

TJK-4 C-0 C-1

TJK-4 C-0 C
Nuriddin Valizoda

IChO
General instructions
Cover sheet

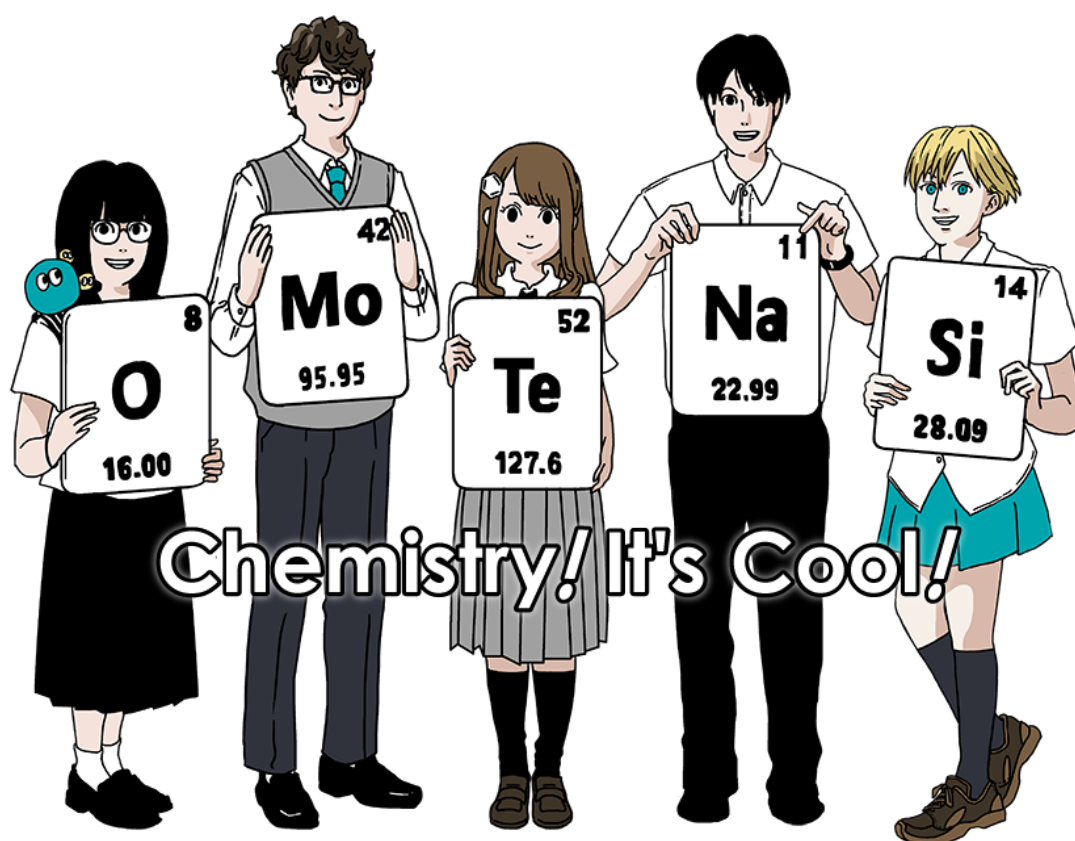
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Международная химическая олимпиада 2021 Япония

53 МХО 2021 Япония

25 июля – 2 августа 2021

<https://www.icho2021.org>





TJK-4 C-0 G-2

G0-2
Russian Tajik (Tajikistan)

Общие указания

- Записывать ответы можно только ручкой.
- Можно использовать только непрограммируемый калькулятор.
- Комплект состоит из **9 задач**.
- Решать задачи можно в любом порядке.
- Вам дается **5 часов** на решение всех задач.
- **Начинайте** работу только после команды **СТАРТ**.
- Все результаты должны быть записаны ручкой в соответствующих полях листов ответа. Для черновиков используйте обратную сторону листов с заданиями. Помните, что ответы, записанные за пределами отведенных для них мест, не будут оценены.
- Записывайте все вычисления. Полный балл за расчетные вопросы дается только, если правильный ответ подтвержден расчетами.
- Официальный наблюдатель предупредит Вас за **30 минут** до окончания тура.
- Когда прозвучит команда **СТОП**, Вы должны **прекратить** работу. Невыполнение этого требования приведет к дисквалификации.
- Если Вам что-то неясно в переводе, Вы можете попросить официальную английскую версию заданий.
- Нельзя покидать свое рабочее место без разрешения. Если Вам потребуется помощь (сломался калькулятор, нужно в туалет и т.п.), поднимите руку и подождите, пока к Вам не подойдет официальный наблюдатель.

УДАЧИ!

Задачи и баллы

| | Название | Общие баллы | Процент |
|---|---|--------------|------------|
| 1 | Водород на поверхности металла | 24 | 11 |
| 2 | Изотопы в природе | 35 | 11 |
| 3 | Закон Бугера-Ламберта-Бера? | 22 | 8 |
| 4 | Редокс-химия цинка | 32 | 11 |
| 5 | Загадочный кремний | 60 | 12 |
| 6 | Химия твердых соединений переходных металлов | 45 | 13 |
| 7 | Ароматичность небензоидного типа | 36 | 13 |
| 8 | Динамические органические молекулы и их хиральность | 26 | 11 |
| 9 | Что капсулы любят, а что нет | 23 | 10 |
| | | Всего | 100 |



Физические константы, единицы и уравнения

Константы и единицы

| | |
|--|---|
| Скорость света в вакууме | $c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ м с}^{-1}$ |
| Постоянная Планка | $h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ Дж с}$ |
| Элементарный заряд | $e = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ Кл}$ |
| Масса электрона | $m_e = 9.10938370 \times 10^{-31} \text{ кг}$ |
| Диэлектрическая константа (диэлектрическая проницаемость вакуума) | $\varepsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12} \text{ Ф м}^{-1}$ |
| Постоянная Авогадро | $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ |
| Постоянная Больцмана | $k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ Дж К}^{-1}$ |
| Постоянная Фарадея | $F = N_A \times e = 9.64853321233100184 \times 10^4 \text{ Кл моль}^{-1}$ |
| Универсальная газовая постоянная | $R = N_A \times k_B = 8.31446261815324 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2} \text{ л атм К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ |
| Атомная единица массы | $u = 1 \text{ Да} = 1.66053907 \times 10^{-27} \text{ кг}$ |
| Стандартное давление | $p = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$ |
| Нормальное атмосферное давление | $p_{\text{атм}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Па}$ |
| Ноль градусов Цельсия | $0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ К}$ |
| Ангстрем | $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$ |
| Пикометр | $1 \text{ пм} = 10^{-12} \text{ м}$ |
| Электронвольт | $1 \text{ эВ} = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ Дж}$ |
| Миллионная доля | $1 \text{ ppm(м.д.)} = 10^{-6}$ |
| Миллиардная доля | $1 \text{ ppb} = 10^{-9}$ |
| Триллионная доля | $1 \text{ ppt} = 10^{-12}$ |
| Число "пи" | $\pi = 3.141592653589793$ |
| Основание натуральных логарифмов (число Эйлера) | $e = 2.718281828459045$ |

Уравнения

| | |
|------------------------------------|---|
| Уравнение идеального газа | $PV = nRT$ где P - давление, V - объем, n - число молей, T - абсолютная температура идеального газа. |
| Закон Кулона | $F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$ где F - сила электростатического взаимодействия, $k_e (\approx 9.0 \times 10^9 \text{ Н м}^2 \text{ Кл}^{-2})$ - постоянная Кулона, q_1 и q_2 - величины зарядов, r - расстояние между зарядами. |
| Первый закон термодинамики | $\Delta U = q + w$ где ΔU - изменение внутренней энергии, q - теплота, w - работа. |
| Энтальпия H | $H = U + PV$ |
| Формула Больцмана для энтропии S | $S = k_B \ln W$ где W - число микросостояний. |
| Изменение энтропии ΔS | $\Delta S = \frac{q_{\text{обр}}}{T}$ где $q_{\text{обр}}$ - теплота обратимого процесса. |
| Энергия Гиббса G | $G = H - TS$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$ где K - константа равновесия, z - число электронов, E° - стандартная эдс. |
| Реакционное отношение Q | $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ для реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ где $[A]$ - молярная концентрация А. |

| | | |
|------------------------------------|--|---|
| Теплота Δq | | $\Delta q = nc_m \Delta T$ где c_m - молярная теплоемкость, не зависящая от температуры. |
| Уравнение Нернста для ОВР | | $E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$ где C_{ox} - концентрация окисленной формы, C_{red} - концентрация восстановленной формы. |
| Уравнение Аррениуса | | $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ где k - константа скорости, A - предэкспоненциальный множитель, E_a - энергия активации. $\exp(x) = e^x$ |
| Уравнение Бугера-Ламберта-Бера | | $A = \varepsilon lc$ где A - поглощение, ε - молярный коэффициент поглощения, l - длина оптического пути, c - молярная концентрация вещества в растворе. |
| Уравнение Гендерсона-Хассельбальха | | Для равновесия $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ с константой кислотности K_a , $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$ |
| Энергия фотона | | $E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$ где ν - частота, λ - длина волны света. |
| Сумма геометрической прогрессии | | При $x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \dots + x^n = \sum_{i=0}^n x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$ |
| Приближенные формулы | | При $x \ll 1$, $\frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$ |

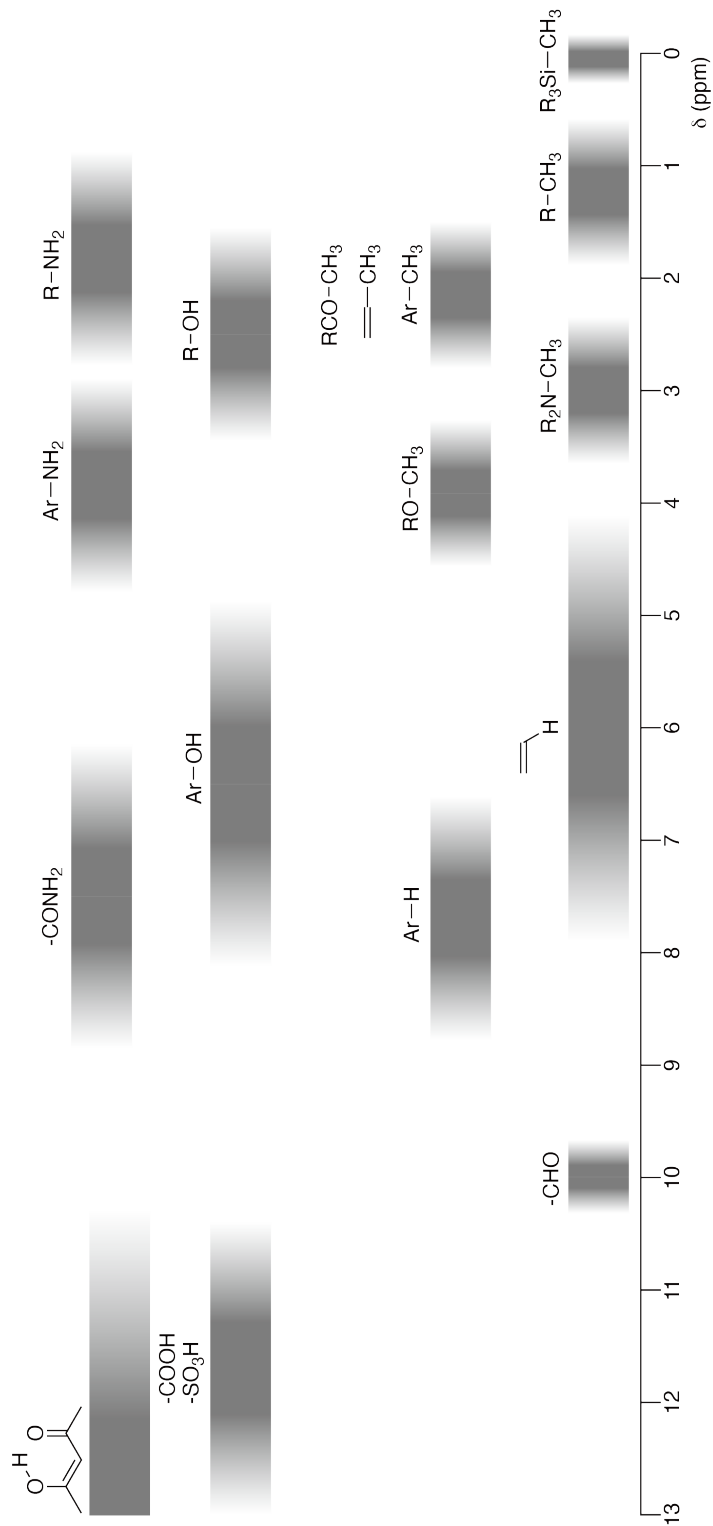
Периодическая система

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|--------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| 1 H Hydrogen 1.008 | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He Helium 4.003 |
| 3 Li Lithium 6.968 | 4 Be Beryllium 9.012 | | | | | | | | | | | | | | | 9 F Fluorine 18.998 | 10 Ne Neon 20.180 |
| 11 Na Sodium 22.990 | 12 Mg Magnesium 24.306 | | | | | | | | | | | | | | | 17 Cl Chlorine 35.452 | 18 Ar Argon 39.948 |
| 19 K Potassium 39.098 | 20 Ca Calcium 40.078 | 21 Sc Scandium 44.956 | 22 Ti Titanium 47.867 | 23 V Vanadium 50.942 | 24 Cr Chromium 51.996 | 25 Mn Manganese 54.938 | 26 Fe Iron 55.845 | 27 Co Cobalt 58.933 | 28 Ni Nickel 58.693 | 29 Cu Copper 63.546 | 30 Zn Zinc 65.38 | 31 Ga Gallium 69.723 | 32 Ge Germanium 72.630 | 33 As Arsenic 74.922 | 34 Se Selenium 78.971 | 35 Br Bromine 79.904 | 36 Kr Krypton 83.798 |
| 37 Rb Rubidium 85.468 | 38 Sr Strontium 87.62 | 39 Y Yttrium 88.906 | 40 Zr Zirconium 91.224 | 41 Nb Niobium 92.906 | 42 Mo Molybdenum 95.95 | 43 Tc Technetium [99] | 44 Ru Ruthenium 101.07 | 45 Rh Rhodium 102.906 | 46 Pd Palladium 106.42 | 47 Ag Silver 107.868 | 48 Cd Cadmium 112.414 | 49 In Indium 114.818 | 50 Sn Tin 118.710 | 51 Sb Antimony 121.760 | 52 Te Tellurium 127.60 | 53 I Iodine 126.904 | 54 Xe Xenon 131.293 |
| 55 Cs Caesium 132.905 | 56 Ba Barium 137.327 | 57-71 La-Lu Lanthanoids | 72 Hf Hafnium 178.49 | 73 Ta Tantalum 180.948 | 74 W Tungsten 183.84 | 75 Re Rhenium 186.207 | 76 Os Osmium 190.23 | 77 Ir Iridium 192.217 | 78 Pt Platinum 195.084 | 79 Au Gold 196.967 | 80 Hg Mercury 200.592 | 81 Tl Thallium 204.384 | 82 Pb Lead 207.2 | 83 Bi Bismuth 208.98 | 84 Po Polonium [210] | 85 At Astatine [210] | 86 Rn Radon [222] |
| 87 Fr Francium [223] | 88 Ra Radium [226] | 89-103 Ac-Lr Actinoids | 104 Rf Rutherfordium [267] | 105 Db Dubnium [268] | 106 Sg Seaborgium [271] | 107 Bh Bohrium [272] | 108 Hs Hassium [277] | 109 Mt Meitnerium [276] | 110 Ds Darmstadtium [281] | 111 Rg Roentgenium [280] | 112 Cn Copernicium [285] | 114 Fl Flerovium [289] | 115 Mc Moscovium [289] | 116 Lv Livermorium [293] | 117 Ts Tennessine [293] | 118 Og Oganesson [294] | |
| 57-71 La-Lu Lanthanoids | 58 Ce Cerium 140.116 | 59 Pr Praseodymium 140.908 | 60 Nd Neodymium 144.242 | 61 Pm Promethium [145] | 62 Sm Samarium 150.36 | 63 Eu Europium 151.964 | 64 Gd Gadolinium 157.25 | 65 Tb Terbium 158.925 | 66 Dy Dysprosium 162.500 | 67 Ho Holmium 164.930 | 68 Er Erbium 167.259 | 69 Tm Thulium 168.934 | 70 Yb Ytterbium 173.045 | 71 Lu Lutetium 174.967 | | | |
| 89-103 Ac-Lr Actinoids | 90 Th Thorium 232.038 | 91 Pa Protactinium 231.036 | 92 U Uranium 238.029 | 93 Np Neptunium [237] | 94 Pu Plutonium [239] | 95 Am Americium [243] | 96 Cm Curium [247] | 97 Bk Berkelium [247] | 98 Cf Californium [252] | 99 Es Einsteinium [252] | 100 Fm Fermium [257] | 101 Md Mendelevium [258] | 102 No Nobelium [259] | 103 Lr Lawrencium [262] | | | |

Key:

| | |
|--|--|
| 113 Nh Nihonium [278] | atomic number |
| Symbol | Symbol |
| name | name |
| atomic weight (in parenthesis for the radioactive element) | atomic weight (in parenthesis for the radioactive element) |

¹H ЯМР химсдвиги





TJK-4 C-0 G-8

G0-8
Russian Tajik (Tajikistan)

$\Delta\delta$ при введении одной алкильной группы: *прибл.* +0.4 м.д.

TJK-4 C-1 C-1

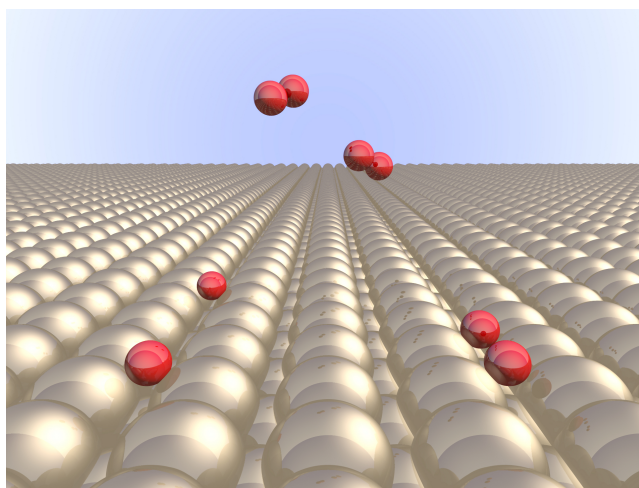
TJK-4 C-1 C
Nuriddin Valizoda

ICHO
Problem 1
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Водород на поверхности металла

| 11 баллов | | | | | | | |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Вопрос | A.1 | A.2 | B.1 | B.2 | B.3 | B.4 | Всего |
| Очки | 6 | 4 | 5 | 3 | 3 | 3 | 24 |
| Оценка | | | | | | | |



Водород - один из потенциальных источников энергии в будущем. Мы рассмотрим процесс поглощения водорода металлом, что может быть использовано в технологиях хранения и транспортировки топлива.

Часть А

Водород поглощается объемом металла через поверхность металла. Рассмотрим процесс адсорбции водорода из газовой фазы на поверхность: $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$. Молекулы водорода H_2 диссоциируют на поверхности металла (М) и адсорбируются в виде атомов Н (Рис. 1). На рисунке потенциальная энергия H_2 зависит от двух переменных: расстояния между ядрами в молекуле, d , и расстояния от молекулы до поверхности, z . Считаем, что молекула ориентирована строго параллельно поверхности, а центр тяжести молекулы в процессе адсорбции всегда находится на вертикальной прямой (пунктир на Рис. 1). На Рис. 2 показаны линии уровня потенциальной энергии в этих координатах. Значения энергии между соседними сплошными линиями различаются на 20 кДж моль^{-1} , а между соседними пунктирными линиями - на $100 \text{ кДж моль}^{-1}$, разность значений между сплошной и ближайшей пунктирной линией равна 80 кДж моль^{-1} . Нулевая колебательная энергия здесь не учитывается.

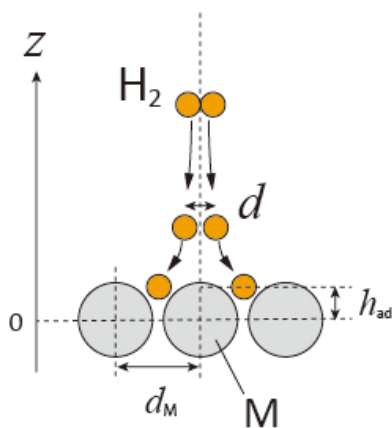


Рис.1. Определение координат (рисунок не в реальном масштабе)

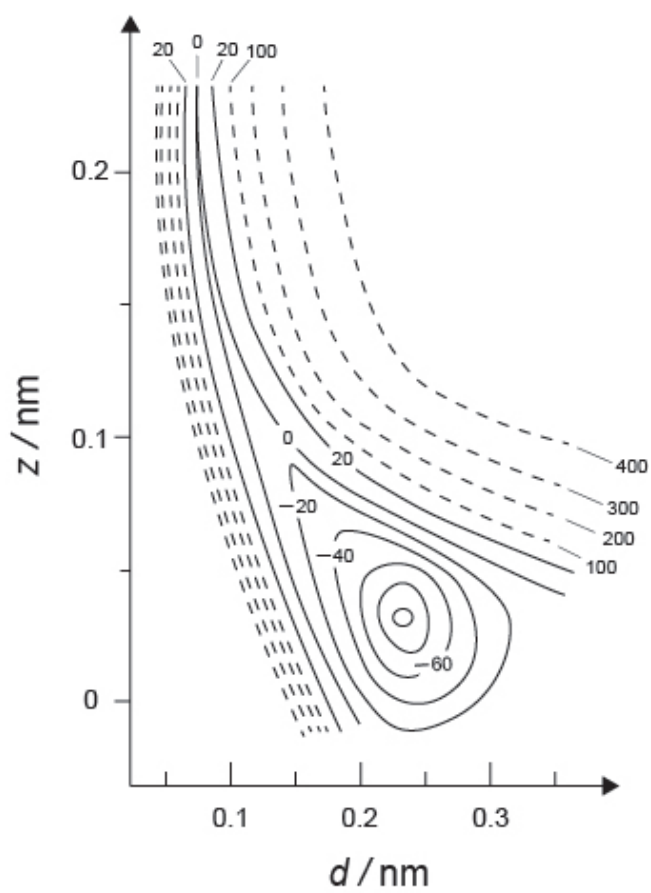


Рис. 2.

- A.1** Для каждой из приведенных ниже величин (i)–(iii) **выберите** самое близкое значение из А–Г. 6pt
- (i) Равновесное межъядерное расстояние в молекуле H_2 в газовой фазе
(ii) Расстояние между центрами атомов металла (d_M на Рис. 1)
(iii) Равновесное расстояние между атомами Н на поверхности (h_{ad} на Рис. 1)

A. 0.03 нм B. 0.07 нм C. 0.11 нм D. 0.15 нм
E. 0.19 нм F. 0.23 нм G. 0.27 нм

- A.2** Для каждой из указанных ниже величин (i)–(ii) **выберите** самое близкое значение из А–Н. 4pt
- (i) энергия, необходимая для диссоциации молекулы H_2 на атомы Н в газовой фазе
[$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g})$]
(ii) энергия, выделяющаяся в результате адсорбции H_2 из газовой фазы
[$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$]

A. 20 кДж моль⁻¹ B. 40 кДж моль⁻¹ C. 60 кДж моль⁻¹ D. 100 кДж моль⁻¹
E. 150 кДж моль⁻¹ F. 200 кДж моль⁻¹ G. 300 кДж моль⁻¹ H. 400 кДж моль⁻¹

Часть В

Адсорбированные на поверхности атомы или мигрируют в объем (абсорбируются), или рекомбинируют и десорбируются обратно в газовую фазу, согласно уравнениям (1a) и (1b). Н(ab) обозначает атом водорода в объеме металлической фазы (ab - от absorbed).



Обозначим скорости реакций в расчете на один активный центр поверхности для адсорбции, десорбции и миграции (абсорбции) $r_1[\text{с}^{-1}]$, $r_2[\text{с}^{-1}]$ и $r_3[\text{с}^{-1}]$, соответственно. Они описываются кинетическими уравнениями:

$$r_1 = k_1 P_{\text{H}_2} (1 - \theta)^2 \quad (2)$$

$$r_2 = k_2 \theta^2 \quad (3)$$

$$r_3 = k_3 \theta \quad (4)$$

где $k_1 [\text{с}^{-1} \text{Па}^{-1}]$, $k_2 [\text{с}^{-1}]$ и $k_3 [\text{с}^{-1}]$ - константы скорости, P_{H_2} - давление H_2 , θ ($0 \leq \theta \leq 1$) - доля центров на поверхности, занятых атомами Н. Примите, что адсорбция и десорбция - быстрые процессы по сравнению с миграцией в объем ($r_1, r_2 \gg r_3$), а θ - практически не меняется в ходе процессов.

В.1 Для скорости r_3 получено эмпирическое выражение:

5pt

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{1}{P_{\text{H}_2} C}}} \quad (5)$$

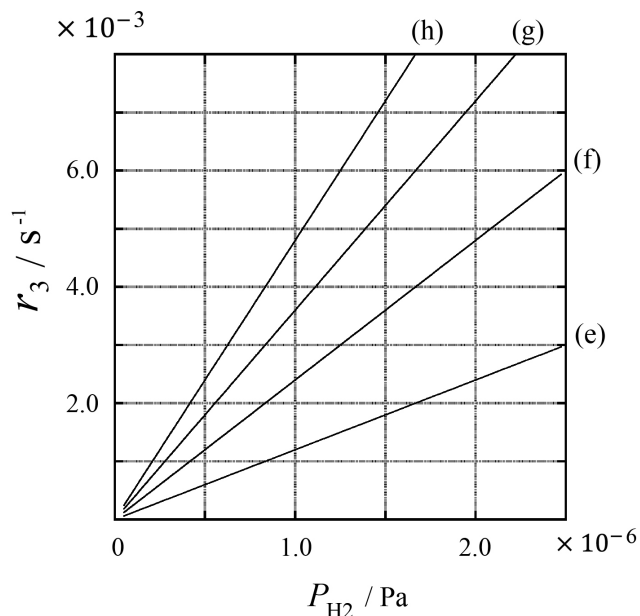
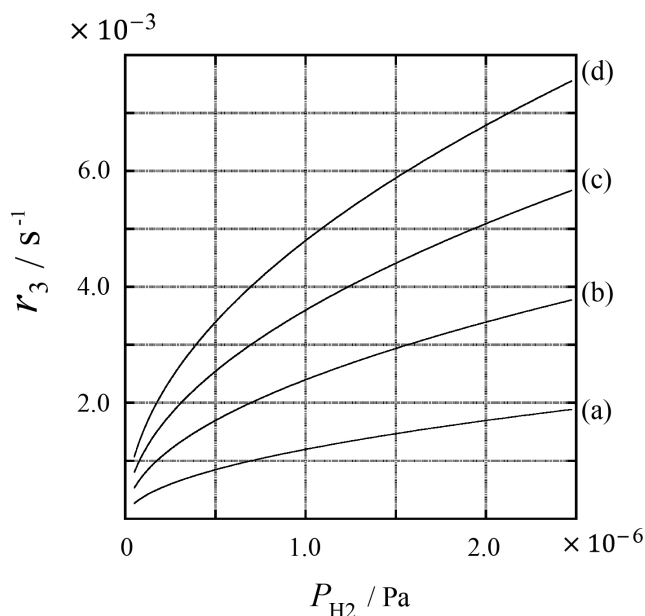
Выразите C через k_1 и k_2 .

Образец металла с площадью поверхности $S = 1.0 \times 10^{-3} \text{ м}^2$ поместили в сосуд объемом 1 л ($1.0 \times 10^{-3} \text{ м}^3$), заполненный H_2 ($P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^2 \text{ Па}$). Поверхностная концентрация активных центров, способных адсорбировать атомы водорода, равна $N = 1.3 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$. Температуру поверхности поддерживали равной $T = 400 \text{ К}$. В результате реакций (1a) и (1b) P_{H_2} уменьшалось с постоянной скоростью $v = 4.0 \times 10^{-4} \text{ Па с}^{-1}$. Считайте, что H_2 - идеальный газ, а объемом металла можно пренебречь по сравнению с объемом газа.

V.2 Рассчитайте количество атомов Н в молях, мигрирующих в объем металла в расчете на единицу поверхности за единицу времени, A [моль $\text{с}^{-1} \text{ м}^{-2}$]. 3pt

V.3 При $T = 400 \text{ К}$ константа C равна $1.0 \times 10^2 \text{ Па}^{-1}$. Рассчитайте значение k_3 при 400 К. Если Вы не умеете считать и не смогли получить ответ в пункте **V.2**, примите $A = 3.6 \times 10^{-7} \text{ моль с}^{-1} \text{ м}^{-2}$. 3pt

V.4 При некоторой другой температуре T кинетические параметры равны: $C = 2.5 \times 10^3 \text{ Па}^{-1}$ и $k_3 = 4.8 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Для зависимости скорости r_3 от давления P_{H_2} при этой температуре выберите одну правильную кривую из (a)–(h). 3pt





TJK-4 C-1 A-1

A1-1
Russian Tajik (Tajikistan)

Водород на поверхности металла

Часть А

A.1 (6 pt)

| (i) | (ii) | (iii) |
|-----|------|-------|
| | | |

A.2 (4 pt)

| (i) | (ii) |
|-----|------|
| | |



TJK-4 C-1 A-2

A1-2
Russian Tajik (Tajikistan)

Часть В

B.1 (5 pt)

$C =$ _____

B.2 (3 pt)

$A =$ _____ $\text{МОЛЬ С}^{-1} \text{М}^{-2}$



TJK-4 C-1 A-3

A1-3
Russian Tajik (Tajikistan)

B.3 (3 pt)

$$k_3 = \underline{\hspace{10em}} c^{-1}$$

B.4 (3 pt)

TJK-4 C-2 C-1

TJK-4 C-2 C
Nuriddin Valizoda

IChO
Problem 2
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Изотопы в природе

| 11 баллов | | | | | |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-------|
| Вопрос | A.1 | A.2 | A.3 | A.4 | Всего |
| Очки | 8 | 8 | 10 | 9 | 35 |
| Оценка | | | | | |



Молекулы, отличающиеся только изотопным составом, например, CH_4 и CH_3D , называют изотопологами. Считается, что изотопологи имеют одинаковые химические свойства. На самом деле, есть небольшие различия.

Везде в этой задаче считайте, что все вещества находятся в газовой фазе.

Рассмотрим следующее равновесие:



Энтропия S растет с увеличением числа возможных микросостояний системы, W :

$$S = k_B \ln W \quad (2)$$

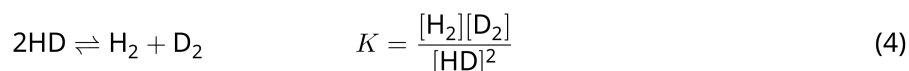
$W = 1$ для $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ и $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$. Однако, $W = 2$ для молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ из-за эквивалентности позиций атомов кислорода. В правой части уравнения реакции (1) - две молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, поэтому для продукта реакции $W = 2^2 = 4$.

A.1 В реакции (3) изменение энтальпии, ΔH , - положительное при любой температуре. 8pt



Рассчитайте предельные значения константы равновесия K для реакции (3) при очень низких ($T \rightarrow 0$) и очень высоких ($T \rightarrow +\infty$) температурах. Примите, что в этих условиях уравнение реакции не меняется, а значение ΔH при высоких температурах стремится к конечному пределу.

Значение ΔH приведенной ниже реакции можно рассчитать, рассматривая молекулярные колебания.



При $T = 0$ К колебательная энергия двухатомной молекулы с частотой колебаний ν [с^{-1}] имеет вид:

$$E = \frac{1}{2}h\nu \quad (5)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6)$$

где k - силовая постоянная, а μ - приведенная масса молекулы, которая выражается через массы атомов m_1 и m_2 следующим образом:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (7)$$

A.2 Колебательная частота H_2 равна 4161.0 см^{-1} в единицах волновых чисел. **Рассчитайте** ΔH приведенной ниже реакции при $T = 0$ К в единицах Дж моль $^{-1}$. 8pt



Считайте, что:

- Вклад в ΔH вносит только колебательная энергия.
- Значение k для молекул H_2 , HD и D_2 - одно и то же.
- Масса атома H равна 1 Да, а масса атома D равна 2 Да.

Мольное соотношение H_2 , HD и D_2 в равновесной системе зависит от температуры. Обозначим через Δ_{D_2} величину, характеризующую отклонение содержания D_2 при данной температуре от предельного значения при очень высокой температуре.

$$\Delta_{\text{D}_2} = \frac{R_{\text{D}_2}}{R_{\text{D}_2}^*} - 1 \quad (9)$$

Здесь R_{D_2} обозначает $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ в системе при заданной температуре, а $R_{\text{D}_2}^*$ равно $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ при $T \rightarrow +\infty$. Отметим, что при $T \rightarrow +\infty$ распределение изотопов между молекулами становится статистическим и определяется только их природным содержанием.

A.3 **Рассчитайте** Δ_{D_2} с природным содержанием D в равновесной смеси изотопологов при температуре, при которой константа равновесия K реакции (4) равна 0.300. Природное мольное содержание изотопов D и H равно, соответственно, 1.5576×10^{-4} и $(1 - 1.5576 \times 10^{-4})$. 10pt

В общем случае, мольная доля двукратно замещенных изотопологов, содержащих два тяжелых изотопа в молекуле, растет с понижением температуры. Рассмотрим мольное содержание молекул CO_2 с молекулярными массами 44 и 47, обозначим эти молекулы $\text{CO}_2[44]$ и $\text{CO}_2[47]$. Величина Δ_{47} определяется так:

$$\Delta_{47} = \frac{R_{47}}{R_{47}^*} - 1 \quad (10)$$

где R_{47} равно $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ в равновесной системе при заданной температуре, а R_{47}^* равно $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ при $T \rightarrow +\infty$. Природные мольные доли изотопов приведены ниже. Изотопы, отсутствующие в таблице, рассматривать не нужно.

| | ^{12}C | ^{13}C |
|------------------------------|-----------------|-----------------|
| природное мольное содержание | 0.988888 | 0.011112 |

| | ^{16}O | ^{17}O | ^{18}O |
|------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| природное мольное содержание | 0.997621 | 0.0003790 | 0.0020000 |

Зависимость величины Δ_{47} от абсолютной температуры T (в К) имеет вид:

$$\Delta_{47} = \frac{36.2}{T^2} + 2.920 \times 10^{-4} \quad (11)$$

- A.4** Значение R_{47} , измеренное для ископаемого планктона, собранного с морского дна близ Антарктики, оказалось равно 4.50865×10^{-5} . **Рассчитайте** температуру, используя это значение R_{47} . Полученное значение характеризует температуру воздуха в эпоху жизни планктона. При расчете используйте только самый распространенный изотополог $\text{CO}_2[47]$. 9pt



TJK-4 C-2 A-1

A2-1
Russian Tajik (Tajikistan)

Изотопы в природе

A.1 (8 pt)

$T \rightarrow 0 : K =$ _____ , $T \rightarrow +\infty : K =$ _____



TJK-4 C-2 A-2

A2-2
Russian Tajik (Tajikistan)

A.2 (8 pt)

$\Delta H =$ _____ Дж моль⁻¹



TJK-4 C-2 A-3

A2-3

Russian Tajik (Tajikistan)

A.3 (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$ _____



TJK-4 C-2 A-4

A2-4
Russian Tajik (Tajikistan)

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

TJK-4 C-3 C-1

TJK-4 C-3 C
Nuriddin Valizoda

IChO
Problem 3
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

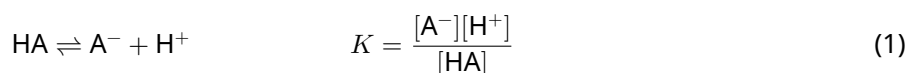
Закон Бугера-Ламберта-Бера?

| 8 баллов | | | | |
|----------|-----|-----|-----|-----------|
| Вопрос | A.1 | B.1 | B.2 | Всего |
| Очки | 10 | 6 | 6 | 22 |
| Оценка | | | | |

В данной задаче пренебрегайте поглощением ячейки и растворителя. Температура всех растворов и газов постоянна и равна 25 °С.

Часть А

Водный раствор **X** приготовили из HA и NaA . Концентрации $[\text{A}^-]$, $[\text{HA}]$ и $[\text{H}^+]$ в растворе **X** равны 1.00×10^{-2} , 1.00×10^{-3} и 1.00×10^{-4} моль л^{-1} , соответственно. В системе установилось кислотно-основное равновесие:



В Части А длина оптического пути равна l . Пренебрегайте изменением плотности при разбавлении. Считайте, что в системе не протекает никаких реакций, кроме реакции (1).

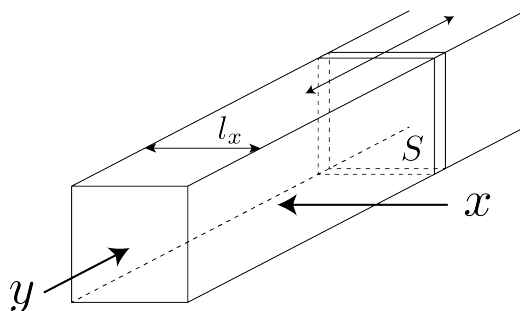
- A.1** Поглощение **X** составило A_1 при длине волны λ_1 . После измерения раствор **X** разбавили в два раза добавлением соляной кислоты с $\text{pH} = 2.500$. После разбавления поглощение не изменилось и составило A_1 при λ_1 . **Определите** отношение $\varepsilon_{\text{HA}}/\varepsilon_{\text{A}^-}$, где ε_{HA} и ε_{A^-} - молярные коэффициенты поглощения HA и A^- , соответственно, при длине волны λ_1 . 10pt

Часть В

Рассмотрим следующее равновесие в газовой фазе



Прямоугольный резервуар с прозрачной подвижной стенкой площадью S заполнили чистым газом D (см. рисунок ниже) под давлением P . В системе установилось равновесие, при этом общее давление не изменилось и равно P . Поглощение газа равно $A = \varepsilon(n/V)l$, где ε , n , V и l - молярный коэффициент поглощения, количество газа в молях, объем газа и длина оптического пути, соответственно. Считайте, что все компоненты газовой смеси - идеальные газы.



Используйте следующие обозначения.

| | Исходное состояние | | После достижения равновесия | |
|----------------------|--------------------|---|-----------------------------|-------|
| | D | M | D | M |
| Парциальное давление | P | 0 | p_D | p_M |
| Количество в молях | n_0 | 0 | n_D | n_M |
| Объем | V_0 | | V | |

В.1 Поглощение газа при λ_{B1} , измеренное вдоль направления x ($l = l_x$) составило A_{B1} как для исходного состояния, так и после достижения равновесия. **6pt**
Определите отношение $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ при λ_{B1} , где ε_D и ε_M - молярные коэффициенты поглощения D и M, соответственно.

В.2 Поглощение газа при λ_{B2} , измеренное вдоль направления y , составило A_{B2} как для исходного состояния ($l = l_{y0}$), так и после достижения равновесия ($l = l_y$). **6pt**
Определите отношение $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ при λ_{B2} .



TJK-4 C-3 A-1

A3-1
Russian Tajik (Tajikistan)

Закон Бугера-Ламберта-Бера?

Часть А

A.1 (10 pt)

(Продолжайте на следующей странице)



TJK-4 C-3 A-2

A3-2
Russian Tajik (Tajikistan)

A.1 (cont.)

$\epsilon_{\text{HA}}/\epsilon_{\text{A}^-} =$



TJK-4 C-3 A-3

A3-3
Russian Tajik (Tajikistan)

Часть В

B.1 (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$ _____



TJK-4 C-3 A-4

A3-4
Russian Tajik (Tajikistan)

B.2 (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$

TJK-4 C-4 C-1

TJK-4 C-4 C
Nuriddin Valizoda

IChO
Problem 4
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Редокс-химия цинка

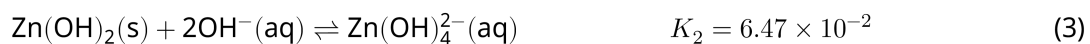
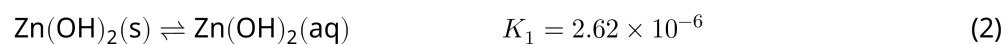
| 11 баллов | | | | | | | |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Вопрос | A.1 | A.2 | B.1 | B.2 | B.3 | B.4 | Всего |
| Очки | 6 | 5 | 4 | 3 | 5 | 9 | 32 |
| Оценка | | | | | | | |



Цинк давно используют для изготовления латуни и покрытий для стали. Регенерация цинка из промышленных сточных вод производится путем его осаждения и последующего восстановления осадка до металла.

Часть А

Реакции, протекающие при растворении гидроксида цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$, и соответствующие константы равновесия приведены в уравнениях (1)–(4). (Здесь и далее обозначения: s - твердый, aq - водный раствор, l - жидкость).



Растворимость, S , цинка (общая молярная концентрация цинка в насыщенном водном растворе) дается уравнением (5).

$$S = [\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] + [\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})] \quad (5)$$

A.1 Считая, что равновесия (1)–(4) установились, **рассчитайте** интервал pH, в котором концентрация $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$ - наибольшая среди концентраций всех частиц $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]$, $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$ и $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})]$. 6pt

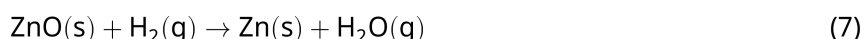
A.2 Приготовили насыщенный водный раствор $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ с pH = 7.00 и отфильтровали. К фильтрату добавили NaOH до pH 12.00. **Рассчитайте** мольную долю (в %) цинка, который перейдет в осадок при повышении pH от 7.00 до 12.00. Изменением объема и температуры пренебрегите. 5pt

Часть B

Затем осажденный гидроксид цинка нагревают для получения оксида цинка по уравнению:



После этого оксид цинка восстанавливают до металла водородом:



B.1 Чтобы реакция (7) протекала при давлении водорода 1 бар, необходимо понижать парциальное давление образующегося водяного пара. **Рассчитайте**, при каком максимальном парциальном давлении водяного пара реакция (7) будет протекать при 300 °C. Стандартные энергии Гиббса образования оксида цинка и водяного пара при 300 °C равны $\Delta G_{\text{ZnO}}^\circ(300^\circ\text{C}) = -2.90 \times 10^2 \text{ кДж моль}^{-1}$ и $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ(300^\circ\text{C}) = -2.20 \times 10^2 \text{ кДж моль}^{-1}$, соответственно. 4pt

Металлический цинк используется в качестве материала отрицательного электрода (анода) в металло-воздушных батареях. Электрод состоит из Zn и ZnO. Уравнение реакции, на которой основано действие батареи, и ее стандартная эдс при 25 °C и давлении 1 бар, E° , приведены ниже:



B.2 Цинк-воздушную батарею разряжали при токе 20 мА в течение 24 часов. **Рассчитайте** изменение массы отрицательного электрода (анода) батареи. 3pt



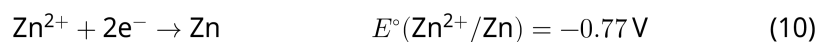
Гора Фудзи

- B.3** Значение эдс цинк-воздушной батареи зависит от условий. **Рассчитайте** эдс на вершине горы Фудзи, где температура и высота составляют -38°C (в феврале) и 3776 м, соответственно. Атмосферное давление может быть рассчитано по формуле: 5pt

$$P [\text{bar}] = 1.013 \times \left(1 - \frac{0.0065h}{T + 0.0065h + 273.15} \right)^{5.257} \quad (9)$$

где h [m] - высота в м, T [$^\circ\text{C}$] - температура в $^\circ\text{C}$. Мольная доля кислорода в атмосфере равна 21%. Стандартная энергия Гиббса реакции (8) равна $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^\circ\text{C}) = -3.26 \times 10^2 \text{ кДж моль}^{-1}$ при -38°C и 1 бар.

- B.4** **Рассчитайте** изменение стандартной энергии Гиббса в реакции (6) при 25°C . Стандартные потенциалы $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ и $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ при 25°C и 1 бар приведены в выражениях (10) и (11), соответственно. 9pt





TJK-4 C-4 A-1

A4-1
Russian Tajik (Tajikistan)

Редокс-химия цинка

Часть А

A.1 (6 pt)

< pH <



TJK-4 C-4 A-2

A4-2
Russian Tajik (Tajikistan)

A.2 (5 pt)

_____ %



TJK-4 C-4 A-3

A4-3
Russian Tajik (Tajikistan)

Часть В

B.1 (4 pt)

$p_{\text{H}_2\text{O}} =$ _____ бар

B.2 (3 pt)

_____ Г



TJK-4 C-4 A-4

A4-4
Russian Tajik (Tajikistan)

B.3 (5 pt)

_____ B



TJK-4 C-4 A-5

A4-5
Russian Tajik (Tajikistan)

B.4 (9 pt)

$\Delta G^\circ =$ _____ Дж моль⁻¹

TJK-4 C-5 C-1

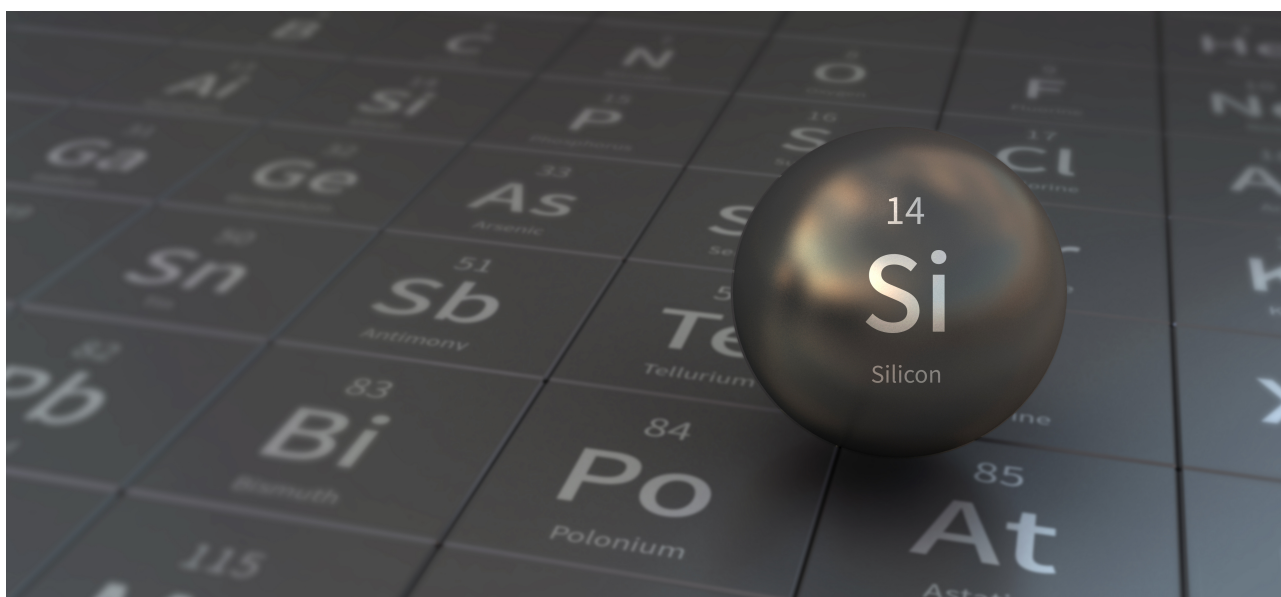
TJK-4 C-5 C
Nuriddin Valizoda

IChO
Problem 5
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Загадочный кремний

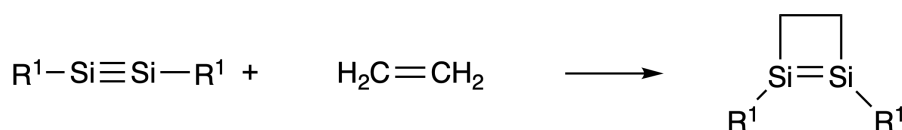
| 12 баллов | | | | | | | | |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Вопрос | A.1 | A.2 | A.3 | A.4 | B.1 | B.2 | B.3 | Всего |
| Очки | 9 | 7 | 6 | 10 | 5 | 15 | 8 | 60 |
| Оценка | | | | | | | | |



Хотя кремний и углерод находятся в одной и той же 14-ой группе, их свойства существенно различны.

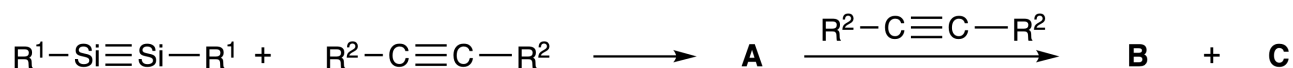
Часть А

В отличие от тройной связи углерод-углерод, тройная связь кремний-кремний в соединении $R^1-Si \equiv Si-R^1$ (R : органический заместитель) проявляет исключительно высокую реакционную способность. Например, указанное выше соединение реагирует с этиленом с образованием циклического продукта, содержащего четырехчленный цикл.



При взаимодействии $R^1-Si \equiv Si-R^1$ с алкином ($R^2-C \equiv C-R^2$), образуется **A**, содержащее четырехчленный цикл. Дальнейшая реакция еще одной молекулы $R^2-C \equiv C-R^2$ с **A** приводит к образованию изомеров **B** и **C**, обладающих бензоло-подобной циклической системой сопряженных связей.

Эти так называемые ‘дисилабензолы’ содержат шестичленные циклы и могут быть представлены как $(R^1-Si)_2(R^2-C)_4$.



По данным ^{13}C ЯМР спектроскопии циклический скелет Si_2C_4 дает два сигнала в случае **B** и один сигнал в случае **C**.

A.1 Изобразите по одной резонансной структуре **A**, **B** и **C**, используя обозначения R^1 , R^2 , Si и C. 9pt

A.2 Рассчитайте энергию ароматической резонансной стабилизации (ASE) для бензола и соединения **C** (для случая $R^1 = R^2 = H$) в виде положительных значений, используя изменения энтальпии некоторых реакций гидрирования ненасыщенных систем, приведенных ниже (рис. 1). 7pt

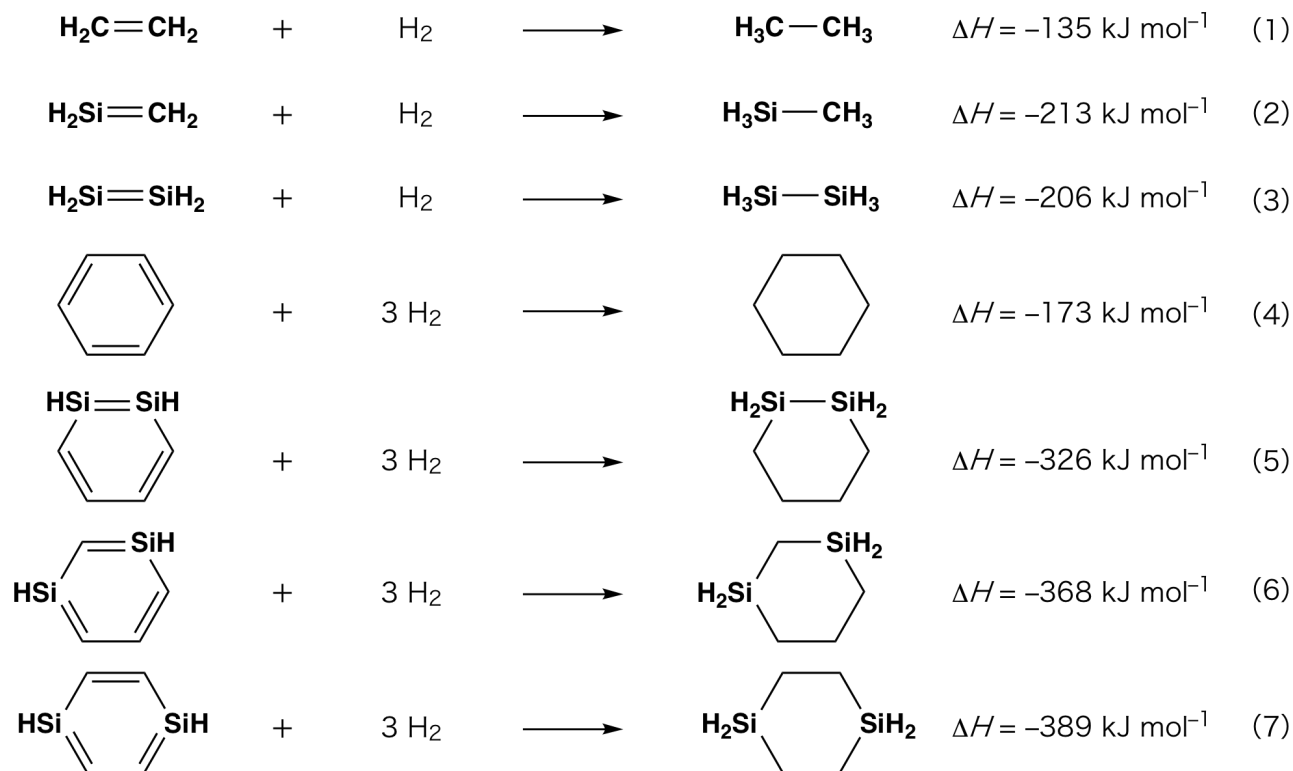


Рис. 1

При нагревании ксилольного раствора соединения **C** оно претерпевает изомеризацию с образованием равновесной смеси соединений **D** и **E**. Установлены следующие молярные соотношения: **D** : **E** = 1 : 40.0 при 50.0 °C и **D** : **E** = 1 : 20.0 при 120.0 °C.

A.3 Рассчитайте ΔH превращения **D** в **E**. Считайте, что ΔH не зависит от температуры. 6pt

Изомеризация **C** в **D** и **E** протекает через преобразование π -связей в σ -связи без разрыва каких-либо σ -связей. По данным ^{13}C ЯМР в спектре **D** присутствует один сигнал циклического скелета Si_2C_4 , а в спектре **E** - два сигнала циклического скелета. В скелете **D** отсутствуют трехчленные циклы, а в скелете **E** присутствуют два трехчленных цикла с общим ребром.

A.4 Изобразите структуры **D** и **E**, используя обозначения R^1 , R^2 , Si и C. 10pt

Часть B

Кремний также способен образовывать высококоординированные соединения (больше четырех заместителей) с электроотрицательными элементами, такими как фтор. Наряду с фторидами металлов, фториды высококоординированного кремния используются как фторирующие реагенты.

Реакцию фторирования CCl_4 с использованием Na_2SiF_6 осуществили следующим образом.

- **Стандартизация раствора Na_2SiF_6 :**

- Приготовление

Водный раствор **F**: 0.855 г Na_2SiF_6 ($188.053 \text{ г моль}^{-1}$) растворили в воде (общий объем 200 мл).

Водный раствор **G**: 6.86 г $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ ($568.424 \text{ г моль}^{-1}$) растворили в воде (общий объем 200 мл).

- Методика

Проводили осадительное титрование раствора **F** (50.0 мл), добавляя по каплям раствор **G**, **используя** в качестве индикатора ксиленоловый оранжевый, который координируется с Ce^{3+} . После добавления 18.8 мл раствора **G** цвет титруемого раствора изменился с желтого на пурпурно-красный. Образовавшийся осадок представляет собой бинарное соединение, содержащее Ce^{3+} , а единственным образующимся соединением кремния является $\text{Si}(\text{OH})_4$.

B.1 Запишите уравнение реакции Na_2SiF_6 с $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$. 5pt

- **Реакция CCl_4 с Na_2SiF_6 :**

(Пренебрегите потерями вещества, например, в результате испарения, на нижеследующих стадиях).

Na_2SiF_6 (x [г]) добавили к CCl_4 (500.0 г) и нагрели до 300 °C в запаянном реакционном сосуде, выдерживая повышенное давление. Непрореагировавший Na_2SiF_6 и образовавшийся NaCl удалили фильтрованием. Фильтрат разбавили CCl_4 до общего объема 1.00 л (раствор **H**). Спектры ^{29}Si и ^{19}F ЯМР раствора **H** показали, что SiF_4 присутствует в качестве единственного кремнийсодержащего соединения. В спектре ^{19}F ЯМР, помимо SiF_4 , были обнаружены сигналы, соответствующие CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl и CF_4 (см. Таблицу 1). Интегральные интенсивности в спектрах ^{19}F ЯМР пропорциональны количеству ядер фтора.

Таблица 1

| Данные ^{19}F ЯМР | CFCl_3 | CF_2Cl_2 | CF_3Cl | CF_4 |
|----------------------------|-----------------|--------------------------|------------------------|---------------|
| Интегральная интенсивность | 45.0 | 65.0 | 18.0 | 2.0 |

SiF_4 гидролизуеться с образованием H_2SiF_6 согласно уравнению (8) :



Раствор **H** (10 мл) добавили к избытку воды, что привело к полному гидролизу SiF_4 . После разделения H_2SiF_6 , полученный в результате гидролиза в водном растворе, был нейтрализован и полностью переведен в Na_2SiF_6 (водный раствор **J**).

Осадок, содержащий непрореагировавший Na_2SiF_6 и NaCl , который был получен фильтрованием ранее (см. выше подчеркнутый текст), полностью растворили в воде (раствор **K**; 10.0 л).

Далее провели новое осадительное титрование, используя раствор **G**. Конечные точки титрования раствором **G** приведены ниже:

·Для всего количества раствора **J**: 61.6 мл.

·Для 100 мл раствора **K**: 44.4 мл.

Учтите, что присутствие NaCl или SiO_2 не сказывается на результатах осадительного титрования.

V.2 Рассчитайте массу NaCl , полученного в реакционном сосуде (подчеркнутый текст выше), и рассчитайте массу (x [г]) Na_2SiF_6 , использованного в качестве исходного вещества. 15pt

V.3 77.8% CCl_4 , использованного в качестве исходного вещества, осталось непрореагировавшим. Рассчитайте массу образовавшегося CF_3Cl . 8pt



TJK-4 C-5 A-1

A5-1
Russian Tajik (Tajikistan)

Загадочный кремний

Часть А

A.1 (9 pt)

A (3 pt)

B (3 pt)

C (3 pt)

A.2 (7 pt)

C_6H_6 :

кДж моль⁻¹, **C** :

кДж моль⁻¹



TJK-4 C-5 A-2

A5-2
Russian Tajik (Tajikistan)

A.3 (6 pt)

$\Delta H =$ _____ кДж моль⁻¹

A.4 (10 pt)

D (5 pt)

E (5 pt)



TJK-4 C-5 A-3

A5-3
Russian Tajik (Tajikistan)

Часть В

B.1 (5 pt)

B.2 (15 pt)

(Продолжайте на следующей странице)



TJK-4 C-5 A-4

A5-4
Russian Tajik (Tajikistan)

B.2 (cont.)

NaCl : _____ г, Na₂SiF₆ : _____ г



TJK-4 C-5 A-5

A5-5
Russian Tajik (Tajikistan)

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : _____ r

TJK-4 C-6 C-1

TJK-4 C-6 C
Nuriddin Valizoda

IChO
Problem 6
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Химия твердых соединений переходных металлов

| 13 баллов | | | | | | | | | | | |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Вопрос | A.1 | A.2 | A.3 | B.1 | B.2 | B.3 | B.4 | C.1 | C.2 | C.3 | Всего |
| Очки | 6 | 3 | 3 | 6 | 4 | 4 | 4 | 5 | 5 | 5 | 45 |
| Оценка | | | | | | | | | | | |



Вулкан на острове Сакурадзима

Часть А

Япония - страна с наибольшим количеством вулканов. Когда силикатные минералы кристаллизуются из магмы, часть ионов переходных металлов (M^{n+}) переходит из магмы в силикатные минералы. Ионы M^{n+} , о которых идет речь в данной задаче, координированы оксид-ионами (O^{2-}) и находятся в четырехкоординированном тетраэдрическом окружении (T_d) в магме и шестикоординированном октаэдрическом (O_h) в силикатных минералах, в обоих случаях - в высокоспиновой электронной конфигурации. Коэффициент распределения M^{n+} между силикатным минералом и магмой, D , определяется выражением:

$$D = \frac{[M]_s}{[M]_l}$$

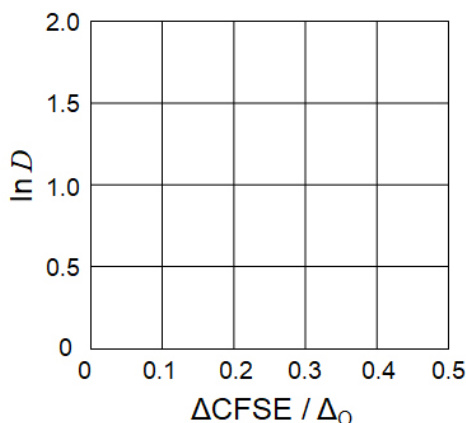
где $[M]_s$ и $[M]_l$ - концентрации M^{n+} в силикатном минерале и магме, соответственно. В таблице ниже приведены значения D для Cr^{2+} и Mn^{2+} в качестве примера.

| | Cr^{2+} | Mn^{2+} |
|-----|-----------|-----------|
| D | 7.2 | 1.1 |

Введем обозначения Δ_O и $CFSE^O$ для энергии расщепления d-орбиталей M^{n+} и энергии стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) в поле O_h , соответственно. Аналогичные величины в поле T_d обозначим как Δ_T и $CFSE^T$.

A.1 **Рассчитайте** $|CFSE^O - CFSE^T| = \Delta CFSE$ в единицах Δ_O для Cr^{2+} , Mn^{2+} и Co^{2+} ; 6pt
 примите, что $\Delta_T = 4/9 \Delta_O$.

A.2 Построение зависимости $\ln D$ от $\Delta CFSE / \Delta_O$ на нижеприведенном графике 3pt
 дает прямую линию.
Оцените D для Co^{2+} .



Оксиды металлов MO (M: Ca, Ti, V, Mn или Co) имеют структуру каменной соли, в которой ионы M^{n+} имеют O_h окружение и высокоспиновую электронную конфигурацию. Энергия кристаллической решетки этих оксидов в основном определяется кулоновским взаимодействием ионов, зависящим от радиусов и зарядов ионов, с небольшим вкладом $CFSE$ иона M^{n+} в поле O_h .

A.3 **Выберите** подходящую строку энергий кристаллических решеток 3pt
 $[kJ \text{ моль}^{-1}]$ из вариантов (a)-(f).

| | CaO | TiO | VO | MnO | CoO |
|-----|------|------|------|------|------|
| (a) | 3460 | 3878 | 3913 | 3810 | 3916 |
| (b) | 3460 | 3916 | 3878 | 3810 | 3913 |
| (c) | 3460 | 3913 | 3916 | 3810 | 3878 |
| (d) | 3810 | 3878 | 3913 | 3460 | 3916 |
| (e) | 3810 | 3916 | 3878 | 3460 | 3913 |
| (f) | 3810 | 3913 | 3916 | 3460 | 3878 |

Часть В

Смешанный оксид **A**, содержащий ионы La^{3+} и Cu^{2+} , имеет тетрагональную ячейку, показанную на рис. 1. В октаэдре $[\text{CuO}_6]$, расстояние $\text{Cu}-\text{O}$ вдоль оси z (l_z) больше, чем вдоль оси x (l_x), и геометрия фрагмента $[\text{CuO}_6]$ отклоняется от идеальной O_h . Это искажение приводит к снятию вырождения орбиталей e_g ($d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}).

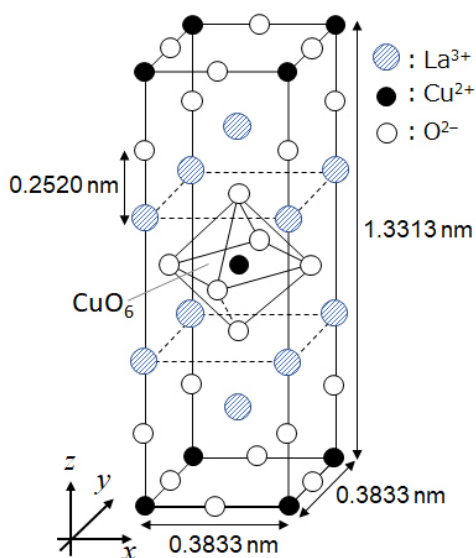


Рис. 1

A может быть синтезировано путем термического разложения (пиролиза) комплексного соединения **B**, образующегося при растворении смеси хлоридов металлов в разбавленном растворе аммиака, содержащем квадратную кислоту $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$, являющуюся двухосновной. При нагревании **B** в сухом воздухе до 200°C происходит уменьшение массы на 29.1% из-за потери кристаллизационной воды, а при дальнейшем нагревании до 700°C происходит дополнительная потеря массы из-за выделения CO_2 . Общая потеря массы при образовании **A** из **B** составляет 63.6%. В ходе пиролиза выделяются только вода и CO_2 .

| | | |
|------------|--|-----|
| V.1 | Напишите формулы веществ A и B . | 6pt |
| V.2 | Рассчитайте l_x и l_z по рис. 1. | 4pt |
| V.3 | Для Cu^{2+} в искаженном октаэдре $[\text{CuO}_6]$ в веществе A на рис. 1 запишите обозначения ($d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}) расщепленных e_g орбиталей в (i) и (ii) и изобразите распределение электронов по этим орбиталям в пунктирной рамочке в листе ответов. | 4pt |

A является изолятором. Если ион La^{3+} заменить ионом Sr^{2+} , в кристаллической решетке образуется дырка, благодаря чему кристалл становится проводником. Поэтому допированное ионами Sr^{2+} вещество **A** переходит в сверхпроводящее состояние ниже 38 К. В одном из случаев допирования **A** образовались дырки в концентрации $2.05 \times 10^{27} \text{ м}^{-3}$.

В.4 **Рассчитайте** долю (в %) ионов La^{3+} , замещенных ионами Sr^{2+} , основываясь на стехиометрии реакции замещения. Учтите, что координационные числа ионов и структура кристалла не меняются в ходе реакции замещения. 4pt

Часть С

$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ состоит из четырех ионов CH_3CO_2^- , координированных двумя ионами Cu^{2+} (рис. 2А). $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ высокосимметричен: в нем есть две оси симметрии, проходящие через атомы углерода ионов четырех CH_3CO_2^- , и ось симметрии, проходящая через два иона Cu^{2+} , причем все эти три оси перпендикулярны друг другу. Если вместо CH_3CO_2^- использовать дикарбоксилатный лиганд, образуется "каркасный комплекс". Каркасный комплекс $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$ состоит из плоского дикарбоксилата **L1** (рис. 2В) и Cu^{2+} (рис. 2С). Угол θ между направлениями координации двух карбоксилатов, показанными стрелками на рис. 2В, определяет структуру каркасного комплекса. Угол θ равен 0° для **L1**. Учтите, что атомы водорода на рис. 2 не показаны.

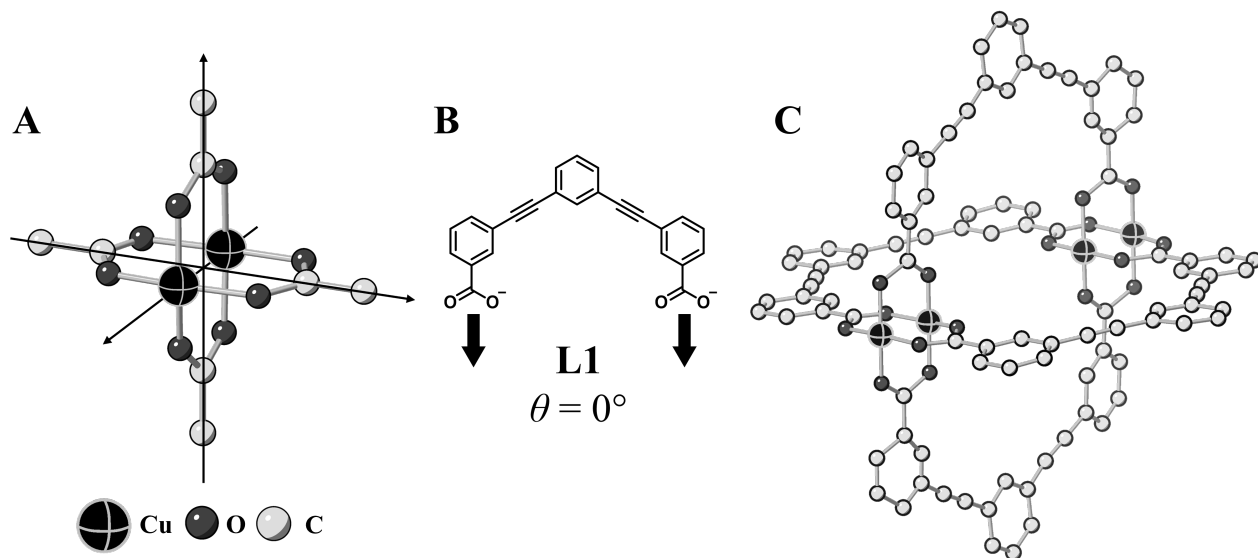
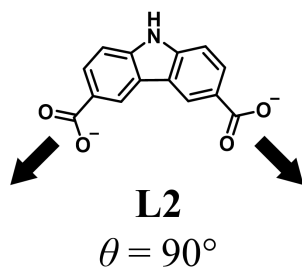


Рис. 2

- C.1** Угол θ нижеприведенного плоского дикарбоксилата **L2** равен 90° . Обозначив состав образующегося из **L2** и Cu^{2+} каркасного комплекса как $\text{Cu}_n(\text{L2})_m$, **определите** наименьшие возможные целые значения n и m . Примите, что только группы CO_2^- лиганда **L2** образуют координационные связи с ионами Cu^{2+} . 5pt



Цинковый комплекс $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ содержит четыре тетраэдрически координированных иона Zn^{2+} , шесть $CH_3CO_2^-$ и один O^{2-} (Рис. 3А). В $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ ион O^{2-} находится в центре, а три оси, проходящие через атомы углерода ионов $CH_3CO_2^-$, перпендикулярны друг другу. Если использовать *n*-бензолдикарбоксилат (рис. 3В, **L3**, $\theta = 180^\circ$) вместо $CH_3CO_2^-$, кластеры Zn^{2+} оказываются связанными друг с другом, и образуется твердое соединение (**X**), называемое “пористым координационным полимером” (рис. 3С). Вещество **X** имеет состав $[Zn_4O(L3)_3]_n$ и кубическую кристаллическую решетку с порами нанометрового размера. Каждая пора изображена сферой на рис. 3D, а каждый тетраэдрический кластер Zn^{2+} - темно-серым многогранником на рис. 3С и 3D. Учтите, что атомы водорода на рис. 3 не показаны.

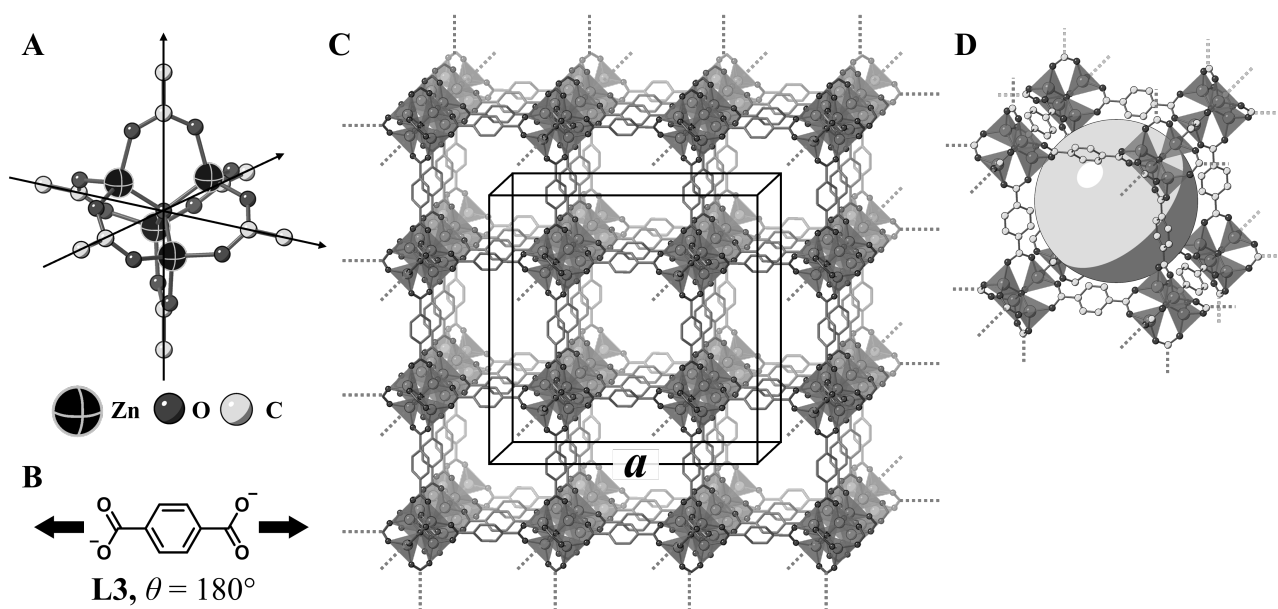


Рис. 3

C.2 **X** имеет кубическую элементарную ячейку с длиной ребра a (рис. 3С) и плотностью 0.592 г см^{-3} . **Рассчитайте** a в см. 5pt

C.3 **X** содержит значительное количество пор; 1 г **X** может поглотить до 3.0×10^2 мл CO_2 при 1 бар и $25^\circ C$. **Рассчитайте** среднее число молекул CO_2 , приходящихся на одну пору. 5pt



TJK-4 C-6 A-1

A6-1
Russian Tajik (Tajikistan)

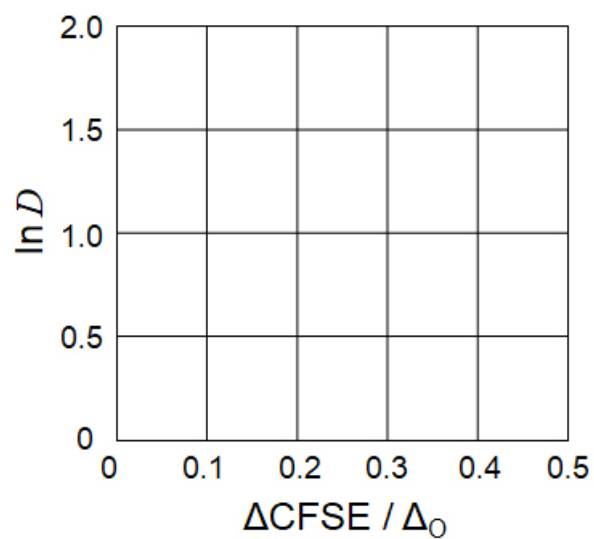
Химия твердых соединений переходных металлов

Часть А

A.1 (6 pt)

Cr^{2+} : _____ Δ_o , Mn^{2+} : _____ Δ_o , Co^{2+} : _____ Δ_o

A.2 (3 pt)



D : _____

A.3 (3 pt)



TJK-4 C-6 A-3

A6-3
Russian Tajik (Tajikistan)

Часть В

B.1 (6 pt)

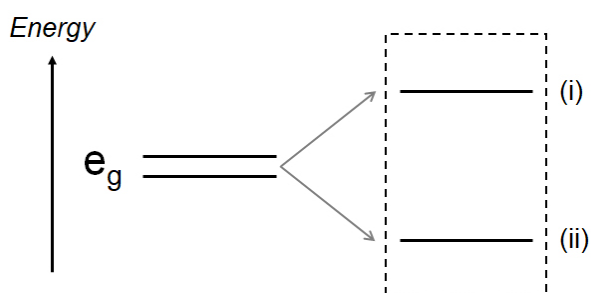
A: _____, B: _____

B.2 (4 pt)

$l_x =$ _____ HM, $l_z =$ _____ HM

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %



TJK-4 C-6 A-5

A6-5
Russian Tajik (Tajikistan)

Часть С

C.1 (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

C.2 (5 pt)

$a =$ _____ CM



TJK-4 C-6 A-6

A6-6
Russian Tajik (Tajikistan)

C.3 (5 pt)

TJK-4 C-7 C-1

TJK-4 C-7 C
Nuriddin Valizoda

ICHO
Problem 7
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Ароматичность небензоидного типа

| 13 баллов | | | | | |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Вопрос | A.1 | A.2 | A.3 | B.1 | Всего |
| Очки | 5 | 2 | 19 | 10 | 36 |
| Оценка | | | | | |

Профессор Нозое (1902–1996) открыл направление исследований ароматических соединений небензоидного типа, которые сейчас широко представлены в органической химии.



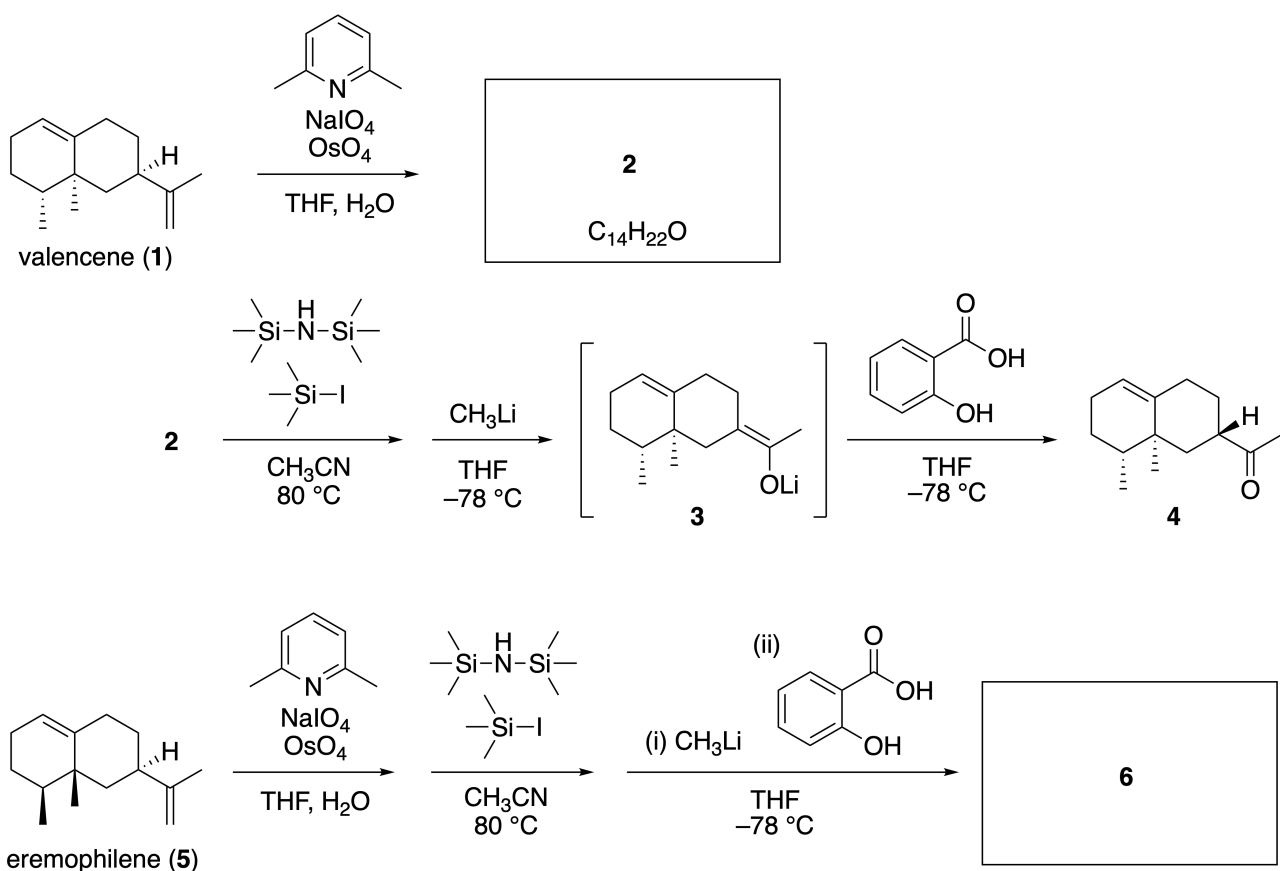
Фотография из архива университета Тохоку.

Часть А

Линеариифолианон, природное соединение с уникальной структурой, был выделен из *Inula linariifolia*. Одностадийное превращение валенсена (**1**) дает **2**, а трехстадийное превращение через интермедиат **3** приводит к кетону **4**. Эремофилен (**5**) превращается в **6** по тому же четырехстадийному пути.



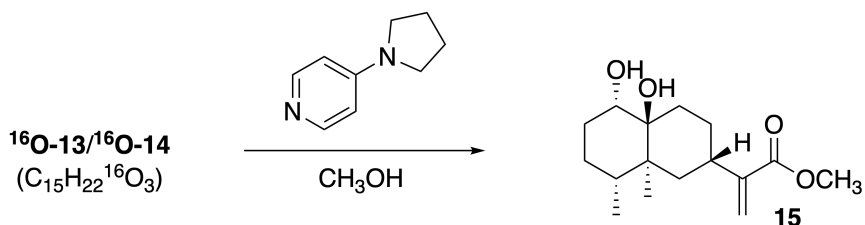
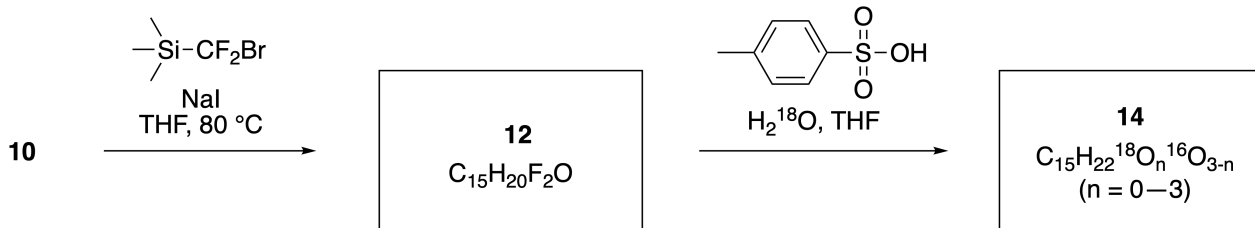
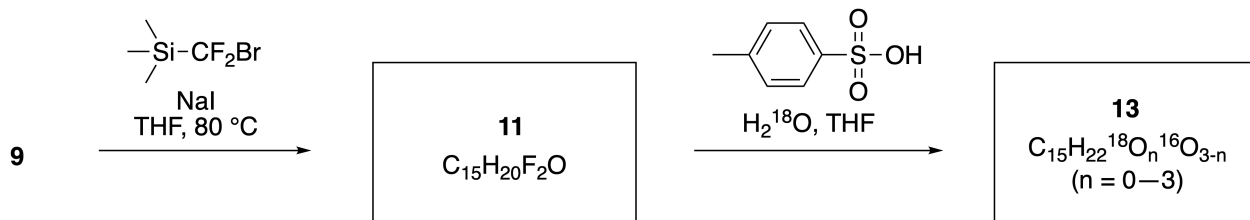
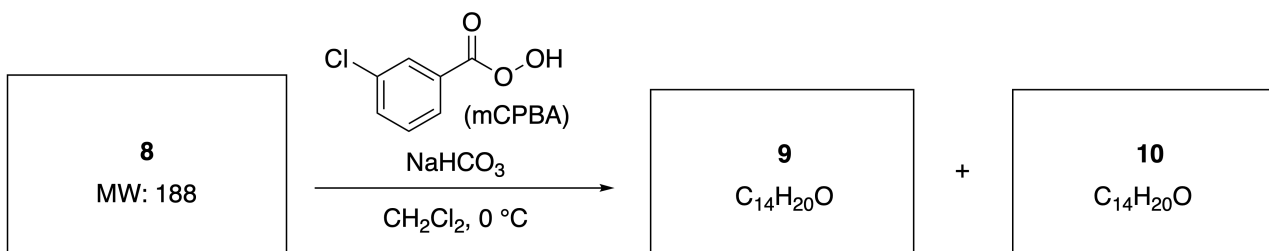
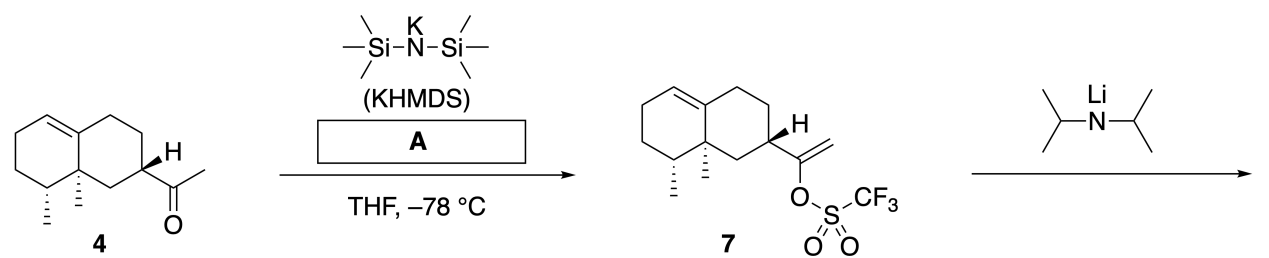
Inula linariifolia



A.1 Изобразите структуры **2** и **6**, четко указывая стереохимию, где это необходимо. 5pt

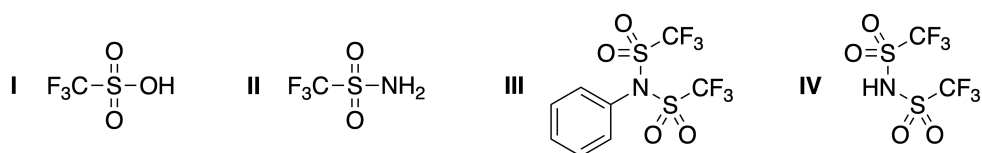
Далее кетон **4** превращается в сложный эфир **15**. В соединении **8** (молекулярная масса: 188) сохраняются все стереоцентры, присутствующие в **7**. Соединения **9** и **10** содержат по 5 стереоцентров и

не содержат двойных связей углерод-углерод. Допустим, что H_2^{18}O используют вместо H_2^{16}O для синтеза ^{18}O -меченых-линеариофолианонов **13** и **14** из **11** и **12**, соответственно. Соединения **13** и **14** являются ^{18}O -мечеными изотопомерами. Если не учитывать изотопный состав, **13** и **14** дают один и тот продукт **15** с идентичной стереохимией.

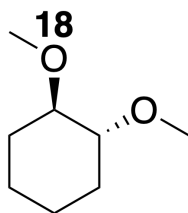


A.2 Выберите структуру **A**.

2pt

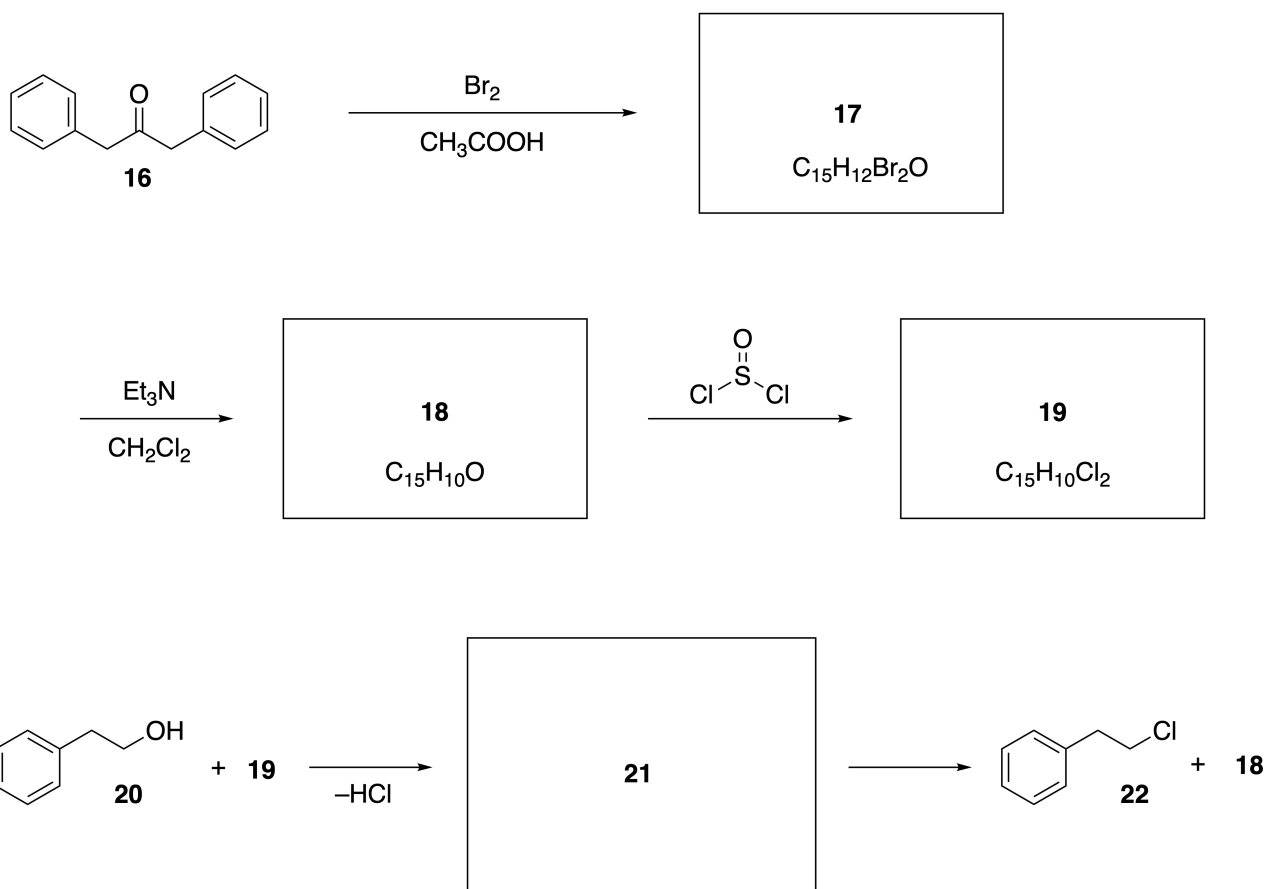


A.3 Изобразите структуры **8–14**, четко указывая стереохимию, где это необходимо. Также отметьте атомы ^{18}O , введенные в **13** и **14**, как показано на примере ниже. 19pt



Часть В

Соединение **19** синтезируют, как показано ниже. В продолжение обсуждения ароматичности небензоидного типа, **19** может быть использован как активатор спиртов, а **20** был превращен в **22** с образованием интермедиата **21**, представляющего из себя ионную пару. Хотя образование **21** было подтверждено ЯМР спектроскопией, **21** постепенно разлагается, давая **18** и **22**.



^1H NMR (CD_3CN , ppm) **20**: δ 7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)

21: δ 8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

В.1 Изобразите структуры **17–19** и **21**, четко указывая стереохимию, где это необходимо. 10pt



TJK-4 C-7 A-1

A7-1
Russian Tajik (Tajikistan)

Ароматичность небензоидного типа

Часть А

A.1 (5 pt)

2 (2 pt)

6 (3 pt)

A.2 (2 pt)



TJK-4 C-7 A-2

A7-2
Russian Tajik (Tajikistan)

A.3 (19 pt)

8 (3 pt)



9 (2 pt)

10 (2 pt)



11 (2 pt)

12 (2 pt)



13 (4 pt)

14 (4 pt)



TJK-4 C-7 A-3

A7-3
Russian Tajik (Tajikistan)

Часть В

B.1 (10 pt)

17 (2 pt)

18 (2 pt)

19 (3 pt)

21 (3 pt)

TJK-4 C-8 C-1

TJK-4 C-8 C
Nuriddin Valizoda

ICHO
Problem 8
Cover sheet

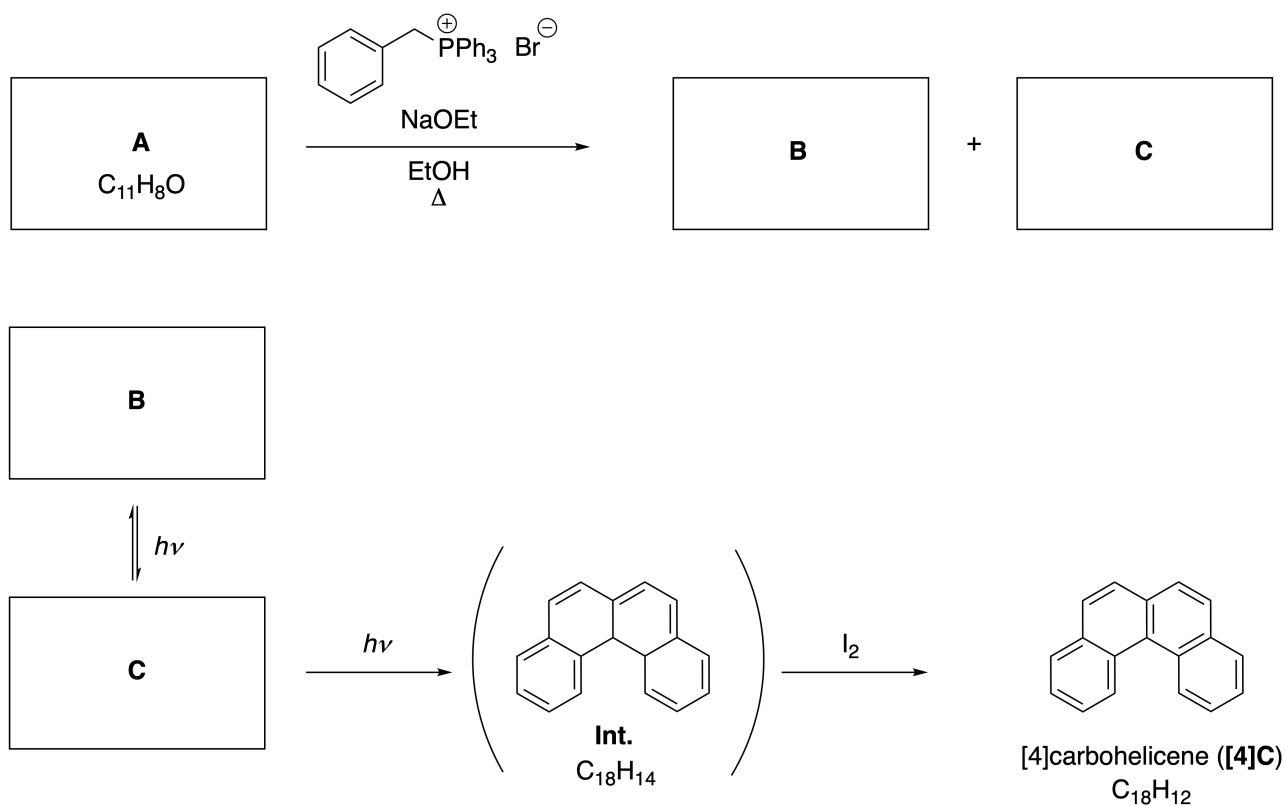
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Динамические органические молекулы и их хиральность

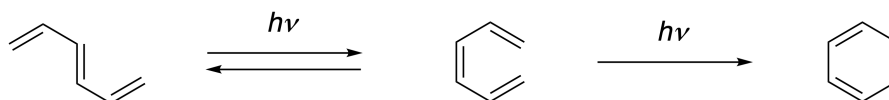
| 11 баллов | | | | | | |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Вопрос | A.1 | A.2 | A.3 | B.1 | B.2 | Всего |
| Очки | 9 | 3 | 7 | 3 | 4 | 26 |
| Оценка | | | | | | |

Часть А

Полициклические ароматические углеводороды с последовательным орто-сочленением колец называют [n]карбогелиценами (где n обозначает количество шестичленных колец) (смотри ниже). [4]Карбогелицен (**[4]C**) был успешно получен по показанной ниже фотохимической реакции, протекающей через интермедиат (**Int.**), который легко окисляется иодом.



Фотохимическая реакция протекает аналогично следующему примеру:



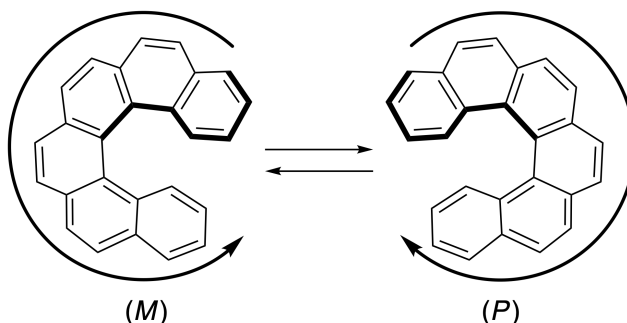
Внимание: при ответе на все вопросы Задачи 8 используйте чередующиеся одинарные и двойные связи, как показано в примерах с карбогелиценами. Не используйте кружки для обозначения сопряженных π -систем.

A.1 Изобразите структурные формулы соединений **A-C**. Stereoisomers 9pt
должны быть различимы.

A.2 Попытки синтезировать [5]карбогелицен из той же самой фосфониевой соли и подходящего исходного вещества привели к образованию лишь следовых количеств [5]карбогелицена. Вместо него получался продукт **D**, молекулярная масса которого была на 2 Да меньше, чем у [5]карбогелицена. Ниже приведены химические сдвиги в ^1H ЯМР спектре вещества **D**. Изобразите структурную формулу вещества **D**. 3pt

[**D** (δ , м.д., в CS_2 , комн. темп.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)]

[5]- и более крупные [n]карбогелицены обладают спиральной хиральностью, а взаимное превращение энантиомеров этих гелиценов протекает достаточно медленно при комнатной температуре. Конфигурацию хиральных [n]карбогелиценов обозначают буквам (*M*) и (*P*), как показано ниже.





TJK-4 C-8 Q-3

Q8-3
Russian Tajik (Tajikistan)

[n]Карбогелицены с n больше 4 могут быть разделены на энантиомеры с помощью хиральной колоночной хроматографии, разработанной профессором Йошио Окамото.

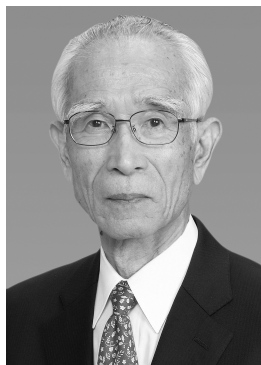
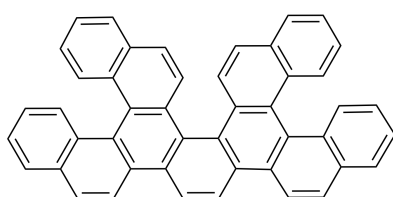
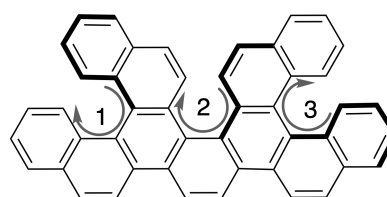
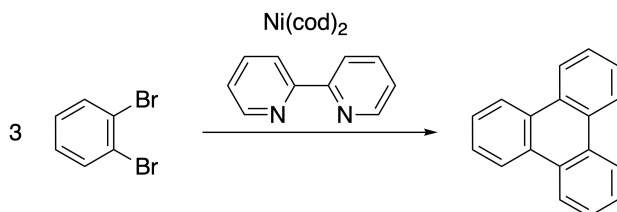


Фото любезно предоставлено The Japan Prize Foundation

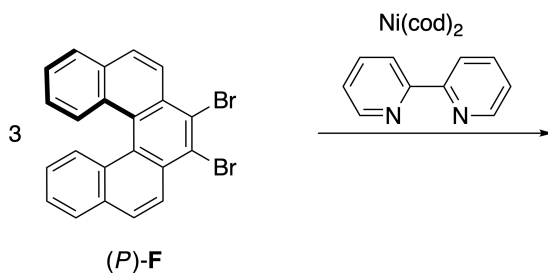
Множественными гелиценами называют молекулы, которые содержат два или более гелиценоподобных фрагмента. Наличие спиральной хиральности приводит к тому, что у множественных гелиценов существует несколько стереоизомеров. Например, соединение **E** содержит три [5]карбогелиценовых фрагмента в одной молекуле. Один из стереоизомеров с конфигурацией (*P*, *P*, *P*) показан ниже.


E

 (1, 2, 3) = (*P*, *P*, *P*)

- A.3** Никель-катализируемая тримеризация 1,2-дибромбензола приводит к образованию трифенилена. Если ту же реакцию использовать для одного из энантиомеров **F**, (*P*)-**F**, образуется множественный гелицен **G** ($C_{66}H_{36}$). Принимая, что стереоизомеры не могут взаимопревращаться в ходе реакции, **установите все** стереоизомеры **G**, образование которых возможно в данном процессе. Не допускайте повторов. Для справки: один из изомеров должен быть нарисован полностью со стереохимией, обозначенной как в приведенном выше примере, а также числовыми метками; другие стереоизомеры должны быть перечислены с номерами позиций и обозначениями *M* и *P* в соответствии с той же нумерацией. Например, другие стереоизомеры соединения **E** должны быть перечислены как (1, 2, 3) = (*P*, *M*, *P*), (*P*, *M*, *M*), (*P*, *P*, *M*), (*M*, *M*, *M*), (*M*, *M*, *P*), (*M*, *P*, *P*), (*M*, *P*, *M*). 7pt



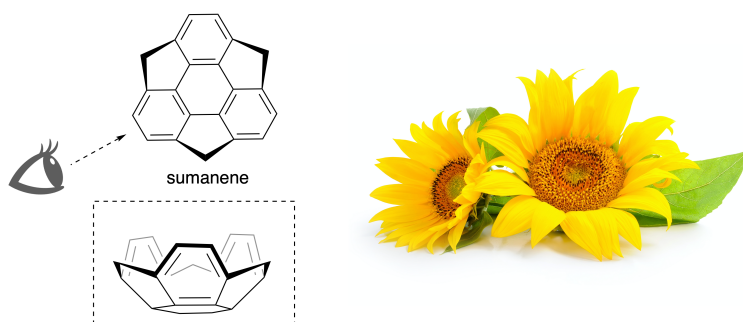
cod =


G
 ($C_{66}H_{36}$)

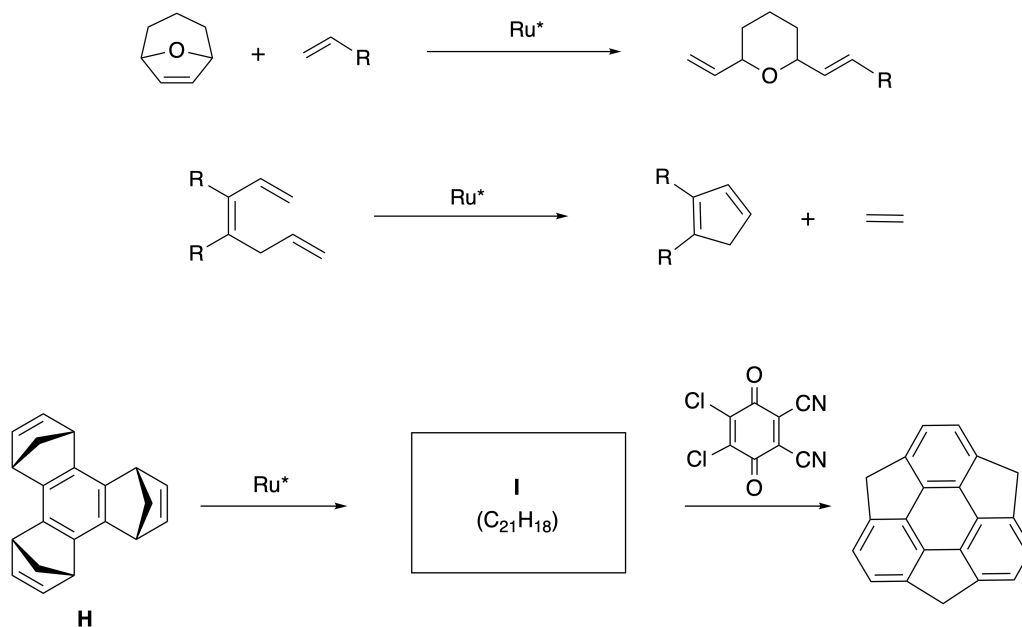
Часть В

Суманен - это углеводород в форме чаши, о котором впервые сообщили в Японии в 2003 году. Название "суманен" происходит от санскритского "суман" - подсолнух.

Синтез суманена был осуществлен посредством последовательности реакций, включающей метатезис с раскрытием кольца и метатезис с замыканием кольца.

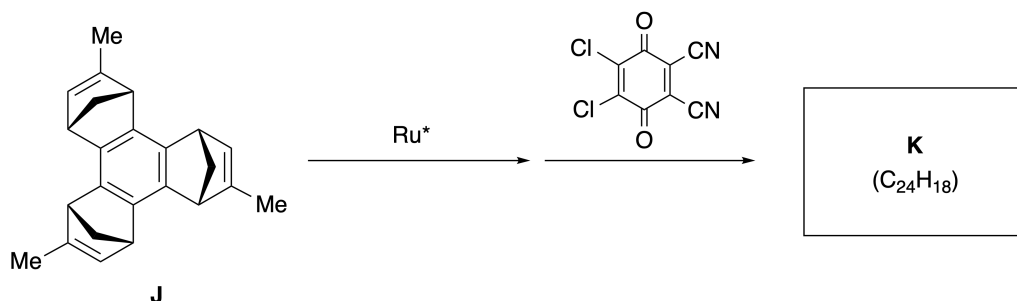


Типичные примеры реакций метатезиса, катализируемых рутениевыми катализаторами (Ru^*), представлены ниже.



В.1 Изобразите структурную формулу интермедиата **I** (без стереохимии).

3pt



- B.2** Если использовать в качестве исходного вещества оптически активное соединение **J**, то аналогичная последовательность реакций приведет к образованию оптически активного производного суманена **K**. Стереосен­тры в соединении **J** не претерпевают обращения в ходе реакции метатезиса. Изобразите структурную формулу соединения **K** с указанием стереохимии. 4pt



TJK-4 C-8 A-1

A8-1
Russian Tajik (Tajikistan)

Динамические органические молекулы и их хиральность

Часть А

A.1 (9 pt)

A (3 pt)

B (3 pt)

C (3 pt)

A.2 (3 pt)



TJK-4 C-8 A-2

A8-2
Russian Tajik (Tajikistan)

A.3 (7 pt)



TJK-4 C-8 A-3

A8-3
Russian Tajik (Tajikistan)

Часть В

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

TJK-4 C-9 C-1

TJK-4 C-9 C
Nuriddin Valizoda

ICHO
Problem 9
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

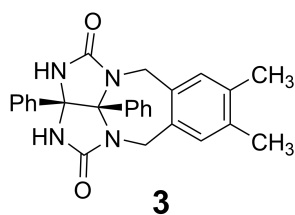
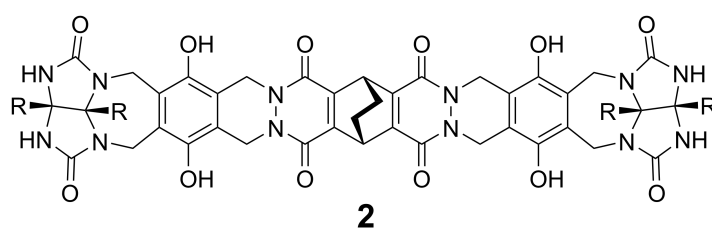
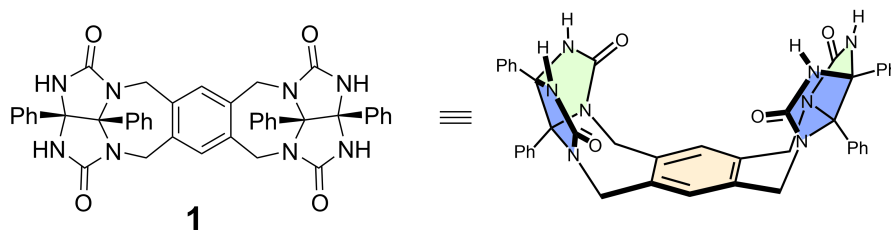
Что капсулы любят, а что нет

| 10 баллов | | | | | | |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Вопрос | A.1 | A.2 | A.3 | A.4 | A.5 | Всего |
| Очки | 13 | 2 | 2 | 3 | 3 | 23 |
| Оценка | | | | | | |

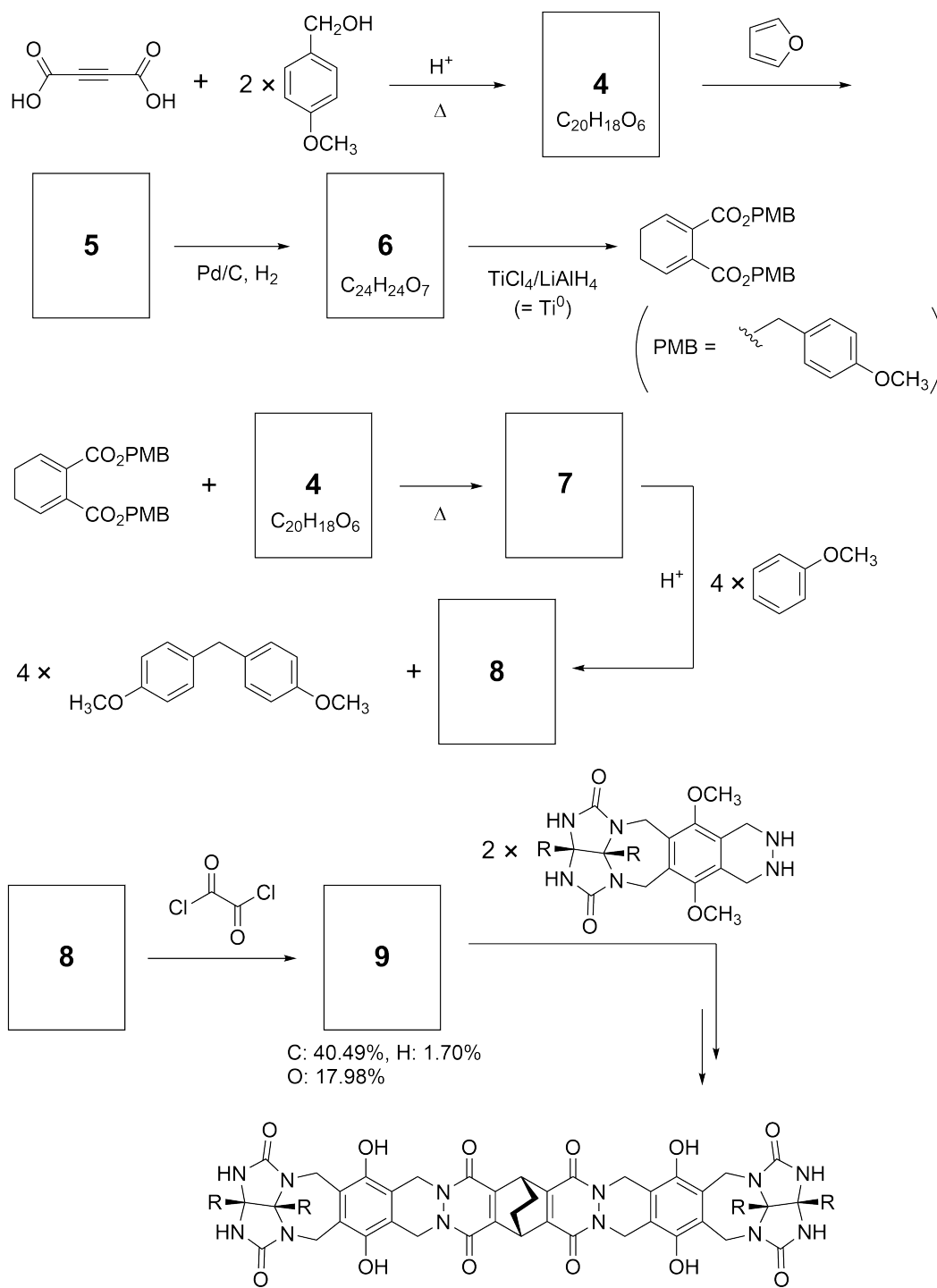
Если вы разрежете теннисный мячик, то сможете разобрать его на две U-образные части (хорошие дети так не делают).



Руководствуясь этой идеей, синтезировали соединения **1** и **2**, являющиеся U-образными молекулами различного размера. Соединение **3** было получено для сравнения с соединением **1**. Было исследовано поведение этих соединений в процессах инкапсулирования.



Путь синтеза соединения **2** приведен ниже. Элементарный состав соединения **9**: C; 40.49%, H; 1.70%, O; 17.98% по массе.





TJK-4 C-9 Q-4

Q9-4

Russian Tajik (Tajikistan)

A.1 Изобразите структурные формулы соединений **4-9**; стереохимию можно не указывать. Используйте обозначение "РМВ" вместо полной структуры *пара*-метоксибензильной группы, как показано в примере выше. 13pt

В масс-спектре соединения **1** пик, соответствующий его димеру (1_2), четко виден, в то время как в масс-спектре **3** пик димера 3_2 отсутствует. В ^1H ЯМР спектре раствора 1_2 , все NH протоны из **1** являются химически эквивалентными, а их химический сдвиг существенно отличается от химического сдвига NH протонов соединения **3**. Эти данные указывают на наличие водородных связей между группами NH одной молекулы **1** и атомами **X** другой молекулы **1**, образующих вместе димерную капсулу.

A.2 Обведите кружком все подходящие атомы(атом) **X** в **1**. 2pt

A.3 Приведите число водородных связей в димерной капсуле (1_2). 2pt

Димерная капсула 1_2 имеет внутреннее пространство, в которое может быть инкапсулирована малая молекула Z. Это явление можно описать следующим уравнением:

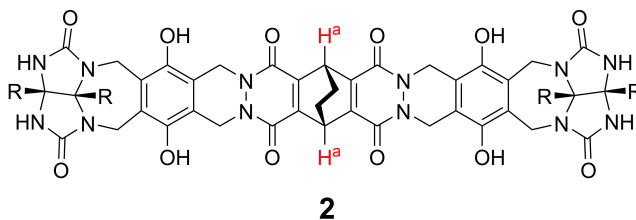


Выражение для константы равновесия процесса инкапсулирования Z в 1_2 приведено ниже:

$$K_a = \frac{[Z@1_2]}{[Z][1_2]} \quad (2)$$

Инкапсулирование можно изучать с помощью ЯМР-спектроскопии. Например, 1_2 в C_6D_6 дает различные сигналы в 1H ЯМР спектре до и после добавления CH_4 .

Соединение **2** также образует жесткую димерную капсулу большего размера (2_2). 1H ЯМР спектр 2_2 был зарегистрирован в C_6D_6 , C_6D_5F , и в смеси растворителей C_6D_6/C_6D_5F , причем все остальные условия были одинаковы. Химические сдвиги H^a протонов H^a в указанных растворителях приведены ниже. Никаких других сигналов протонов H^a в **2**, кроме перечисленных, не наблюдалось. Считайте, что внутреннее пространство капсулы всегда заполнено максимально возможным числом молекул растворителя, а каждый сигнал соответствует одному из способов заполнения капсулы.



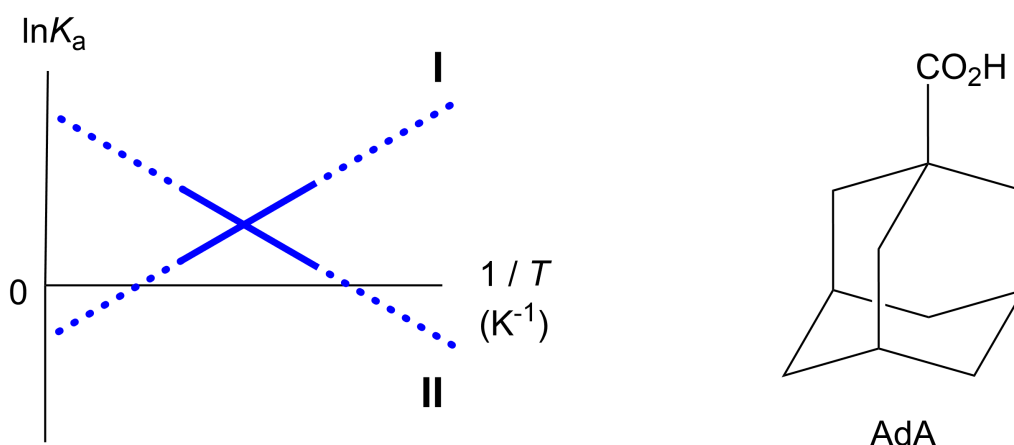
| растворитель | δ (м.д.) H^a |
|--------------------|-----------------------|
| C_6D_6 | 4.60 |
| C_6D_5F | 4.71 |
| C_6D_6 / C_6D_5F | 4.60, 4.71, 4.82 |

A.4 Определите число молекул C_6D_6 и C_6D_5F , инкапсулированных в 2_2 , соответствующее каждому сигналу H^a . 3pt

^1H ЯМР измерения в C_6D_6 показали, что $\mathbf{2}_2$ может инкапсулировать одну молекулу 1-адамantanкарбоновой кислоты (AdA). Константа ассоциации (K_a), выражение для которой представлено ниже, была измерена при разных температурах. Обозначение $[\text{solvent@}\mathbf{2}_2]$ соответствует концентрации частиц, содержащих одну или несколько молекул растворителя.

$$K_a = \frac{[\mathbf{Z@}\mathbf{2}_2]}{[\mathbf{Z}][\text{solvent@}\mathbf{2}_2]} \quad (3)$$

Аналогично, значения K_a для CH_4 и $\mathbf{1}_2$ из выражения (2) были измерены при разных температурах в C_6D_6 с помощью ^1H ЯМР спектроскопии. Графики температурной зависимости для двух констант ассоциации (в координатах $\ln K_a$ от $1/T$) показаны ниже.



$\mathbf{1}_2$ не инкапсулирует молекул C_6D_6 . Для линии **II** изменение энтропии ΔS (1), изменение энтальпии ΔH (2), поэтому движущей силой инкапсулирования для линии **II** является (3). Следовательно, линия **I** соответствует (4), а линия **II** соответствует (5).

A.5 Выберите правильные варианты (A или B) из нижеследующей таблицы 3рт для пропусков, обозначенных выше цифрами (1)–(5).

| | A | B |
|-----|--------------------------------|----------------------|
| (1) | положительно | отрицательно |
| (2) | положительно | отрицательно |
| (3) | ΔS | ΔH |
| (4) | $\mathbf{1}_2$ и CH_4 | $\mathbf{2}_2$ и AdA |
| (5) | $\mathbf{1}_2$ и CH_4 | $\mathbf{2}_2$ и AdA |



TJK-4 C-9 A-1

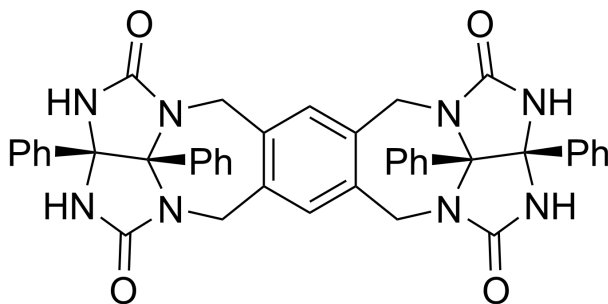
A9-1
Russian Tajik (Tajikistan)

Что капсулы любят, а что нет

A.1 (13 pt)

| | |
|-----------------|-----------------|
| 4 (2 pt) | 5 (3 pt) |
| 6 (2 pt) | 7 (2 pt) |
| 8 (2 pt) | 9 (2 pt) |

A.2 (2 pt)



A.3 (2 pt)

A.4 (3 pt)

| δ (м.д.) H ^a | число молекул C ₆ D ₆ | число молекул C ₆ D ₅ F |
|--------------------------------|---|---|
| 4.60 м.д. | | |
| 4.71 м.д. | | |
| 4.82 м.д. | | |

A.5 (3 pt)

(1) : _____ (2) : _____ (3) : _____

(4) : _____ (5) : _____