

17. Baltijas valstu ķīmijas olimpiāde

Rīga, Latvija, 2009

Teorētiskie uzdevumi

Periodic Table of Elements

Atomic weights based on ¹²C = 12
(Numbers) = most stable isotope



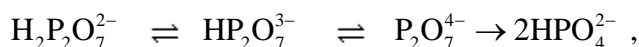
s block		d block Transition Metals										f block										p block						VIII																																																																										
1 H 1.0079	2 He 4.0026	3 Li 6.941	4 Be 9.0122	5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180	11 Na 22.990	12 Mg 24.305	13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.066	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948	19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.88	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.847	27 Co 58.933	28 Ni 58.69	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80	37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 105.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29	55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 *La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.97	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.21	76 Os 190.2	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)	87 Fr (223)	88 Ra 226.03	89 **Ac 227.03	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)
												*Lanthanides																																																																																										
												**Actinides																																																																																										



1. uzdevums. Pirofosfāta hidrolīze. (10 punkti)

Apskatīsim pirofosfātjonu ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) enzimātiskas hidrolīzes reakcijas. Var uzskatīt, ka pirofosfātjonu koncentrācija ir daudz mazāka nekā Mihaelisa konstante, tādējādi formāli var pieņemt, ka reakcija ir pirmās pakāpes.

Ja $\text{pH} = 7$ (25°C temperatūrā), tad šķietamā pirmās pakāpes reakcijas ātruma konstante ir $k_7^* = 0,0010\text{s}^{-1}$. Hidrolīzes procesa mehānisms ir



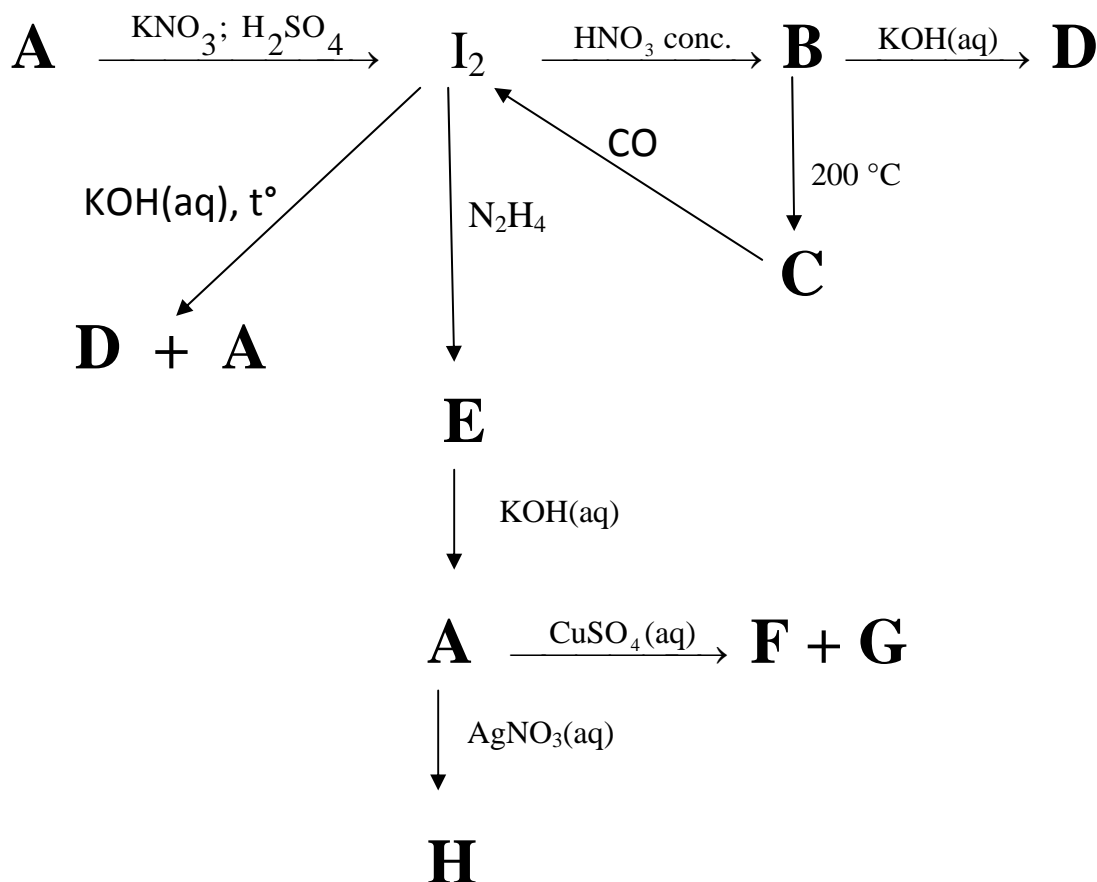
kur atbilstošās 1. un 2. stadijas disociācijas konstantes ir attiecīgi $\text{p}K_1 = 6,12$ un $\text{p}K_2 = 8,95$ un k ir patiesā reakcijas ātruma konstante, kura nav atkarīga no pH (3. stadija). Var pieņemt, ka disociācija notiek daudz ātrāk nekā hidrolīze.

- Uzrakstīt matemātiskās izteiksmes skābes disociācijas konstantēm K_1 un K_2 un iegūt vienādojumu pirofosfātjonu kopējās koncentrācijas aprēķināšanai!
- Aprēķināt patiesās ātruma konstantes k vērtību!
- Aprēķināt šķietamo ātruma konstanšu k_6^* and k_8^* vērtības attiecīgi pie $\text{pH} = 6$ un $\text{pH} = 8$!

2. uzdevums. Jods un polijodīdi (12 punkti)

Jodu 1811. gadā atklāja franču ķīmiķis Kurtioss kālija nitrāta, ko piegādāja Napoleona armijai, ražošanas procesā. Mazgājot jūraszāļu pelnus ar sērskābi, viņš pamanīja violetu tvaiku izdalīšanos, kas kondensējās uz viņa vara laboratorijas iekārtām un izraisīja to koroziju. Zemāk redzama diagramma, kas attēlo dažas joda ķīmiskās īpašības. Šajā diagrammā visas atzīmētās vielas no **A** līdz **H** satur jodu. Dažos gadījumos var rasties vairāki reakcijas produkti.

- Identificējiet vielas no **A** līdz **H** un uzrakstiet novienādotus atbilstošo ķīmisko reakciju vienādojumus!



Viena no joda raksturīgajām īpašībām ir spēja veidot tā saucamos polijodīdjonus. Viens no vienkāršākajiem polijodīdioniem ietilpst joda tinktūrā. Šī tinktūra tiek pagatavota, šķīdinot jodu I₂ kālija jodīda šķīdumā. Šajā maisījumā rodas trijodīdioni I₃⁻. Līdz mūsdienām ir zināmi anjoni no I₂⁻ līdz I₂₉³⁻.

- b) Uzrakstiet I₃⁻ jona Luisa struktūrformulu! Neaizmirstiet parādīt nedalītos elektronu pārus! Attēlojiet joda atomu telpisko izkārtojumu šajā jonā!
- c) Uzzīmējiet iespējamās I₅⁻ jona ģeometriskās struktūras! Šajā gadījumā jūs drīkstat nedalītos elektronu pārus neattēlot.

Polijodīdi nav īpaši stabili savienojumi, taču sevišķi simetriski lieli katjoni var tikt izmantoti termiski stabila polijodīdu iegūšanai. Laboratorijā tika pētīts polijodīds R₄NI_{2x+1} (x= 1,2,3, 4 ...) ar

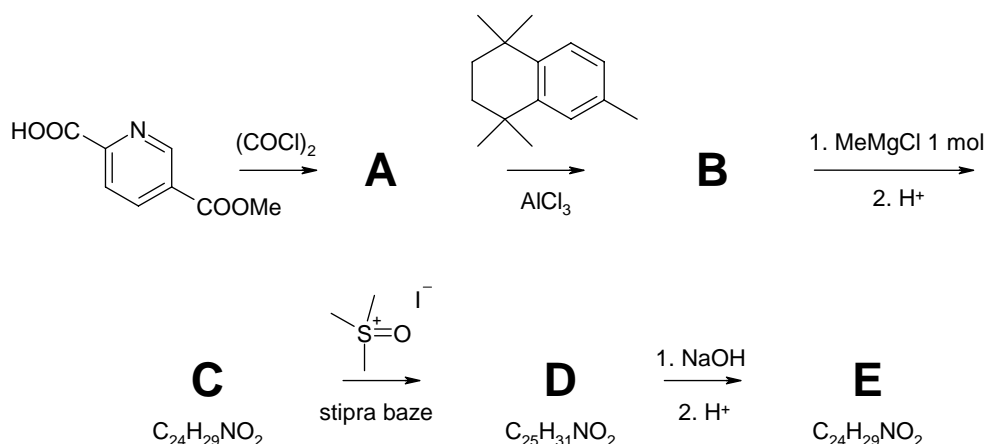


lielu katjonu, kur R ir alkilradikālis. Lai notitrētu 0,219 g R_4Ni_{2x+1} tika izlietoti 10,23 mL 0,112 mol/L $Na_2S_2O_3$ šķīduma. Titrēšanas laikā $S_2O_3^{2-}$ joni tiek pārvērsti par $S_4O_6^{2-}$ joniem.

d) Nosakiet R_4Ni_{2x+1} molekulformulu! Uzskatāmi parādiet savu risināšanas gaitu!

3. uzdevums. Mazo ciklu cīņa ar diabētu (10 punkti)

Norādītajā sintētiskajā shēmā ir aprakstīta rūpnieciska iegūšanas metode jaundai zāļu klasei, kas tiek lietota 2. tipa diabēta ārstēšanai. Sintēze ir īsa, ērta un, pats galvenais, starpproduktu izdalīšana un attīrīšana ir ļoti vienkārša. Šīs priekšrocības ļauj izmantot šo metodi pamatvielas vairāku kilogramu iegūšanai, kas ir nepieciešami klīniskiem pētījumiem.



1. Piedāvāriet struktūras vielām **A**, **B**, **C**, **D**, un **E**!
2. Piedāvāriet reakcijas mehānismu vielas **D** iegūšanai no **C**! Ņemiet vērā, ka šī reakcija noris trijās stadijās – aktīvā reaģenta veidošanās stiprai bāzei reaģējot ar sēru saturošo savienojumu; šī reaģenta pievienošanās pie **C** un beidzot blakus produkta atšķelšana, veidojot **D**.



4. uzdevums. Lietderīga un nelietderīga slāpekļa savienojumu izmantošana(10 punkti)

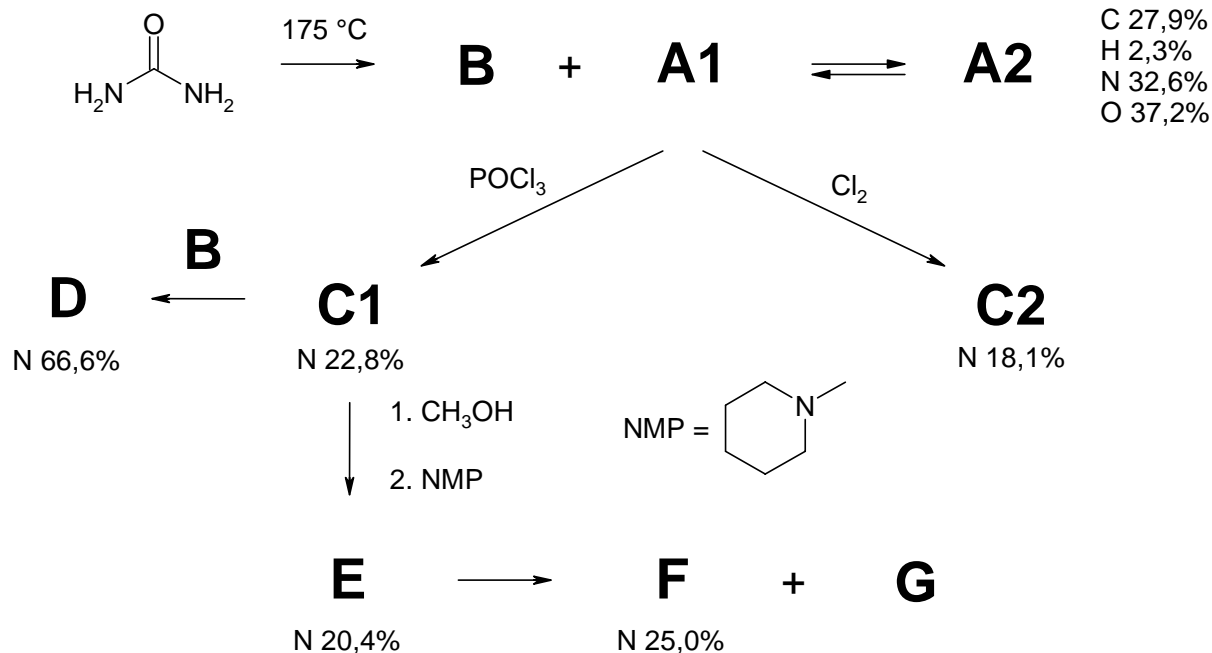
Karsējot urīnvielu 175 °C veidojas ļoti simetrisks, skābs ($pK_{a1} = 7$) savienojums **A** (sastāvs: C 27,9%, H 2,3%, N 32,6%, O 37,2%) un bezkrāsaina gāze **B**. Šķīdumā viela **A** eksistē kā izomēru **A1** un **A2** maisījums, kur aromātiskais izomērs **A1** ir pārākumā.

A var pārvērst par diviem dažādiem hlorīdiem **C1** (N 22,8%) un **C2** (N 18,1%). **C1** ir labi piemērots vairākkārtīgai funkcionalizēšanai ar nukleofiliem, tas tiek plaši izmantots pesticīdu un fluorescento krāsvielu ražošanā. Savukārt viela **C2** tiek izmantota ūdens dezinficēšanai un arī kā balinošs reaģents.

Kaut arī tas nav komerciāli izdevīgi, teorētiski vielu **D** var iegūt no **C1** un gāzes **B**. Vielas **D** sastāvā ir ļoti augsts slāpekļa saturs (66,6%). Vielas **D** pievienošana piena produktiem, lai mākslīgi paaugstinātu proteīnu saturu, izraisīja plašu skandālu Ķīnā 2008. gadā.

C1 tiek plaši pielietots arī organiskajā sintēzē. Plašs reaģentu klāsts, kas ir atvasināts no **C1**, ļauj vienā sintētiskajā soli pārvērst karbonskābi par amīdu, esteru un pat par spirtu. Savienojumu **C1** apstrādājot ar metanolu un tad ar N-metilpiperidīnu (NMP), rodas kondensācijas reaģents **E** (N 20,4%) hlorīda sāls veidā.

Kondensācijas reaģentu **E** pārsvarā izmanto dažādu amīdu sintēzē. Lai gan **E** ir lēts un ērti izmantojams, kas ļauj veikt sintēzes pat ar vairāku kilogramu daudzumiem, tam ir viens nopietns trūkums. Reakcijas šķīdinātāja izvēle ir ierobežota, un parasti izmanto tetrahidrofurānu. Citos šķīdinātājos, piem. hloroformā vai acetonitrilā, notiek savienojuma **E** sadalīšanās par neitrālu savienojumu **F** (N 25,0%) un gāzi **G**.



1. Piedāvāriet struktūras vielām **A1**, **A2**, **B**, **C1**, **C2**, **D**, **E**, **F** un **G**!
2. Piedāvāriet vienkāršu risinājumu lai novērstu kondensācijas reaģenta **E** sadalīšanos!
3. Uzrakstiet reakcijas mehānismu karbonskābes RCOOH pārveršanai par amīdu RCONHR', izmantojot kondensējošo reaģentu **E**!

5. uzdevums Kinētika un līdzsvars (8 punkti)

Standartapstākļos reakcijas $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ ātruma konstante ir $0,0375 \text{ s}^{-1}$, bet normālos apstākļos tā ir $0,0021 \text{ s}^{-1}$. Standartapstākļos $\Delta_r H^0 = 4730 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S^0 = -33,5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Pieņemiet, ka $\Delta_r H^0$ un $\Delta_r S^0$ normālos apstākļos ir tieši tādas pašas vērtības.

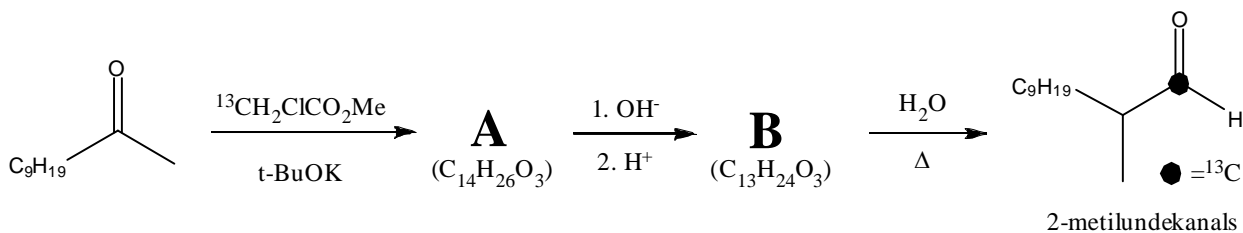
- a) Aprēķiniet reakcijas līdzsvara konstantes $0\text{ }^\circ\text{C}$ un $25\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā!
- b) Aprēķiniet pretējās reakcijas aktivācijas enerģiju!



6. uzdevums. Chanel №5 (10 punkti)

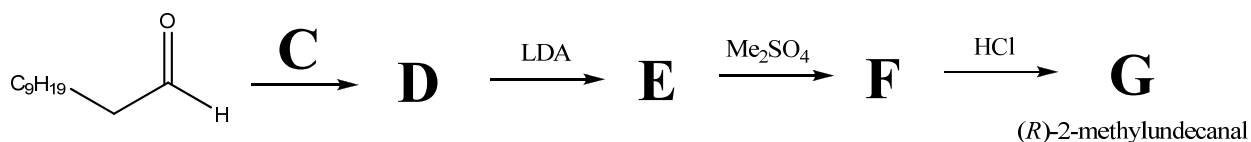
Leģendāras smaržas *Chanel No. 5* tika izveidotas 1921. gadā un joprojām saglabā popularitāti. Tās bija Merilinas Monro iecienītākās smaržas. Pēc vienas no leģendām, īpatnējais aromāts tika iegūts, maisījumam nejauši pievienojot par daudz 2-metilundekānāla.

2-Metilundekānāls, kā arī smaržu lielākā daļa citu komponentu, ir sintētisks savienojums. Sintētiskā shēma ir aprakstīta zemāk, ¹³C oglekļa izotops tika ieviests, lai atvieglotu reakcijas mehānisma izpēti.



- Piedāvāriet struktūras vielām **A** un **B**!
- Uzrakstiet mehānismus pirmai un trešai reakcijām!

Tika arī piedāvāta (*R*)-2-metilundekānāla **G** stereoselektīva sintēze, lai noskaidrotu, kuram no izomēriem piemīt raksturīgs aromāts. Asimetriskais centrs tika ievadīts ar hirālā 2-(metoksimetil)-pirolidīn-1-amīna **C** palīdzību.



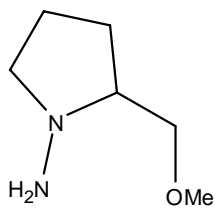
- Uzrakstiet (*R*)-2-metilundekānāla **G** struktūru!



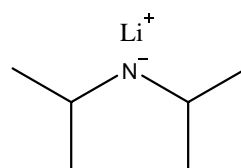
d) Kurš no 2-(metoksimetil)-pirolidīn-1-amīna **C** enantiomēriem tika izmantots sintēzē?
Kāpēc?

e) Piedāvāriet struktūras vielām **D – F**!

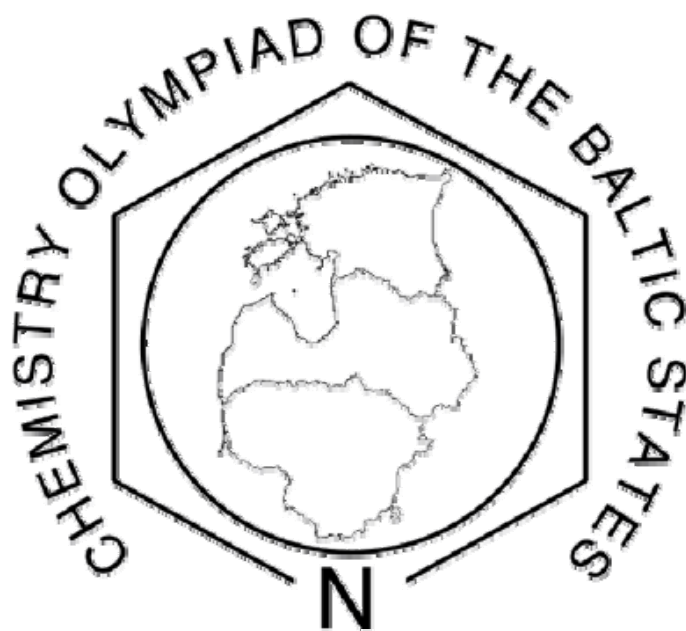
Iegūstot abus izomērus, izrādījās, ka abiem piemīt ļoti līdzīga smarža.



2-(metoksimetil)-pirolidīn-1-amīns



LDA



17^{ая} Балтийская Химическая Олимпиада

Рига, Латвия, 2009

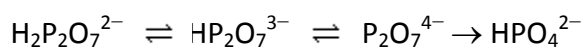
Теоретический тур

Комплект задач



Задача 1. Гидролиз пирофосфата (10)

Рассмотрим процесс гидролиза пирофосфата ($P_2O_7^{4-}$) под действием энзима пирофосфатазы. Поскольку концентрация пирофосфата значительно меньше константы Михаэля, реакция рН = 7 и 25 °С имеет первый порядок с кажущейся константой $k_7^* = 0,0010\text{с}^{-1}$. Механизм гидролиза следующий:



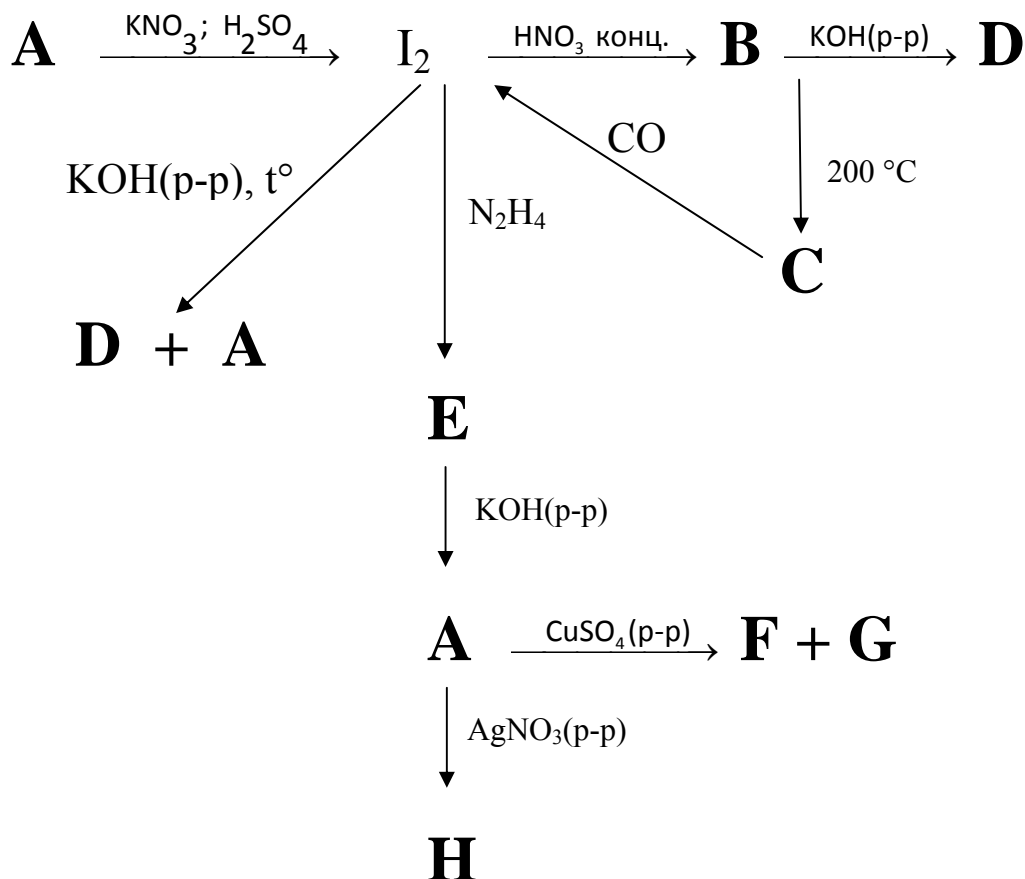
где $pK_1 = 6,12$ и $pK_2 = 8,95$ соответствуют константам равновесия (стадии 1 и 2) и k – действительная константа реакции, не зависящая от рН (стадия 3). Предположим, что диссоциация кислоты происходит значительно быстрее гидролиза.

- Напишите выражения для констант равновесия K_1 и K_2 и выразите суммарную концентрацию ионов пирофосфат.
- Рассчитайте действительную константу скорости гидролиза k .
- Рассчитайте значения кажущихся констант скорости гидролиза при рН = 6 и рН = 8: k_6^* ja k_8^* .

Задача 2. Иод и полииодиды (12)

Иод был открыт в 1811 году французским химиком Куртуа во время получения нитрата калия, который поставлялся армии Наполеона. Куртуа заметил, что медное оборудование подвергается коррозии под действием фиолетовых паров, образующихся при обработке золы морских водорослей серной кислотой. Ниже представлена диаграмма, отображающая некоторые аспекты химии иода. Все зашифрованные вещества от **A** до **H** содержат иод. В некоторых случаях количество продуктов реакции больше, чем указано на диаграмме.

- Определите вещества от **A** до **H** и напишите уравнения химических реакций:



Одна из удивительных особенностей иода – способность образовывать т.н. полииодид-ионы. Простейший представитель этого класса – трииодид анион I_3^- – содержится в настойке иода, приготовленной при растворении I_2 в растворе KI . На сегодняшний день известны анионы от I_2^- до I_{29}^{3-} .

- b) Изобразите структуру Льюиса иона I_3^- . Не забудьте обозначить свободные пары электронов. Покажите геометрию расположения атомов в этом ионе.
- c) Изобразите возможные геометрические структуры иона I_5^- . В этом вопросе вы можете не обозначать свободные пары электронов.

Полииодиды не очень стабильны. При использовании крупных катионов с высокой симметрией, могут быть получены термически стабильные полииодиды. В лаборатории

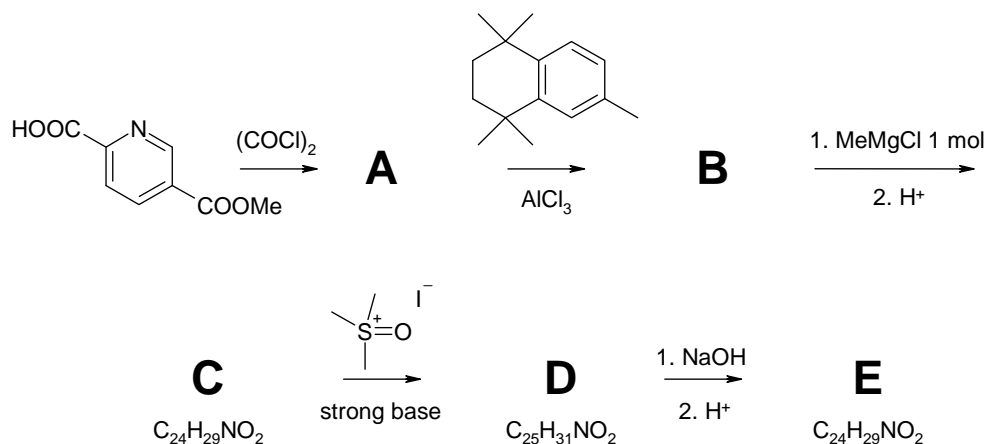


исследовали полииодиды R_4Ni_{2x+1} , содержащие крупный катион. Радикал R – алкил. На титрование 0,219 г R_4Ni_{2x+1} потребовалось 10,23 мл 0,112 М раствора $Na_2S_2O_3$. В реакции $S_2O_3^{2-}$ превращается в $S_4O_6^{2-}$.

d) Определите молекулярную формулу R_4Ni_{2x+1} . Приведите ваши вычисления.

Задача 3. Малые циклы в борьбе с диабетом (10)

На схеме ниже представлен индустриальный синтез нового класса лекарств для лечения диабета второго типа. Синтез на удивление элегантен, в особенности простотой очистки продукта; он используется для получения конечного продукта в килограммовых количествах для клинических испытаний.



- a) Нарисуйте структуры соединений **A**, **B**, **C**, **D** и **E**.
- b) Предложите механизм образования **D** из **C**. Рассматривайте данную реакцию, как процесс протекающий в три этапа: образование активного реагента из соединения серы и сильного основания, присоединение к **C** и отщепление побочного продукта с образованием **D**.



Задача 4. Удивительная химия производных мочевины (10)

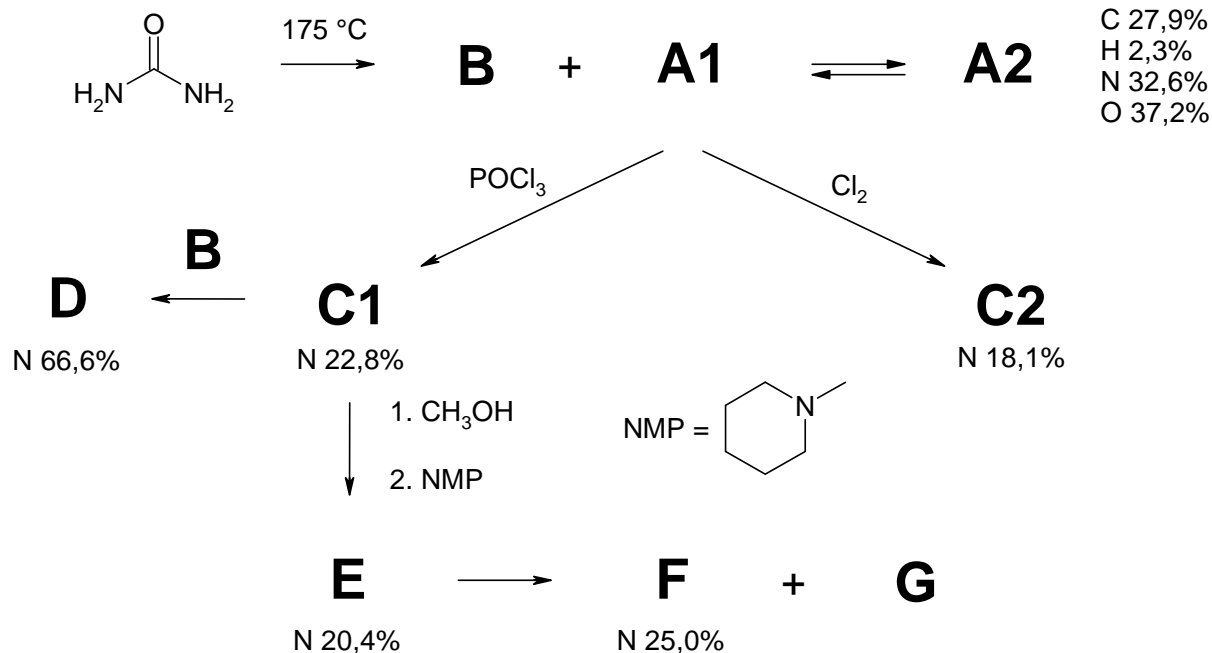
Термическое разложение мочевины при 175 °С приводит к образованию высокосимметричного кислотного ($pK_{a1} = 7$) соединения **A1** (состав: С 27,9%; Н 2,3%; N 32,6%; О 37,2%) и безцветного газа **B**. Соединение **A** в растворе присутствует в виде смеси изомеров **A1** и **A2**, из которых ароматический изомер **A1** превалирует.

Соединение **A** может быть превращено в два различных хлорида: **C1** (N 22,8%) и **C2** (N 18,1%). **C1** хорошо подходит для различных модификаций при помощи нуклеофилов и обычно используется в качестве прекурсора в производстве пестицидов и флуоресцентных красителей. **C2** широко используется как агент для дезинфекции и обесцвечивания воды.

В принципе из **C1** и газа **B** может быть получено соединение **D**, хотя оно и не является коммерчески выгодным. **D** содержит большое количество азота (66,6%). Использование **D** в продуктах питания для искусственного увеличения содержания протеинов легло в основу скандала 2008 года в Китае.

C1 широко используется в органическом синтезе. Большое количество реагентов, основывающихся на **C1**, позволяют в один этап превращать карбоксильные кислоты в амиды, эфиры и даже спирты. Последовательная обработка **C1** метанолом и затем N-метилпиперидином (NMP) приводит к образованию связывающего агента **E** (N 20,4%) в форме соли хлорида.

Связывающий агент **E** используется в первую очередь в синтезе различных амидов. Хотя **E** дешёвый и прост в использовании, что позволяет проводить синтезы в килограммовых масштабах, он обладает существенным недостатком – выбор растворителя ограничен тетрагидрофураном. В других растворителях, таких как хлороформ или ацетонитрил, **E** быстро разлагается с образованием нейтрального соединения **F** (N 25,0%) и газа **G**.



1. Приведите структуры соединений **A1**, **A2**, **B**, **C1**, **C2**, **D**, **E**, **F** и **G**.
2. Предложите простой способ избежать разложения активирующего агента **E**.
3. Нарисуйте механизм преобразования карбоксильной кислоты RCOOH в амид RCONHR' с использованием активирующего агента **E**.

Задача 5. Кинетика и равновесие

(8)

Константа скорости реакции $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$ в стандартных условиях равна $0,0375\text{ c}^{-1}$, а в нормальных — $0,0021\text{ c}^{-1}$. В стандартных условиях $\Delta_r H^0 = 4730\text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\Delta_r S^0 = -33,5\text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Предположим, что $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$ в нормальных условиях имеют те же значения.

- а) Рассчитайте значения констант равновесия при $0\text{ }^\circ\text{C}$ и $25\text{ }^\circ\text{C}$ для данной реакции.
- б) Рассчитайте энергию активации обратной реакций.

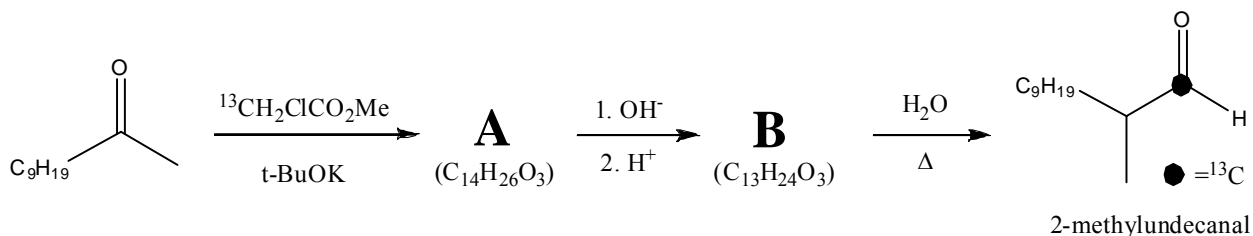
Задача 6. Chanel №5

(10)

Легендарный аромат *Chanel N°5* был создан в 1921 году и до сих пор остается одним из самых популярных продуктов парфюмерии. Это были любимые духи Мэрилин Монро. Она говорила, что засыпала, плеснув несколько капель *Chanel N°5*. Одна из легенд гласит, что этот запах был получен случайно лаборантом добавившим слишком много 2-метилундеканала к смеси.



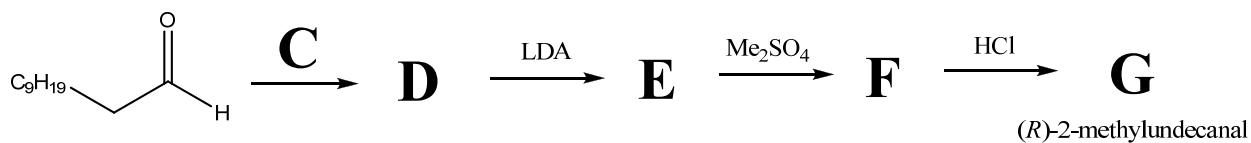
Как и большинство компонентов парфюма, 2-метилундеканаль – это искусственное вещество, способ синтеза которого представлен ниже. Изотоп углерода ^{13}C используется для упрощения выяснения механизма реакции.



a) Напишите структуры соединений **A** и **B**.

b) Напишите механизм первой и третьей реакций.

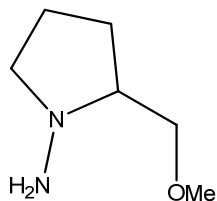
Для выяснения, какой из энантиомеров обладаем необходимым ароматом парфюма, был предложен стереоселективный синтез (*R*)-2-метилундеканала **G**. Асимметричный центр был введён с использованием хирального 2-(метоксиметил)-пирролидин-1-амина **C**.



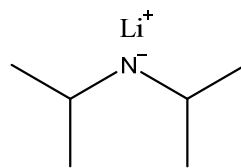


- c) Нарисуйте структуру (R)-2-метилундеканала **G**.
- d) Какой энантиомер 2-(метоксиметил)-пирролидин-1-амина **C** используется в синтезе? Почему?
- e) Нарисуйте структуры соединений **D–F**.

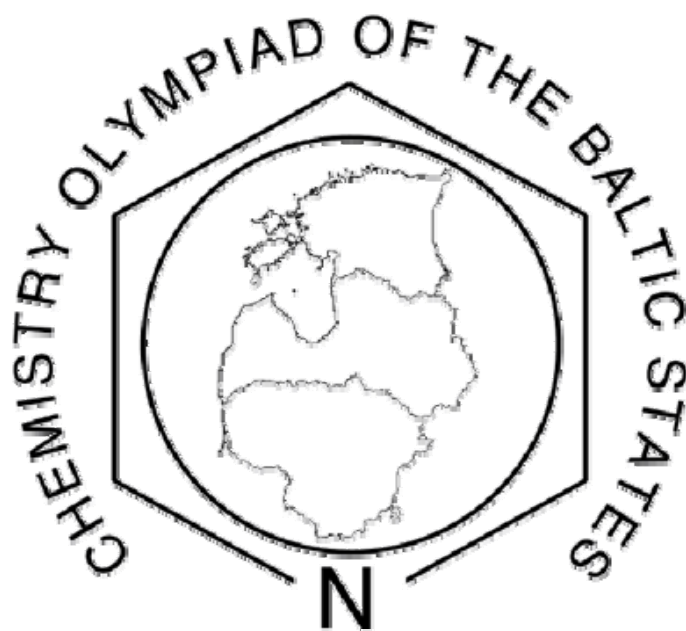
По завершении синтеза было обнаружено, что оба изомера обладают очень похожими ароматами.



2-(methoxymethyl)pyrrolidin-1-amine



LDA



17th Chemistry Olympiad of the Baltic States

Riga, Latvia, 2009

Theoretical examination

Answer sheet



BChO¹⁷, Riga, Latvia, 2009

Theoretical examination
Answer sheet

Problem 1. Hydrolysis of pyrophosphate (10 pts).

Name, surname _____

Code _____

2 of 9



Problem 2. Iodine and polyiodides (12 pts).

a) Formulae

A

B

C

D

E

F

G

H

Equations

b) I₃⁻ Lewis structure



BChO¹⁷, Riga, Latvia, 2009

Theoretical examination
Answer sheet

c) I_5^- geometry

d) Calculations

Formula

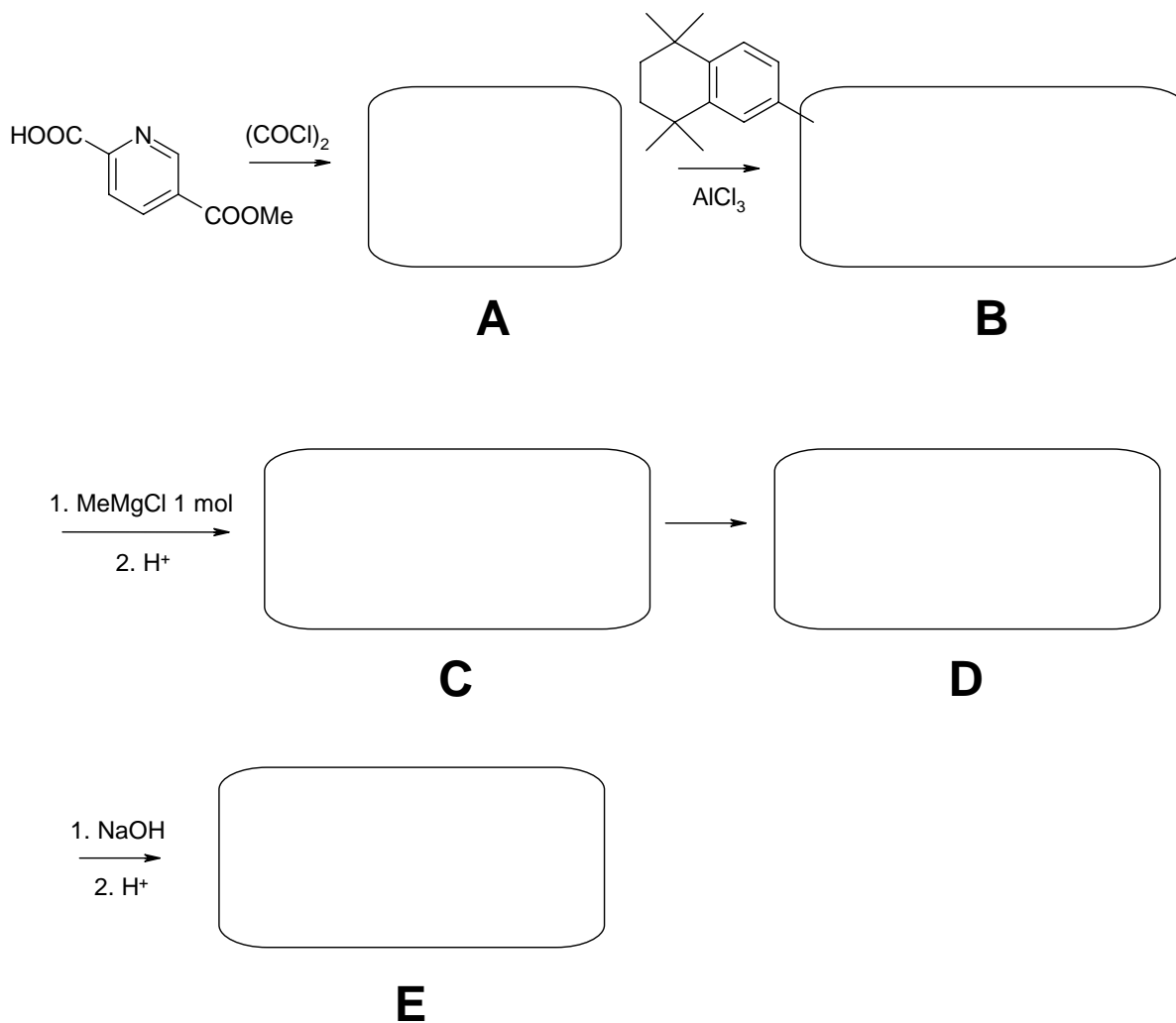
Name, surname _____

Code _____

4 of 9

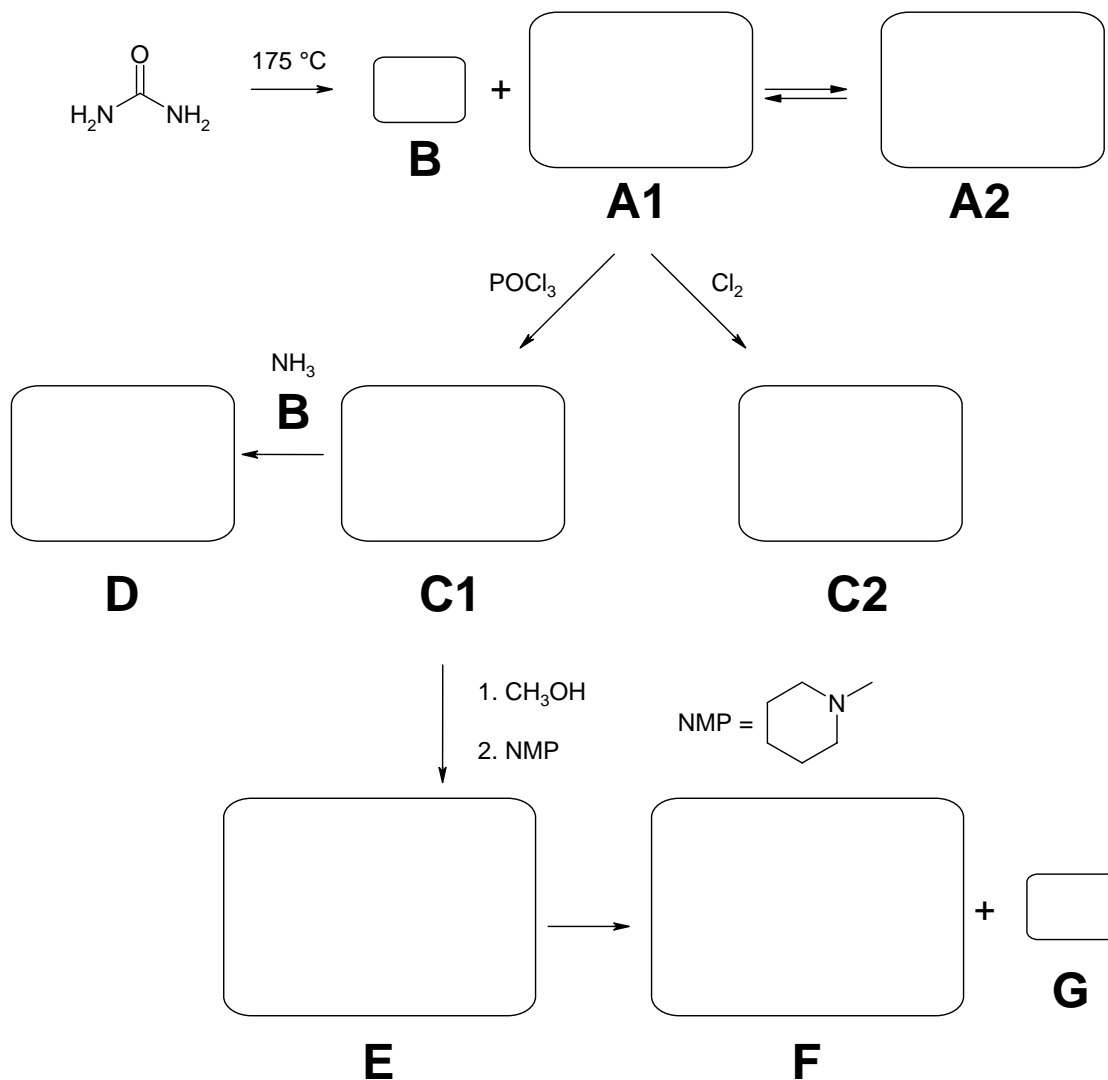
Problem 3. Small rings fighting diabetes (10 pts).

1.



2. Do not draw full **C** and **D** structures, only essential parts!

Problem 4. Uses and misuses of nitrogen compounds (10 pts).



2. keep your answer to one short sentence

3.



BChO¹⁷, Riga, Latvia, 2009

Theoretical examination
Answer sheet

Problem 5. Kinetics and equilibrium (8 pts).

Name, surname _____

Code _____

7 of 9



BChO¹⁷, Riga, Latvia, 2009

Theoretical examination
Answer sheet

Problem 6. Chanel №5 (10 pts).

a)

A

B

b) Mechanisms



BChO¹⁷, Riga, Latvia, 2009

Theoretical examination
Answer sheet

c) (R)-methylundecanal structure

d) Answer in short manner

e)

D

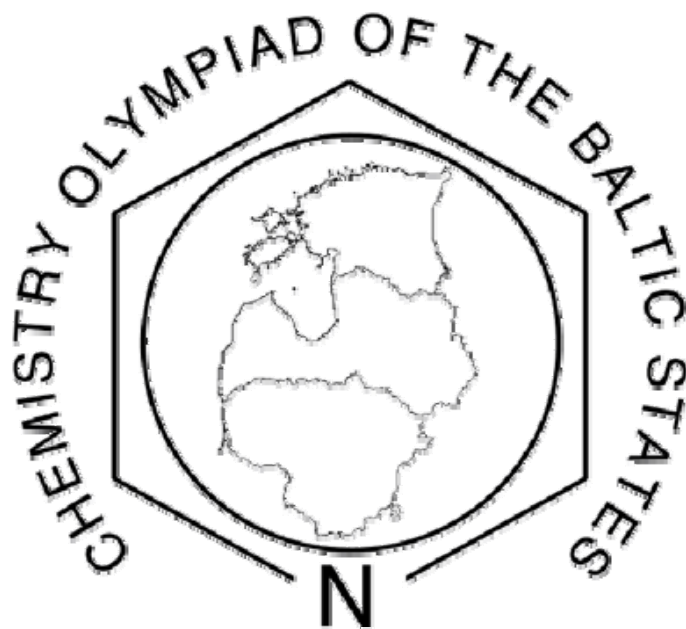
E

F

Name, surname _____

Code _____

9 of 9



17th Chemistry Olympiad of the Baltic States

Riga, Latvia, 2009

Theoretical examination

Answers



Periodic Table of Elements

Atomic weights based on ¹²C = 12
(Numbers) = most stable isotope

s block		d block Transition Metals										f block										p block								VIII																																																																																																																																																																																																																																																																													
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300
												*Lanthanides																																																																																																																																																																																																																																																																																															
												**Actinides																																																																																																																																																																																																																																																																																															



Problem 1. Hydrolysis of pyrophosphate (10 pts).

$$\text{a) } K_1 = \frac{[\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}][\text{H}^+]}{[\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}]}$$

$$c = [\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}] + [\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}] + [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$$

$$\text{b) } c = \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2}\right) [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$$

$$\alpha = \frac{[\text{P}_2\text{O}_7^{2-}]}{c} = \frac{K_1 K_2}{K_1 K_2 + K_1 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2}$$

$$\alpha = \frac{10^{-6,12} \cdot 10^{-8,95}}{10^{-6,12} \cdot 10^{-8,95} + 10^{-6,12} \cdot 10^{-7} + (10^{-7})^2} = 0,00979$$

$$k = \frac{k_7^*}{\alpha_7} = \frac{0,0010 \text{ s}^{-1}}{0,00979} = 0,102 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{c) } \alpha_6 = \frac{10^{-6,12} \cdot 10^{-8,95}}{10^{-6,12} \cdot 10^{-8,95} + 10^{-6,12} \cdot 10^{-6} + (10^{-6})^2} = 0,000484$$

$$\alpha_8 = \frac{10^{-6,12} \cdot 10^{-8,95}}{10^{-6,12} \cdot 10^{-8,95} + 10^{-6,12} \cdot 10^{-8} + (10^{-8})^2} = 0,0997$$

$$k_6^* = \alpha_6 k = 0,000484 \cdot 0,102 \text{ s}^{-1} = 4,93 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k_8^* = \alpha_8 k = 0,0997 \cdot 0,102 \text{ s}^{-1} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$



Problem 2. Iodine and polyiodides (12 pts).

a)

A – KI

B – HIO₃

C – I₂O₅

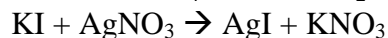
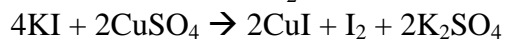
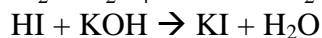
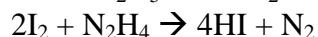
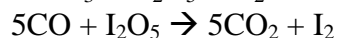
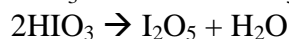
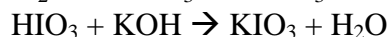
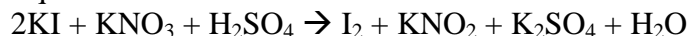
D – KIO₃

E – HI

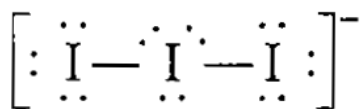
F + **G** – CuI + I₂

H – AgI

Equations:

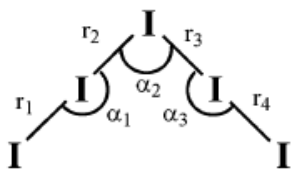


b)



Linear I— I — I

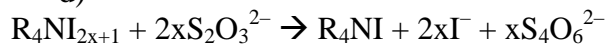
c) Possible geometries:



V-shaped and L-shaped:

Linear pentaiodides also are possible.

d)





$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0.01023 \text{ L} \times 0.112 \text{ mol/L} = 0.001146 \text{ mol}$$

if $x=1$ $n(\text{R}_4\text{NI}_{2x+1}) = 0.001146/2 = 0.0005729 \text{ mol}$; $M = 0.219 \text{ g}/0.0005729 \text{ mol} = 382.3 \text{ g/mol}$
M too small for R_4NI_3 . Only I_3 gives 381 g/mol.

if $x=2$ $n(\text{R}_4\text{NI}_{2x+1}) = 0.001146/4 = 0.0002864 \text{ mol}$; $M = 0.219 \text{ g}/0.0002864 \text{ mol} = 764.5 \text{ g/mol}$

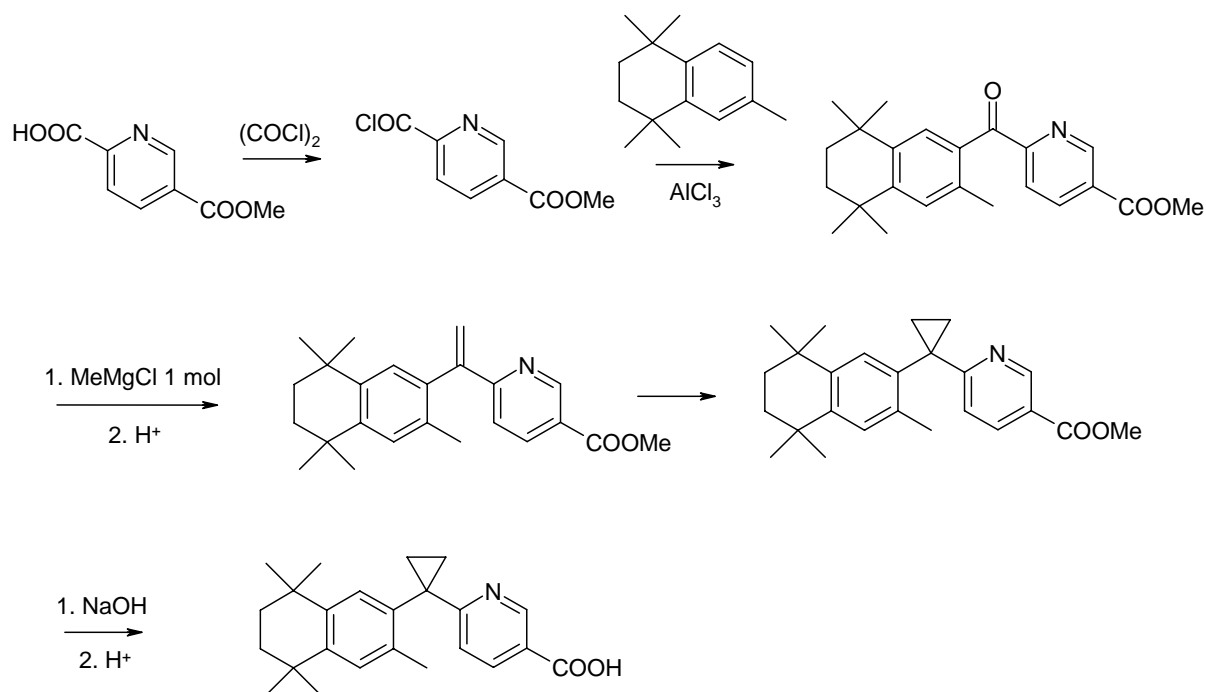
(in general $M = 382.3x$)

$$\text{R}_4\text{NI}_5 \quad M = (14n+1) \cdot 4 + 14 + 127 \cdot 5 = 764.5 \quad n=2$$

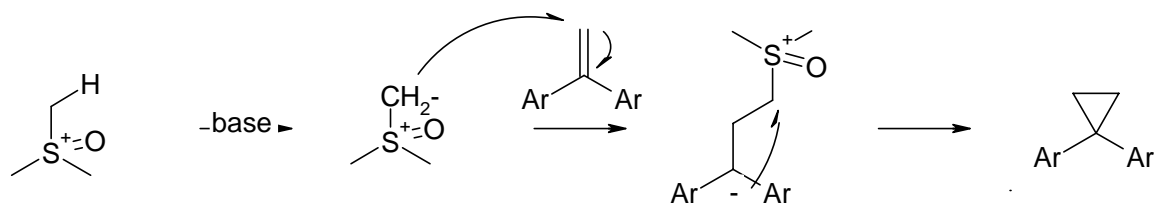
Molecular formula $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}_5$.

Higher values of x doesn't fit any plausible R.

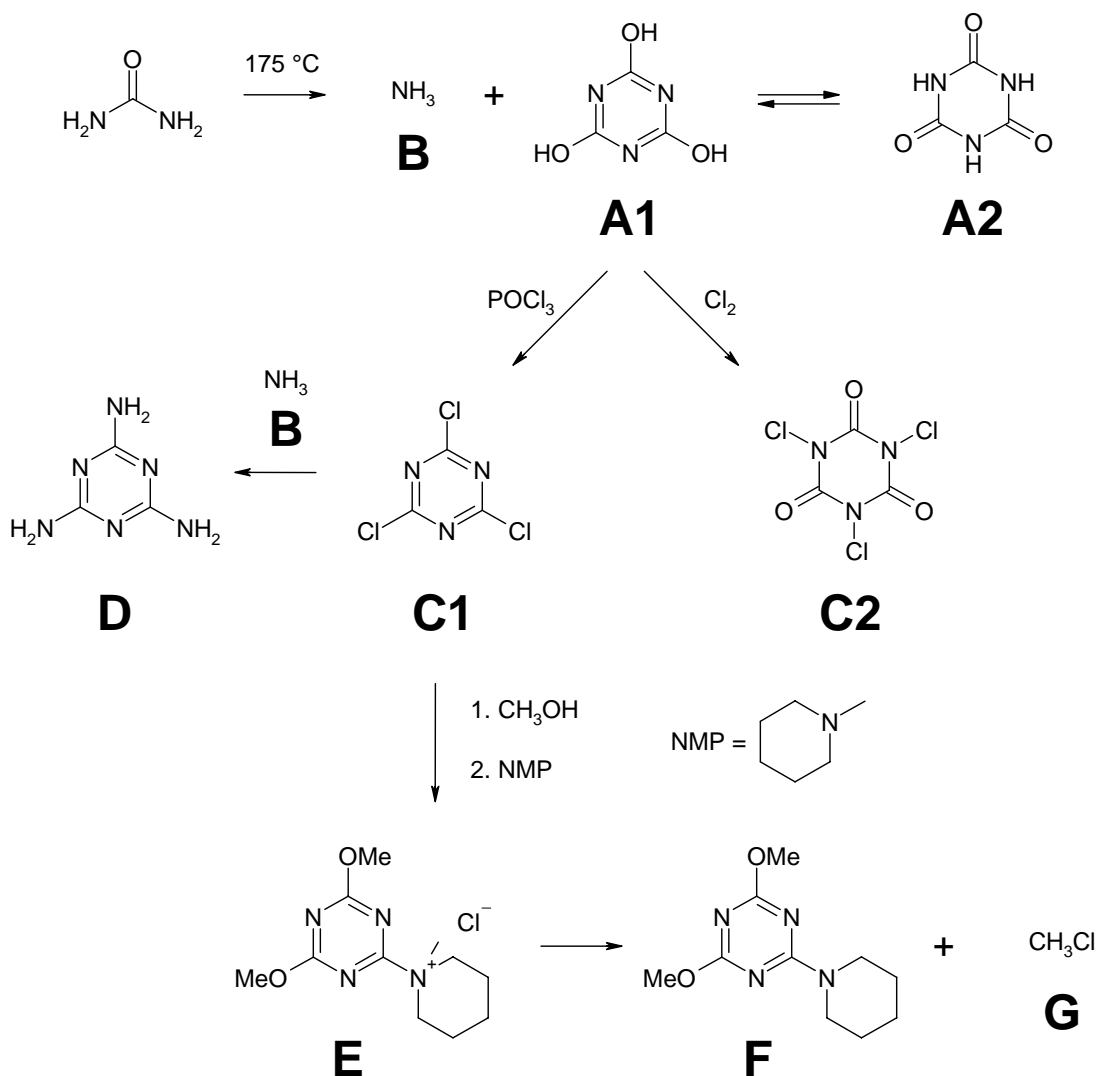
Problem 3. Small rings fighting diabetes (10 pts).



2.



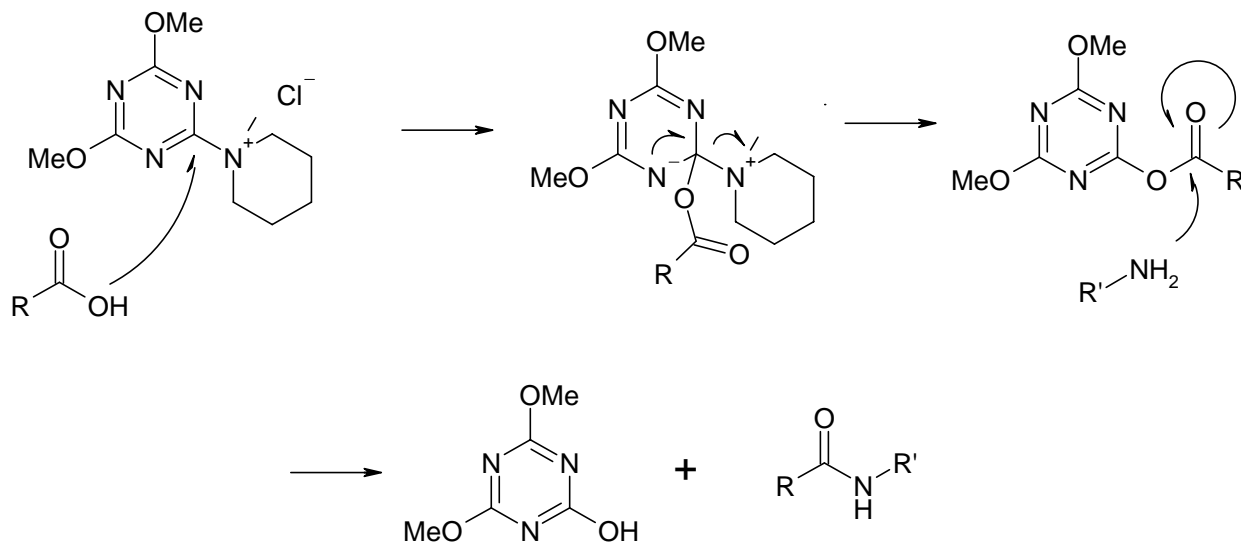
Problem 4. Uses and misuses of nitrogen compounds (10 pts).





2. Replace chloride with a nonnucleophilic anion (BF₄⁻, PF₆⁻)

3.



Problem 5. Kinetics and equilibrium (8 pts).

$$\text{a) } K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}\right) = 0.00264$$

$$K^{298} = \exp\left(-\frac{4730}{8.314 \cdot 298} - \frac{33.5}{8.314}\right) = 0.00264$$

$$K^{273} = \exp\left(-\frac{4730}{8.314 \cdot 273} - \frac{33.5}{8.314}\right) = 0.00221$$

$$\text{b) } k_2^{298} = \frac{0.0375 \text{ s}^{-1}}{0.00264} = 14,2 \text{ s}^{-1}$$

$$k_2^{273} = \frac{0.0021 \text{ s}^{-1}}{0.00221} = 0,95 \text{ s}^{-1}$$

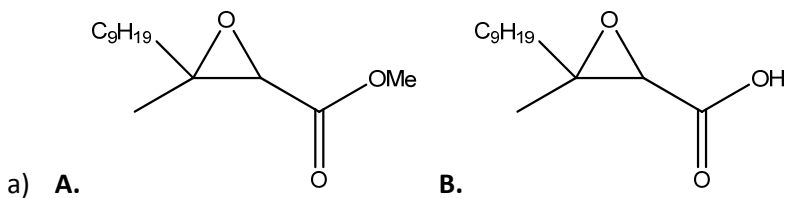
$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{\Delta E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Delta E_a = \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} R \ln \frac{k_1}{k_2}$$

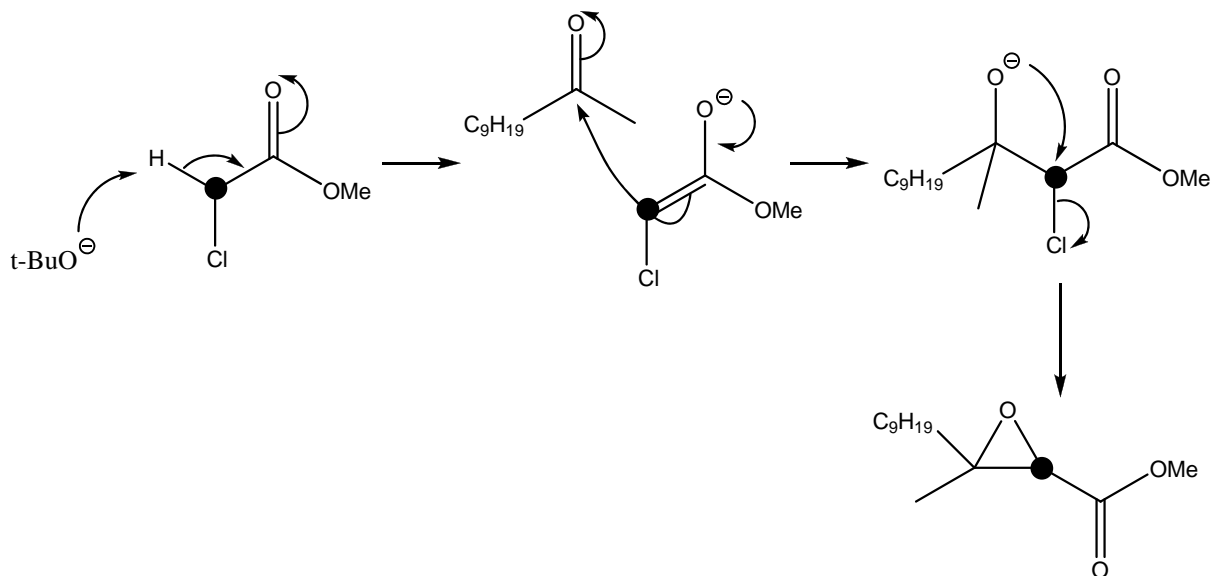
$$\Delta E_1 = \left(\frac{298 \cdot 273}{25} \right) \text{K} \cdot 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \ln \frac{0.0375}{0.0021} = 78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

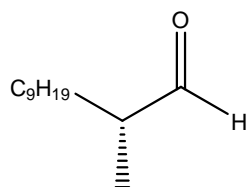
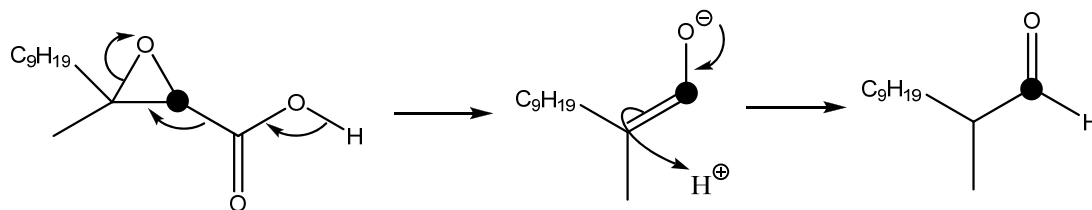
$$\Delta E_2 = \left(\frac{298 \cdot 273}{25} \right) \text{K} \cdot 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \ln \frac{14.2}{0.95} = 73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Problem 6. Chanel №5 (10 pts).



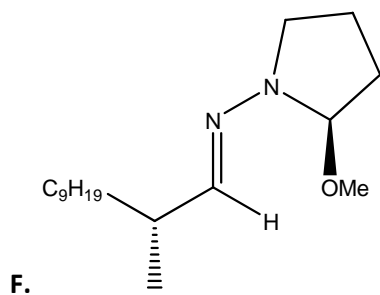
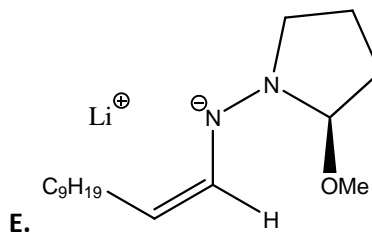
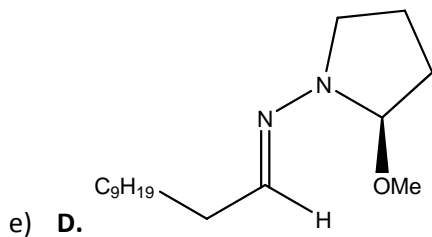
b)

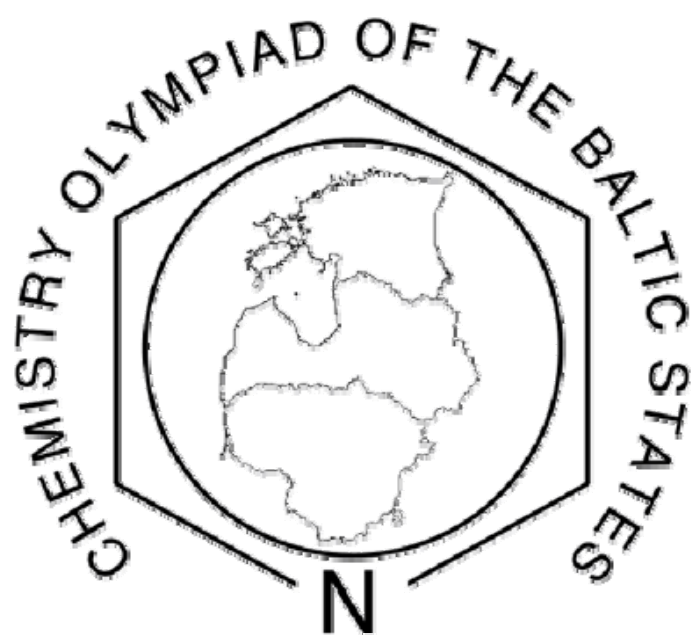




c) **C.** (R)-2-methylundecanal

d) (S) enantiomer is used. After imine **D** is formed, methoxy group sterically blocks methyl addition to the imine in enolic form from the Si face. Methyl adds to the imine's unhindered face and after hydrolysis (R)-methylundecanal is formed.





17. Baltijas valstu ķīmijas olimpiāde

Rīga, Latvija, 2009

Praktiskais darbs

levads

levadnorādījumi

- Visu laiku, kamēr esiet laboratorijā, jābūt aizsargbrillēm vai optiskajām brillēm, ja tādas nepieciešamas. Pipeti uzpildiet tikai ar baloniņu. Ēšana laboratorijā ir stingri aizliegta.
- Dalībniekiem jāievēro drošības noteikumi, jābūt savstarpēji pieklājīgiem un jātur kārtībā piederumi un darba vieta. Nekautrējieties jautāt laboratorijas asistentam par drošības noteikumiem.
- Darbu var uzsākt tikai pēc sākuma signāla saņemšanas.
- Praktisko darbu veikšanai un rezultātu ierakstīšanai atbilžu lapās atvēlētas **5** stundas. 15 minūtes pirms darba beigām jūs tiksiet brīdināti. Darbs jābeidz tūlīt pēc “stop” komandas. Aizkavēšanās par 5 minūtēm, novedīs pie darba anulēšanas un dos 0 punktus par šo darbu.
- Ierakstiet savu uzvārdu un kodu (kas redzams darba vietā) atbilžu lapās norādītajās vietās.
- Visi rezultāti jāieraksta atbilžu lapu rāmīšos. Citur rakstītie rezultāti netiks vērtēti. Nerakstiet neko atbilžu lapu otrajā pusē. Ja jums nepieciešams papīrs aprēķiniem, vai jauna atbilžu lapa, prasiet to laboratorijas asistentam.
- Beidzot pirmo darbu, jānodod atbilžu lapa un tikai tad var sākt strādāt otro darbu.
- Neaizejiet no darba telpas pirms neesat saņēmuši atļauju.
- Jālieto tikai izsniegtie darba piederumi.
- Zīmīgo ciparu skaitam skaitliskajās atbildēs jāatbilst likumiem par eksperimenta kļūdu un novērtēšanu. Neprasme veikt aprēķinus pareizi dos soda punktus, pat ja jūsu darba tehnika būs nevainojama.

Izlietoto un izlijušo ķīmisko vielu un saplēsto trauku savākšana

- Organisko vielu filtrāti, mazgāšanas šķīdumi un jebkuri citi atlikumi ir jāielej vai jāizber atkritumu traukā vai pudelē.
- Atkritumiem un ķīmisko vielu atlikumiem lietojiet atbilstošos konteinerus.
- Saplīsušie stikla trauki un lauskas jāizmet atkritumu spainī.

1. Uzdevums

Nepiesātināta imīna selektīva reducēšana

Nātrija borhidrīds ir selektīvs reducētājs. Šajā darbā būs jāveic 3-nitroanilīna un kanēļaldehīda kondensācijas reakcija, azeotropi atdestilējot ūdeni un iegūstot nepiesātinātu imīnu **A**, kuru selektīvi jāreducē par **B**.

Piederumi:

Katrā darba vietā:
statīvs ar turētāju un skavu
elektriskā plītiņa
smilšu vanna
apaļkolba (50 cm ³)
Virca uzmava
termometrs
Lībiga dzesinātājs
alonžs
pulksteņstikls
piltuve
2 mērcilindri (25 cm ³)
2 stikla pipetes
alumīnija folija
papīrs svēršanai
koniskā kolba (25 cm ³)
2 Petri trauciņi
2 vārglāzes (50 cm ³ 80 cm ³)
mēģeņu statīvs
3 centrifūgu mēģenes
graduēta mēģene ar kanēļaldehīda šķīdumu
stikla lāpstīņa
stikla nūjiņa
kristalizators
filtrpapīrs
papīrs svēršanai
hromatogrāfijas plāksnīte
Katriem diviem skolēniem
svari
skalpelis
stikla lāpstīņa
vārķermeņi
stikla kapilāri
Kopējai lietošanai
Vakuumfiltrēšanas iekārtas
Bunzena kolba ar Bihnera piltuvi
Bunzena kolba ar Hirša piltuvi
Marķieris

Reaģenti:

Katrā darba vietā:	Drošības frāzes
Kanēļaldehīda šķīdums etanolā (graduētā mēģenē ar šlifa aizbāzni)	R36,R37,R38; S26,S36
95% etanols	R11,R20,R21,R22,R36 ;S7,S16
destilēts ūdens	
Katriem diviem skolēniem	
3-nitroanilīns	R23,R24,R25,R33,R52,R53; S28a,S36,S37,S45,S61
Nātrija borhidrīds	R18,R22,R31,R35; S9,S14,S36,S37,S39,S45
abs. etanols	R11,R20,R21,R22,R36, S7,S16
eluentis (heksāns/etilacetāts 1:1)	R11,R38,R48/20,R62,R65,R67,R51/53; S9,S16,S29,S33,S36,S37,S61,62

Drošības frāzes	Skaidrojums
R11	Highly flammable
R18	In use, may form flammable/explosive vapour-air mixture
R20	Harmful by inhalation
R21	Harmful in contact with skin
R22	Harmful if swallowed
R23	Toxic by inhalation
R24	Toxic in contact with skin
R25	Toxic if swallowed
R31	Contact with acids liberates toxic gas
R33	Danger of cumulative effects
R35	Causes severe burns
R36	Irritating to eyes
R37	Irritating to respiratory system
R38	Irritating to skin
R48	Danger of serious damage to health by prolonged exposure
R52	Harmful to aquatic organisms
R51	Toxic to aquatic organisms
R53	May cause long-term adverse effects in the aquatic environment
R62	Possible risk of impaired fertility
R67	Vapours may cause drowsiness and dizziness
S7	Keep container tightly closed
S9	Keep container in a well-ventilated place
S16	Keep away from sources of ignition
S26	In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice
S28a	After contact with skin, wash immediately with plenty of .water.
S29	Do not empty into drains
S36	Wear suitable protective clothing
S37	Wear suitable gloves.
S39	Wear eye/face protection
S45	In case of accident of if you feel unwell, seek medical advice immediately (show the label where possible).

S61	Avoid release to the environment. Refer to special instructions / Safety data sheets
62	: If swallowed, do not induce vomiting: seek medical advice immediately and show this container or label

Darba apraksts:

Statīvā piemērotā augstumā virs elektriskās plītiņas iestiprina 50 cm³ apaļkolbu. Lai ekonomētu laiku, plītiņu ar smilšu vannu novieto sāņus, ieslēdz sildīšanu, neizmainot režīmu. Uz pulksteņstikla nosver 0,69 g 3-nitroanilīna un caur piltuvīti pārnes 50 cm³ apaļkolbā. Ar mērcilindru nomēra un pievieno 10 cm³ absolūtā etanola. Apaļkolbā ievieto dažus vārķermeņus. Sastāda destilācijas iekārtu, Virca uznavā neievieto termometru un destilāta uztveršanai izmanto mērcilindru. Kolbas saturam ar stikla pipeti caur Virca uznavu pa pilienam pievieno visu kanēļaldehīda šķīdumu(0,73 g izšķīdināti 1,5 cm³ abs.etanolā),kas atrodas graduētajā mēģenē. Uzliek termometru, sāk sildīšanu, kolbu nosedz ar folliju. Destilācijas laikā koniskajā kolbā pagatavo nātrija borhidrīda šķīdumu, 0,20 g nātrija borhidrīda izšķīdinot 8 – 10 cm³ 95 % etanola.

Sildīšanu un destilēšanu pārtrauc, kad uzkrāti ~ 10 cm³ destilāta, ko izlej tam paredzētā traukā. Kolbu nedaudz paceļ, noņem alonžu, dzesinātāju un Virca uznavu, plītiņu noliek sāņus. Centrifūgas mēģenē pārnes mazu vielas paraugu plānslāņa hromatogrāfijai (PSH). Iegūto produktu izšķīdina ~10 cm³ 95% etanola. Ja nepieciešams, maisa ar stikla nūjiņu un nedaudz pasilda. Kolbas saturam, to nepārtraukti saskalojot, pakāpeniski ar pipeti pievieno nātrija borhidrīda šķīdumu. Uz kolbas uzliek dzesinātāju un karsē smilšu vannā ~ 20 minūtes. *Šajā laikā var aizpildīt atbilžu lapu.*

Vārglāzē ielej ~15 cm³ ūdens. Pārtrauc reakcijas maisījuma karsēšanu, ļauj tam nedaudz atdzist un ielej to vārglāzē ar ūdeni, atdzesējot ledus vannā. Produktu filtrē vakuumā ar Bihnera piltuvi. Paņem paraugu PSH un produktu pārkristalizē no 95% etanola.

Pārkristalizēto vielu filtrē vakuumā ar Hirša piltuvi. Sintēzes produktu ievieto Petri trauciņā, uz kura iepriekš ar marķieri uzraksta savu kodu.

Centrifūgas mēģenēs pārnestos vielu paraugus izšķīdina nelielā tilpumā 95% etanola un veic PSH.

Petri trauciņu ar sintezēto vielu, hromatogrammu un atbilžu lapas nodod laboratorijas asistentam.

Vāds,uzvārds:

Kods:

1. Uzdevums

1a	1b	1c	1d	1e	1.uzd
10	5	5	30	10	60

a) Kondensācijas reakcijas, kurā veidojas nepiesātināts imīns **A**, vienādojums un savienojumu IUPAC nosaukumi.

b) Imīna reducēšanas vienādojums, **B** IUPAC nosaukums.

c) Produkta teorētiskais iznākums (g).

Aprēķini:

Teorētiskais iznākums:

d) Produkta iznākums g,(nosaka organizatori):

e) Jāuzskicē iegūtā hromatogramma un jāparēķina savienojumu **A** un **B** hromatogrāfijas konstantes R_f :



2. Uzdevums

Kristālhidrāta analīze

Nātrija karbonāta dekahidrāts sausā gaisā zaudē kristalizācijas ūdeni, bet lielā mitrumā tas saista ūdeni no gaisa. Gan ūdens zaudēšana, gan piesaistīšana notiek pakāpeniski, tāpēc veidojas vairāku kristālhidrātu maisījums un vidējais ūdens molekulu skaits kristālhidrātā nav vesels skaitlis.

Titrimetriski jānosaka saņemtā nātrija karbonāta sastāvs, to titrējot ar iepriekš standartizētu sālsskābes šķīdumu.

Piederumi:

Katrā darba vietā:
statīvs ar turētāju un skavu
elektriskā plītiņa
25 mL birete
piltuvīte
50 mL vārglāze
termometrs
3 plakankolbas (250 mL)
20 mL Mora pipete
100 mL mērkolba
piltuve
aizbāznis
plastmasas pipete
strūklene ar destilētu ūdeni
stikla nūjiņa
filtrpapīrs
lupatiņa, karstās kolbas paņemšanai

Reaģenti:

Katrā darba vietā:	<i>Drošības frāzes</i>
0,05000 M Na ₂ B ₄ O ₇ šķīdums	
~ 0,1 M HCl	
metilsarkanais indikators	
Jauktais indikators (<i>metilsarkanis un bromkrezolzaļais</i>)	
sverglāzīte ar Na ₂ CO ₃ xH ₂ O paraugu	R36,S22,S26.

<i>Drošības frāzes</i>	<i>Skaidrojums</i>
R36	Irritating to eyes
S22	Do not breathe dust
S26	In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice

Darba apraksts:

Atbilžu lapā jāieraksta analizējamā nātrija karbonāta kristālhidrāta parauga numurs un jāpalūdz laboratorijas asistentam ierakstīt atbilstošā parauga masu.

Vispirms veic sālsskābes šķīduma standartizēšanu, titrējot to ar precīzas koncentrācijas (0,05000 M) nātrija tetraborāta standartšķīdumu.

Plakankolbā pārnes 20 mL nātrija tetraborāta standartšķīduma, pievieno 3-5 pilienus metilsarkanā indikatora un titrē ar sālsskābes šķīdumu līdz šķīdums kļūst sārts. Atbilžu lapā pieraksta patērēto skābes tilpumu. Titrēšanu atkārto vēl divas līdz trīs reizes.

Aprēķina sālsskābes koncentrāciju.

Sverglāzītē esošo nātrija karbonāta kristālhidrāta paraugu kvantitatīvi pārnes 100 mL mērkolbā, izšķīdina un kolbu uzpilda līdz atzīmei. Kolbu noslēdz ar aizbāzni un vairākas reizes apgriež otrādi, lai iegūtu vienādas koncentrācijas šķīdumu. Mora pipeti izskalo ar destilētu ūdeni un pārīs reizes ar pagatavoto kristālhidrāta šķīdumu. Plakankolbā pārnes 20 mL nātrija karbonāta kristālhidrāta šķīduma, pievieno 3-5 pilienus jauktā indikatora (*sastāv no metilsarkanā un bromkrezolzaļā*). Titrē ar standartizēto sālsskābes šķīdumu, līdz šķīdums kļūst sārts. Šķīdumu ~3 minūtes vāra, atdzesē līdz ~60 °C temperatūrai. To turpina titrēt līdz šķīdums atkal kļūst sārts. Trēšanu turpina vēl trīs līdz četras reizes. Aprēķina analizējamā nātrija karbonāta kristālhidrāta sastāvu.

Vāds,uzvārds:

Kods:

2. Uzdevums

2a	2b	2c	2d	2e	2.f	2.uzd.
3	1	2	3	1	10	20

Nātrija karbonāta kristālhidrāta parauga numurs:

Parauga masa:

a) Nātrija tetraborāta šķīduma titrēšanā patērētais sālsskābes tilpums (mL)

1.

2.

3.

4.

Vidējais titranta tilpums:

b) Reakcijas vienādojums:

c) Sālsskābes koncentrācijas aprēķins

d) Nātrija karbonāta šķīduma titrēšanā patērētais sālsskābes tilpums (mL)

1.

2.

3.

4.

Vidējais titranta tilpums:

e) Reakcijas vienādojums

f) Nātrija karbonāta kristālhidrāta formulas aprēķini:

Noteiktā formula :

17th Chemistry Olympiad of the Baltic States

April 17-19, 2009, Riga, Latvia

Nr.	Name, surname	Code	1	2	3	4	5	6	Teor.	Exper.	Total	Decision
	<i>max points</i>		10	12	10	10	8	10	60	40	100	
1.	Taavi Pungas	EE1	10	10,44	10	9	8	3,53	50,97	22	72,97	I
2.	Romāns Čaplinskis	LV1	10	10,32	3,5	6	8	1,47	39,29	31,5	70,79	II
3.	Gleb Široki	EE2	10	9,96	4	5	4	2,35	35,31	27,25	62,56	III
4.	Algirdas Neniškis	LT3	3	12	4,5	4	4	5,29	32,79	28,25	61,04	
5.	Vladimiras Oleinikovas	LT6	10	7,56	3	7	6	5,88	39,44	21,25	60,69	
6.	Eglē Maksimavičiūtē	LT2	3	7,44	5,5	4	8	6,47	34,41	26,25	60,66	
7.	Ignas Anikevičius	LT4	3	6,6	3	4	8	8,53	33,13	25,5	58,63	
8.	Andris Cāns	LV3	2	5,64	6	5	6	1,18	25,82	30,75	56,57	
9.	Maksim Misin	EE6	3	5,64	3,5	2,5	8	1,18	23,82	29,5	53,32	
10.	Tumas Beinortas	LT1	3	8,04	0	5,5	8	1,76	26,3	20,25	46,55	
11.	Laura Avena	LV4	2	6,48	0	4	4	0	16,48	29,25	45,73	
12.	Roberts Bluķis	LV6	2	6,6	3	5	2	6,18	24,78	19,5	44,28	
13.	Toms Rēķis	LV2	2	6,6	0,5	0	4,5	0	13,6	29,5	43,1	
14.	Kadi Liis Saar	EE3	2	4,92	0	0	3,5	0	10,42	25,75	36,17	
15.	Aleksandra Timofejeva	EE4	2	2,16	0	0	4,5	0,59	9,25	26,75	36	
16.	Linda Vīksne	LV8	2	4,44	0	0	6	0,59	13,03	22,5	35,53	
17.	Ivan Jakovlev	EE5	2	3,24	0,5	0	8	0,59	14,33	21	35,33	
18.	Agnē Ulytē	LT5	3	5,04	0,5	0	4	1,76	14,3	20,75	35,05	
19.	Igors Mihailovs	LV5	3	6,72	0	4	5	0	18,72	13	31,72	
20.	Vadims Suškovs	LV7	2	0,12	0	0	4	0	6,12	6	12,12	

International Jury

Uno Mäeorg
Vladislav Ivaništšev
Rein Pullerits

Rimantas Raudonis
Marius Jurgelėnas

Juris Fotins
Skaidrīte Pakule