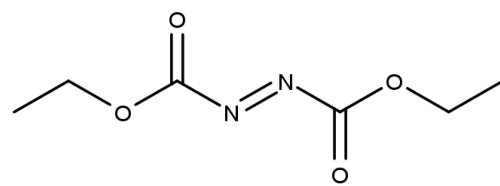
Этанол EtOH
Изопропанол i-PrOH
Метанол MeOH
Пиридиния хлорхромат PCC
1-хлорпропан n-PrCl
Метилюдиодид MeI
Метилмагнийбромид MeMgBr
Диэтилфумарат
Тetraгидрофуран THF
Диметилсульфоксид DMSO
Этиленгликоль
Лития диизопропиламид LDA
Бензол
Трифенилфосфин PPh_3
Диэтилазодикарбоксилат DEAD
Бутиронитрил n-PrCN



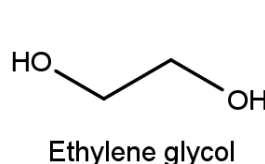
Triphenylphosphine



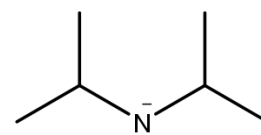
Diethyl fumarate



DEAD

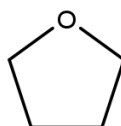


Ethylene glycol

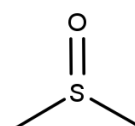


Li^+

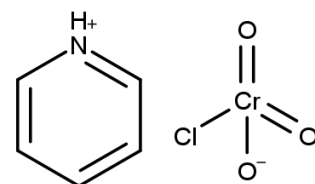
LDA



THF



DMSO

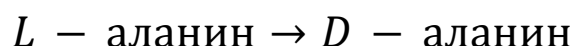


PCC

Часть 3. Физическая химия

Задача 1. Кинетика рацемизации аминокислот

Человеческое тело содержит аминокислоты. Все природные α аминокислоты кроме глицина хиральны (это значит, что появляется изомерия порядка заместителей вокруг одного из атомов C), а человеческое тело содержит энантиоочищенные аминокислоты (состоят из только одного энантиомера-изомера с одним видом расстановки заместителей в стереоцентре). При кипячении аминокислот, они имеют тенденцию рацемизоваться (становиться смесью 50:50 двух энантиомеров: D и L). Уравнение рацемизации природной аминокислоты аланина, а именно ее L-энантиомера выглядит так:



Относительно скорости, эта реакция- реакция первого порядка, чью скорость можно описать следующим уравнением:

$$\frac{dA}{dt} = -k * A$$

где A -концентрация L-изомера в любой момент времени t и k -константа скорости реакции.

(Из-за очень высокого уровня сложности данный вопрос не включен в олимпиадную программу, и правильное решение даст вам дополнительные баллы)

Выведите для этой реакции уравнение скорости в не-дифференциальном виде. Используйте, что при $t = 0$ $A = A_0$. Покажите ваши расчеты.

Закон скорости реакции первого порядка можно выразить без использования дифференциалов вот так:

$$\frac{A}{A_0} = e^{-kt}$$

где A - текущая концентрация L-аланина, A_0 - изначальная концентрация L-аланина, t - время в секундах и k - константа скорости реакции в с^{-1} .

Представьте такую ситуацию:

Работник одного химического завода был найден мертвым внутри котла с кипящей водой. Чтобы определить время смерти, расследование провело тест энантиочистоты аминокислот в его трупe. Энантиомерный избыток L-изомера аминокислоты аланина в трупe составил 12%. Энантиомерный избыток (ee) вычисляется по следующей формуле:

$$(X_L - X_D) * 100\%$$

где $X(D)$ и $X(L)$ - мольные доли D и L стереоизомеров в смеси аминокислот.

Вначале, криминалисты провели такой следственный эксперимент: образец энантиочистого L-аланина был помещен в колбу и подвержен варке, пока аминокислота полностью не рацемизовалась. Процесс занял 7 часов и 24 минуты.

Вычислите константу скорости реакции k . Приведите ваши расчеты. Выразите ответ в min^{-1} .

Вычислите, какое время жертва несчастного случая провела в котле с кипятком. Приведите ваши расчеты.



Константа скорости реакции зависит от температуры. Зависимость была сформулирована шведским ученым Сванте Аррениусом в 1889 году. Изначально, зависимость формулируется таким образом:

$$k = A * e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

где A - постоянное значение, E_a - энергия активации реакции в Дж/моль, R - универсальная газовая постоянная, а T - температура в кельвинах.

Выведите формулу для расчета энергии активации в общем виде, если известно, что при $T = T_1$ $k = k_1$ и при $T = T_2$ $k = k_2$.



Вычислите энергию активации в $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ для вышеупомянутой реакции рацемизации, если известно, что при $T_1=280\text{K}$ $k_1=0,075\text{ h}^{-1}$ и при $T_2=390\text{ K}$ $k_2=0,1\text{ h}^{-1}$ (значения k не совпадают с значением в предыдущих пунктах задачи).

Задача 2. Термодинамика сжигания фейерверков

Любитель химии Росс занимался экспериментами с химией серы. Он заметил, что реакция цинка и серы крайне экзотермична, и выделяющееся в ходе реакции тепло так велико, что продукт реакции выбрасывается в твердом виде из реакционной смеси.

Для реакции



Стандартные энтропии веществ, участвующих в реакции, написаны в таблице ниже:

Вещество	ΔS , Дж·моль ⁻¹ ·K ⁻¹
ZnS	57.7
Zn	41.6
S	31.8

Зная, что энергия Гиббса для любой реакции выражается данной зависимостью: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, где ΔG - свободная энергия Гиббса реакции, ΔS - суммарная энтропия реакции, T - температура в кельвинах и ΔH - энтальпия реакции (другими словами, тепловой эффект реакции)

Вычислите суммарную энтропию реакции. Подсказка: суммарная энтропия реакции равна разнице в стандартных энтропиях продуктов реакции и реагентов.

Вычислите энтальпию реакции. Приведите ваши расчеты.

Росс решил приготовить 1 кг стехиометрической смеси серы и цинка.

Вычислите общую массу и концентрацию (в %) каждого компонента в смеси.

Росс поместил свою смесь на улицу, поджег, отошел и стал следить за реакцией. Он заметил, что реакция протекает с постоянной скоростью, и что каждую секунду образуется 40г продукта.

Мы можем предположить, что 0,01% теплового эффекта реакции (энтальпии) переходят в кинетическую энергию выбрасываемых из реакционной смеси молекул продукта. **Принять**, что кинетическая энергия всех молекул одинакова.

Вычислите массу одной молекулы продукта. Дайте ответ в килограммах.

Определите кинетическую энергию одной молекулы продукта. Дайте ответ в джоулях, приведите ваши расчеты. Если вы не смогли вычислить энтальпию реакции, используйте значение $\Delta H = -216.4$ кДж/.

Росс заметил, что эта реакция достаточно зрелищна, и решил пригласить своих друзей Агату, Янитиса и Джонатана посмотреть на эту реакцию. Однако, реакционная смесь выбрасывала раскаленные частицы сульфида цинка во все стороны, и, чтобы не обжечься, зрителям надо находиться на безопасном расстоянии от установки. Росс решил поставить стулья для зрителей на такой дистанции, чтобы все было хорошо видно, но достаточно далеко, чтобы в зрителей не попадали раскаленные куски продукта.

Максимальное расстояние l частица продукта может пролететь от источника выражается зависимостью ниже:

$l = \frac{2E}{mg}$, где E -кинетическая энергия тела в джоулях, m -масса тела в килограммах и $g=9.8$ м*с⁻² -ускорение свободного падения на поверхности Земли.

Вычислите минимальную безопасную дистанцию L , на которой могут расположиться друзья Росса, если L должен быть как минимум на пять метров больше l во избежание попаданий частиц с повышенной кинетической энергией в зрителей.

Вдобавок, Росс решил использовать производимое реакцией тепло, чтобы заварить чашку чая.

Росс залил 1 литр воды в железную кастрюлю и поставил ее прямо над реакционной смесью. Примем, что 40% тепла, производимого реакцией, переходит на нагрев воды. Энергия, необходимая для нагрева кастрюли и воды вычисляется по следующей формуле: $E = nc\Delta T$ где c -теплоемкость вещества, ΔT -разница в начальной и конечной температурой нагрева (в кельвинах), и n -количество молей вещества. Для нагрева кастрюли на 1K необходимо 900 J тепла. $c(H_2O) = 75.6$ Дж/(мольK).

Вычислите массу смеси Росса, которая потребуется для нагрева воды и кастрюли с 300K до точки кипения. Если вы не смогли вычислить энтальпию реакции, используйте $\Delta H = -216.4$ кДж/моль.

Перевели Даник Каргин и Владислав Тищенко