

XVIII Балтийская Химическая Олимпиада



Теоретические задачи

Код:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	Σ

**16–18 Апреля 2010
Тарту, Эстония**

Общие указания

- Напишите свой код на первой странице.
- В вашем распоряжении 5 часов работы над задачами. Вы можете начать как только будет дана команда START.
- Все ответы должны быть записаны в отведенные поля. Написанное где-либо в другом месте не будет оценено. Используйте обратную сторону листов в качестве черновика.
- Все значимые вычисления выпишите в отведенные поля. Вы не получили баллов, если приведете только численный ответ без вычислений.
- После команды STOP вы должны немедленно закончить работу. Задержка в 5 минут может привести к аннулированию вашей работы.
- Не покидайте своего места без разрешения наблюдателя.
- В этой работе **24** страница.
- Официальная английская версия заданий доступна по запросу и только для уточнений.

Constants and Formulae

Avogadro constant:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Ideal gas equation:	$pV = nRT$
Gas constant:	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Gibbs energy:	$G = H - TS$
Faraday constant:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{cell}^\circ$	
Planck constant:	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	Nernst equation:	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{P_{ox}}{P_{red}}$
Speed of light:	$c = 3.000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Logarithm	$\ln x = 2.303 \log x$
Zero of the Celsius scale:	273.15 K	Lambert-Beer law:	$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon cl$

In equilibrium constant calculations all concentrations are referenced to a standard concentration of 1 mol/dm^3 . Consider all gases ideal throughout the exam.

Periodic table with relative atomic masses

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	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 -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	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 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

1. Этанол в качестве источника энергии

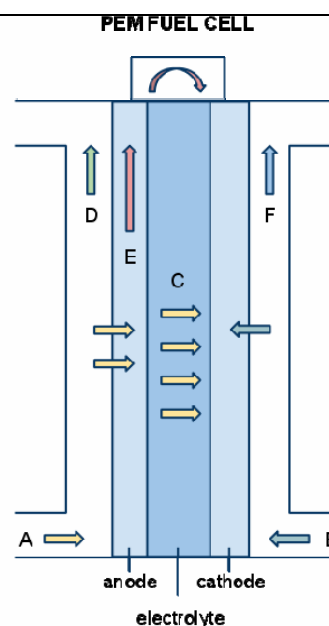
10 6

С древнейших времен этанол использовался в масляных лампах и для приготовления пищи, наряду с животными и растительными маслами. В наше время большая часть этанола используется в качестве топлива и производится в крупных масштабах путем ферментации, в которой определенные виды дрожжей в результате метаболизма вырабатывают этанол из сахаров. Можно обобщить, что солнечный свет используется для работы двигателей в средствах передвижения, поскольку простейшие сахара образуются в растениях посредством фотосинтеза, а в результате сгорания этанола наряду с диоксидом углерода и водой выделяется энергия.

а) Напишите химические уравнения синтеза сахаров, получения этанола и его сгорания.

Относительно давно, в 1860 году Николаус Август Отто использовал этиловый спирт в качестве топлива для двигателя внутреннего сгорания. На сегодняшний день этанол может быть использован в качестве топлива как в топливном элементе типа direct-ethanol fuel cells (DEFC), так и для двигателя внутреннего сгорания. Один из первых DEFC, схема которого приведена, был представлен на ShellEco-Marathon в 2007.

б) Определите химические частицы **A–F**, обозначенные на схеме.



в) Используя термодинамические данные, рассчитайте максимальный коэффициент полезного действия для DEFC по формуле: $\eta = \Delta_r G^0 / \Delta_r H^0$ (25 °C).¹

вещество	O ₂	H ₂	CO ₂	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	C ₆ H ₁₂ O ₆
ΔH^0 , кДж моль ⁻¹	0	0	-394	-286	-278	-1273
S^0 , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	205	131	214	70	161	212

¹ Приведите все ответы с двумя значащими цифрами.

d) Для сравнения рассчитайте коэффициент полезного действия для двигателя внутреннего сгорания. Максимальная эффективность цикла Отто можно оценить по формуле: $\eta = 1 - 1/r^{(\gamma-1)}$, где $\gamma = C_p/C_v \approx 1,4$, r – степень сжатия равная 9 и 12,5 соответственно для этанола и бензина. Предположите, что на практике достижима лишь половина от максимальной эффективности.

Существует ряд нерешенных проблем, касающихся DEFC. По этой причине в ближайшее время наиболее перспективным является превращение этанола в водород, который затем можно использовать в обычном водородном топливном элементе.

e) Используя приведенные выше данные, рассчитайте максимальный коэффициент полезного действия ($\eta = \Delta_r G^0 / \Delta_r H^0$) для водородного топливного элемента.

Реалистичная оценка эффективности учитывает необходимость превращения электрической энергии в энергию механическую. Допустим, что эффективность подсистем превращения равна: 90% для инвертора, 90% для мотора, 90% для компрессора. Коэффициент полезного действия, рассчитанный с поправками, можно сравнить с коэффициентом для двигателя внутреннего сгорания, в котором химическая энергия переходит напрямую в механическую.

f) Оцените суммарный коэффициент полезного действия для водородного автомобиля.

- g)** Назовите одно-два превосходства **i)** этанола над бензином в качестве топлива для двигателя внутреннего сгорания;
ii) топливного элемента над двигателем внутреннего сгорания.

2. Синтез и гидратация**флоропентааквахром(III) иона²****10 б**

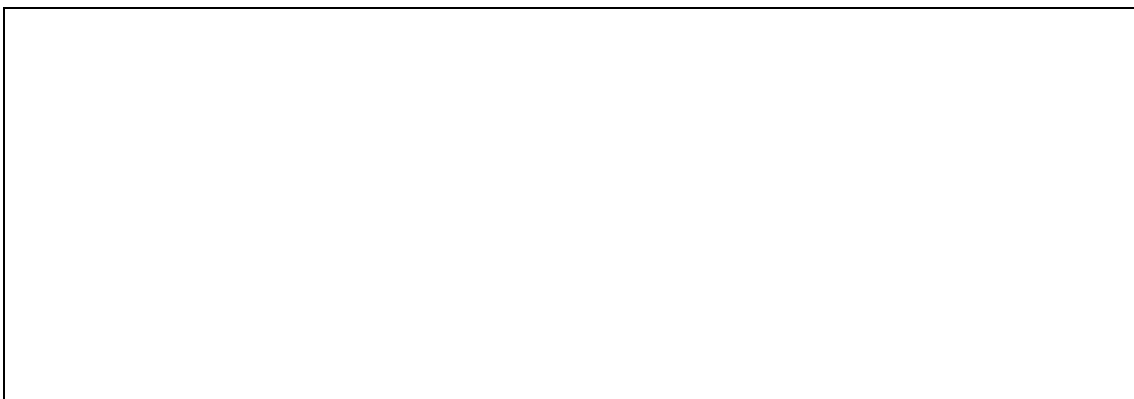
5,0 см³ 2,0 М перхлората хрома(III) и 5,0 см³ 2,0 М фторида калия слили вместе; полученный раствор прокипятили под рефлюксом в течение 3 часов, а затем остудили до 0 °С. Осадок **X** отделили. Плотность всех растворов равна 1,1 г/см³.

а) В водном растворе перхлората хрома(III) катион аквахрома имеет координационное число шесть. Напишите формулу катиона аквахрома и формулу осадка **X**.

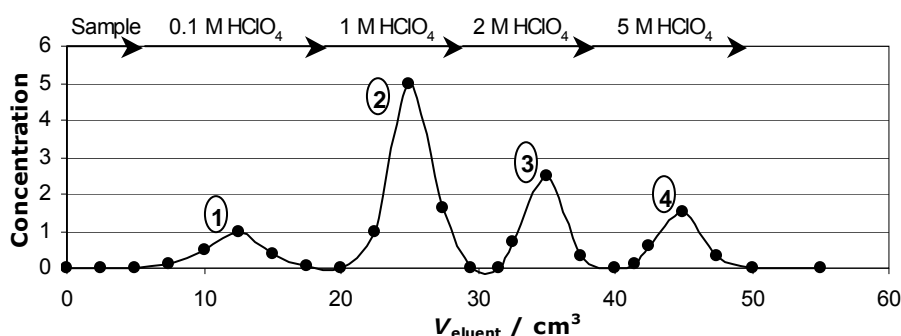
б) В указанных условиях молекулы воды из внутренней сферы комплекса замещаются анионом. Напишите уравнение реакции замещения.

с) Произведение растворимости соли **X** равно $PR = 2,9 \cdot 10^{-3}$ при 0 °С. При 100 °С ($\rho = 1,1$ г/см³) можно растворить 10,9 г соли в 50 г воды. Рассчитайте, сколько грамм соли **X** выпало в осадок при охлаждении в ходе эксперимента.

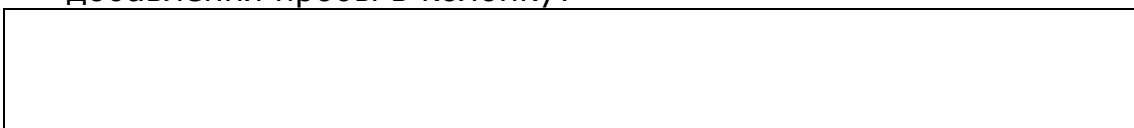
² Согласно публикации T.W. Swaddle, E.L. King *Inorg. Chem.* 4 (1965) 532.



d) Реакционная смесь содержала различные комплексы хрома. Катион-обменное (при участии R-SO₃H групп) разделение позволило изолировать ионы гексааквахрома(III), фторопентааквахрома(III), дифторотетрааквахрома(III) и димер, образованный в результате гидролиза. Проба была помещена в колонку, во время элюирования ионы вымывались с использованием HClO₄ с переменной концентрацией. Определите, каким частицам соответствуют пики на хроматограмме.



Какое вещество будет выходить первым из колонки во время добавления пробы в колонку?

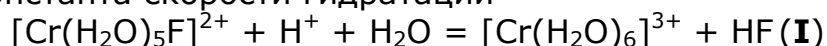


Содержание хрома и фтора в ионах фторопентааквахрома(III) было установлено. 10,0 см³ пробы сначала разложили с использованием пероксида водорода, при этом ионы фтора высвободились и с.о. хрома изменилась с III до VI. Полученный раствор разделили на две равные части. Первую часть подкислили конц. HCl и добавили 3 г KI. После 5 минутного отстаивания на титрование раствора было израсходовано 18,5 см³ 0,0975 M Na₂S₂O₃. Конечную точку определяли с использованием раствора крахмала. Вторую часть проанализировали с помощью фторид-ион селективного электрода, который был откалиброван

раствором с известной концентрацией F^- . Уравнение калибровочной кривой было следующим: $E = 183 \text{ mV} - 56 \text{ mV} \cdot \log[F^-]$. Показание вольтметра равнялось 252,6 мВ, а конечный объем раствора после установления рН равным шести составил 10 см³.

е) Напишите уравнения всех химических реакций, произошедших во время анализа, и рассчитайте отношение $n(F)/n(Cr)$ в пробе.

Константа скорости гидратации



фторопетнааквахром(III) ионов псевдопервого порядка выражается уравнением:

$$k = \frac{2.303 \left([CrF^{2+}]_0 - [CrF^{2+}]_\infty \right)}{t \left([CrF^{2+}]_0 + [CrF^{2+}]_\infty \right)} \log \frac{[CrF^{2+}]_0^2 - [CrF^{2+}][CrF^{2+}]_\infty}{[CrF^{2+}]_0 \left([CrF^{2+}] - [CrF^{2+}]_\infty \right)}$$

где $[CrF^{2+}]_0 = 5.28 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ – начальная концентрация и $[CrF^{2+}]_\infty$

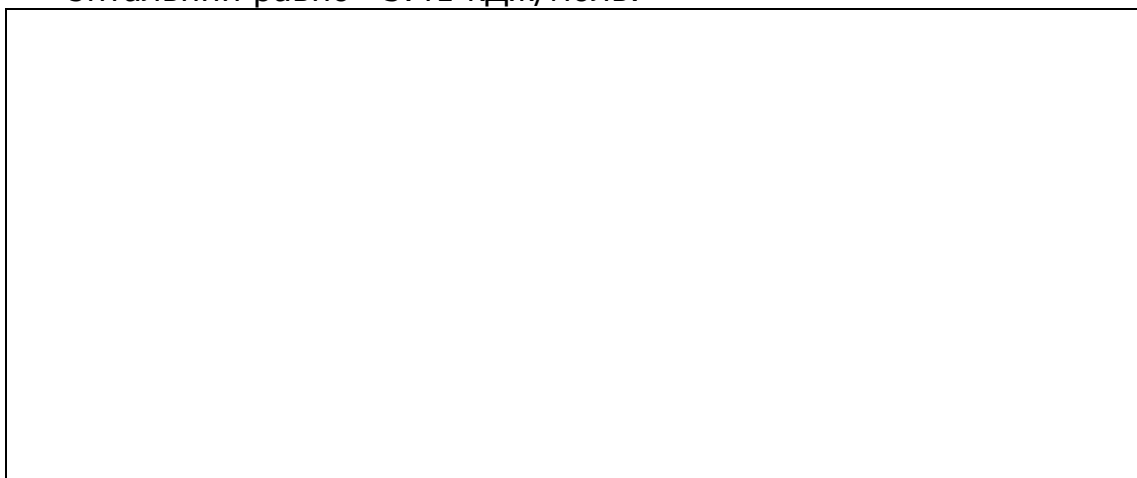
– равновесная концентрация комплекса.

ф) Рассчитайте время t (h), необходимое для гидратации 70% ионов комплекса при 77,2 °С, в растворе с концентрацией ионов водорода равной 0,414 М. Значение константы скорости – $4,40 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$, а константы равновесия реакции – 0,048. Вода находится в избытке и потому ее концентрация в выражение для равновесия не входит.



Фтороводородная кислота – слабая кислота.

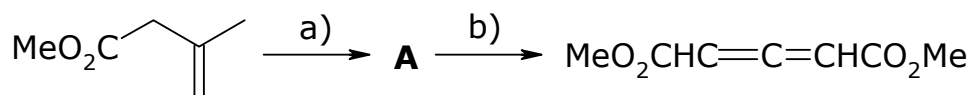
- g)** Рассчитайте $pK_a(\text{HF})$ при 25 °С, если константа равновесия реакции $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{F}^- = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ (**II**) равна $K = 2,1 \cdot 10^4$ (25 °С) и для реакции (**I**) изменение энтальпии равно -5.41 кДж/моль.

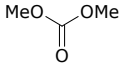


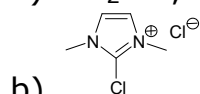
3. Асимметрия без центра асимметрии

10 6

Аллены - это не только универсальный исходный материал в органическом синтезе, но также интересный случай молекулярной хиральности. Поскольку довольно сложно синтезировать аллены стереоселективно, их сначала получают в виде рацемической смеси и только потом разделяют на индивидуальные энантиомеры. Один из способов синтезировать аллены приведен ниже:



a) $i\text{-Pr}_2\text{NLi}$, THF; затем добавление  ;

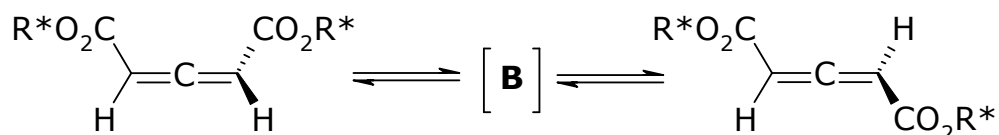


a) Идентифицируйте симметричную структуру **A**. Имейте в виду, что реакция не является специфичной и вещество **A** является только одним из нескольких возможных продуктов.

A

b) Предложите механизм превращения **A** в аллен.

Один из методов получения алленов в чистой энантиомерной форме является динамическое разделение рацемической смеси. Метод заключается в эписмеризации и малой растворимости одного из стереомеров. Эписмеризация подразумевает превращение одного из энантиомеров в другой через общий интермедиат **B** (см. схему внизу). Так как все соединения находятся в равновесии, то положение равновесия смещено в сторону менее растворимого стереоизомера, который собирают в виде осадка.



диастереомер 1

диастереомер 2

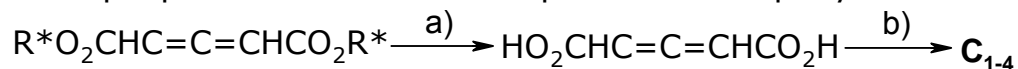
Условия реакции: комнатная температура, Et₃N (0,05 экв.), пентан; R* - (-)-ментил

с) Изобразите структуру **B**.

B

В целях установления абсолютной конфигурации аллена **X**, полученного с помощью динамического разделения, можно использовать метод, разработанный Агоста в 1964 году. Для того, чтобы лучше понять суть метода, рассмотрим все трансформации, происходящие с ОБОИМИ энантиомерами.

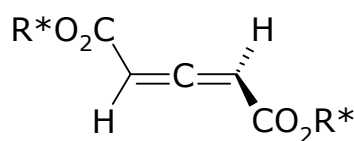
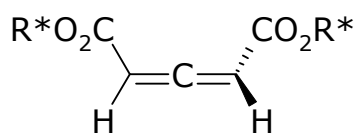
Сложный эфир аллена вначале гидролизуют до дикарбоновой кислоты и потом во время реакции Дильса-Альдера с циклопентадиеном превращают в смесь легко разделяемых продуктов.



Одиночный энантиомер

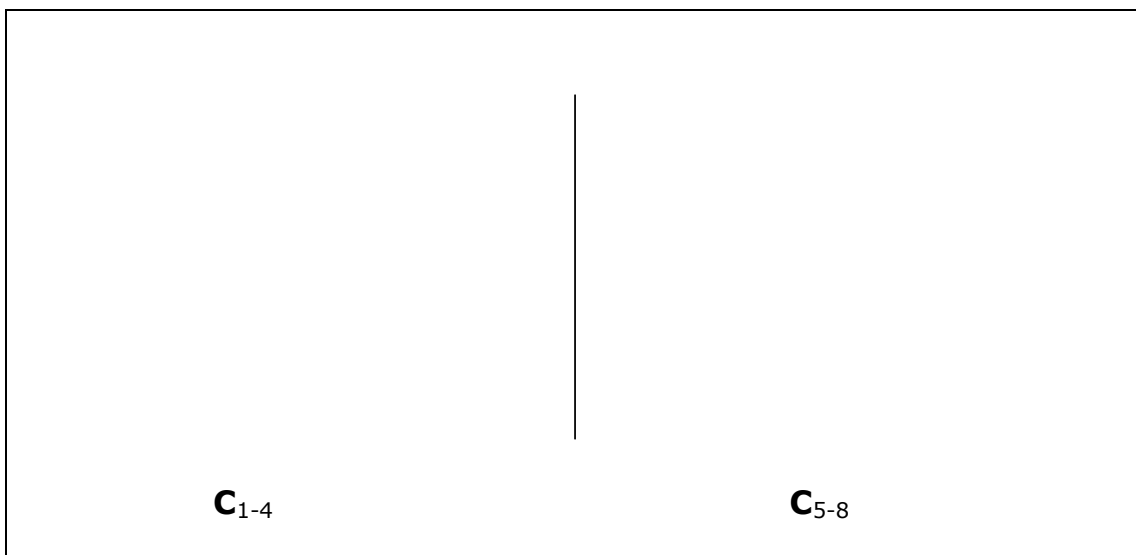
а) NaOH; б) циклопентадиен

д) Предположите структуры ВСЕХ возможных аддуктов с циклопентадиеном, которые могли образоваться из КАЖДОГО энантиомера аллена (**C**₁₋₄ от одного энантиомера аллена, **C**₅₋₈ от другого энантиомера аллена). Вы можете использовать молекулярные модели, предоставляемые организаторами.

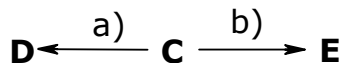


C₁₋₄

C₅₋₈

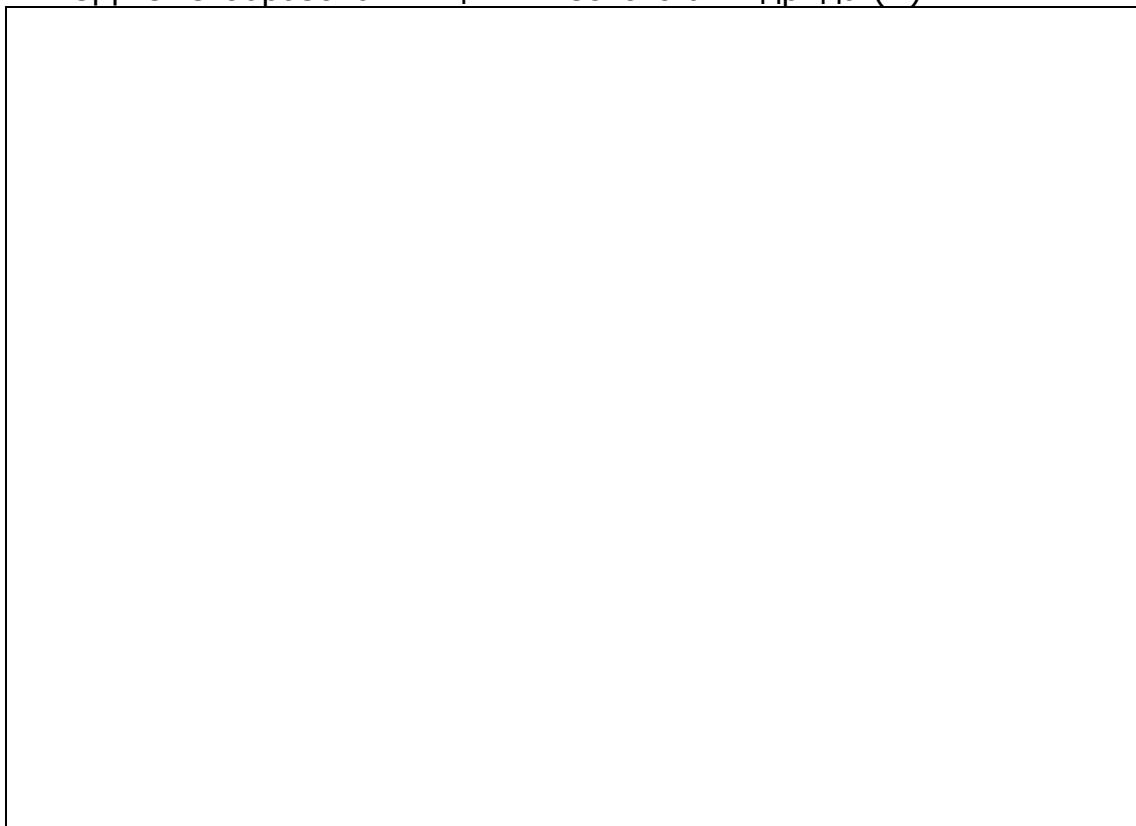


Каждое из индивидуальных соединений C_{1-8} подвергается двум тестовым реакциям: а) иодолактонизации и б) образованию циклического ангидрида.

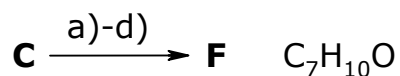


а) $I_2, NaHCO_3$; б) ангидрид уксусной кислоты

е) Какие структуры из вашего списка аддуктов C_{1-8} могут про-реагировать в ОБОИХ тестовых реакциях. Нарисуйте уравнение реакции для ОДНОЙ иодолактонизации (**D**) и ОДНОГО образования циклического ангидрида (**E**).



Соединение(я) **C**, которые дают положительные результаты в обоих тестовых реакциях, затем разлагают по следующей схеме. Продукт реакции **F** ($C_7H_{10}O$) является оптически активным соединением.



a) Pd/C, H_2 ; b) CH_2N_2 ; c) O_3 ; d) HCl, рефлюкс

В целом, точное определение абсолютной конфигурации по методу Агосты основано на факте, что один энантиомер **F** может быть образован из (R)-аллена, тогда как другой энантиомер **F** образуется только из (S)-аллена.

f) В вышеупомянутом случае динамического разделения алленов в результате разложения образуется исключительно (1S,4R)-**F** стереомер. Нарисуйте структуру соединения **F**.

F

g) Основываясь на структуре соединения (1S,4R)-**F** и методе идентификации по Агосту, предположите структуру соединения **X**, которая была получена с помощью динамического разделения.

X

4. Экологические риски**10 6**

Во время II мировой войны река Янцзы в префектуре Тойяма (Япония) была загрязнена соединениями, содержащими элемент X_1 . В настоящее время Япония входит в тройку крупнейших производителей данного элемента. Элемент X_1 накапливается в рисе и может вызвать т.н. болезнь Итай-Итай. Кроме того, он может замещать кальций в костях. Этот элемент получают из соединения **A**, которое является единственным минералом, имеющим практическое значение. Соединение **A** является полупроводником и имеет широкое применение (например, в световых детекторах и термостойких пигментах).

Бинарное соединение **A** содержит неметаллический элемент Y_1 ; данное соединение образует минералы *гриноксит* (впервые обнаружен в Шотландии и назван по имени владельца данных земель лорда Гринока) и *холеит*. Первый из них имеет гексагональную структуру и второй – кубическую. Содержание элемента X_1 в соединении **A** равно 77.6%.

Элемент X_1 можно получить из соединения **A** прокаливанием на воздухе. Полученный оксид обрабатывают триоксидом серы до образования сульфата X_1 , который растворяют в воде и подвергают электролизу.

а) Определите элемент X_1 , приведите вычисления!

b) Напишите уравнения реакций всех перечисленных реакций в процессе получения элемента X_1

c) Рассчитайте массу металла X_1 который можно получить при электролизе 0.15 М раствора сульфата металла током 0.5 А в течение одного часа.

d) Напишите электронную формулу ионов элемента X_1 в растворе сульфата зная, что в ионе X_1 нет f электронов.

e) В таблице приводятся параметры решетки *гриноксита* и *холеита*. Рассчитайте значение Z (число “молекул” в элементарной ячейке) для *холеита* и плотность *гриноксита*.

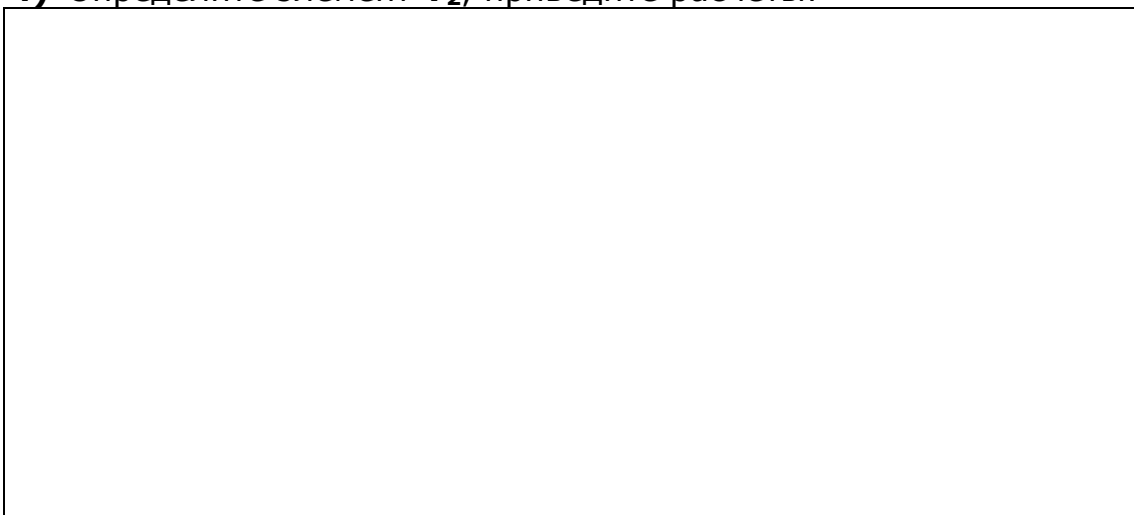
Параметры ячейки для минералов :

Параметр	<i>гриноксит</i>	<i>холеит</i>
Система	Гексагональная	Кубическая
Параметры	$a = b = 3.82 \text{ \AA}$ $c = 6.26 \text{ \AA}$ $\gamma = 120^\circ$ (угол между a и b)	$a = 5.818 \text{ \AA}$
Z	2	?
Плотность	?	$4.87 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$



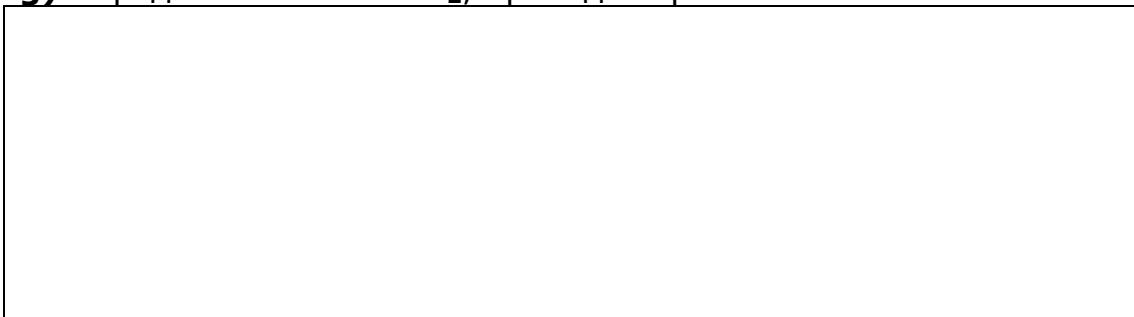
Практическое значение имеет соединение **B**, которое используется при производстве солнечных батарей; оно содержит неметаллический элемент **Y₂**. Содержание элемента **X₁** в соединении **B** менее 50% (по массе). Известно, что элемент **Y₂** расположен в той же группе, что и элемент **Y₁**, но электроотрицательность элемента **Y₂** ниже, чем у **Y₁**.

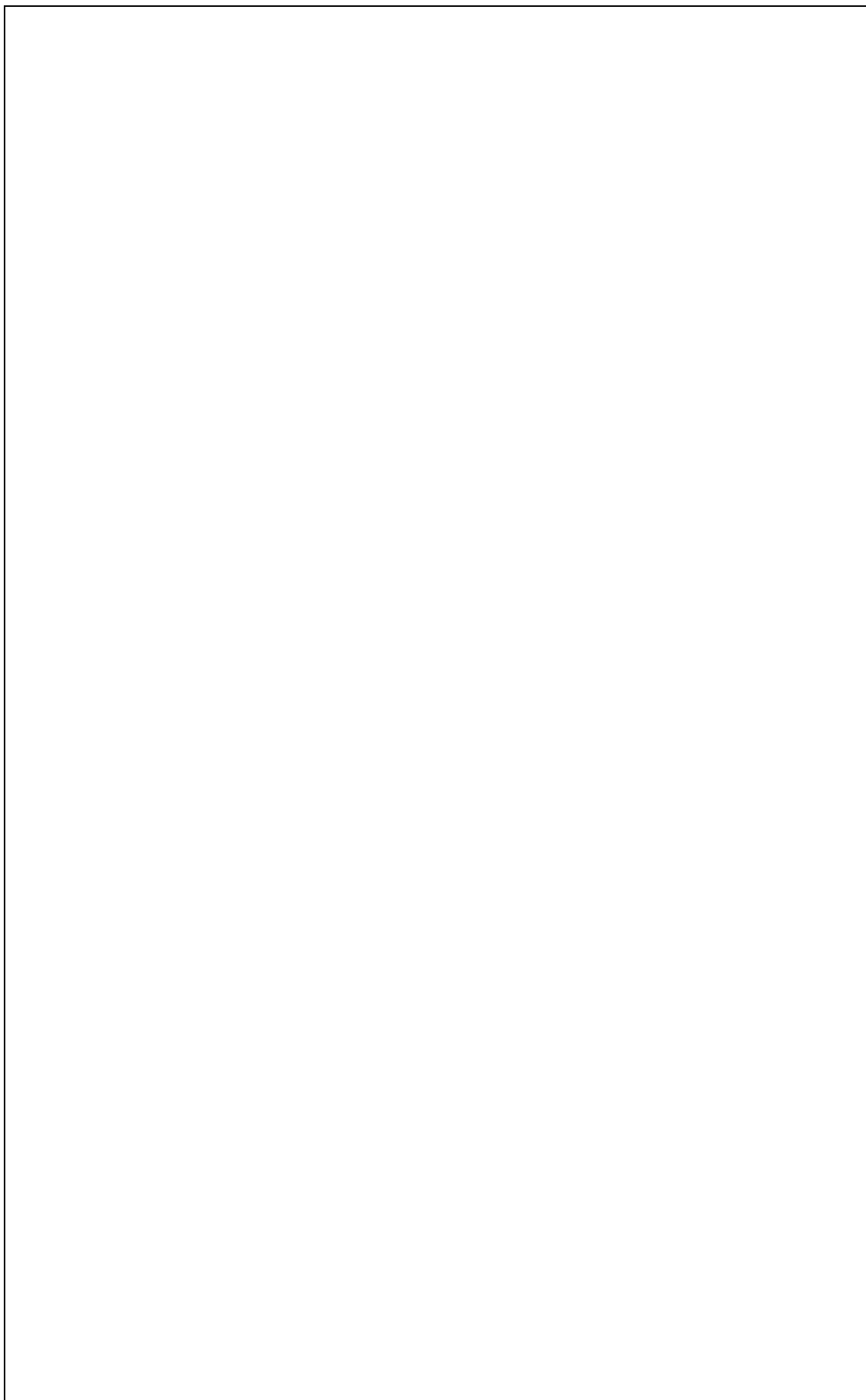
f) Определите элемент **Y₂**, приведите расчеты!



Обычно элемент **X₁** встречается вместе с элементом **X₂**, который расположен в той же группе периодической системы. Бинарное соединение элемента **X₂** с **Y₁** кристаллизуется в виде кубических гранецентрированных кристаллов (FCC) с параметром $a = 5.406 \text{ \AA}$. Плотность данного соединения равна $4,09 \text{ г/см}^3$

g) Определите элемент **X₂**, приведите расчеты!

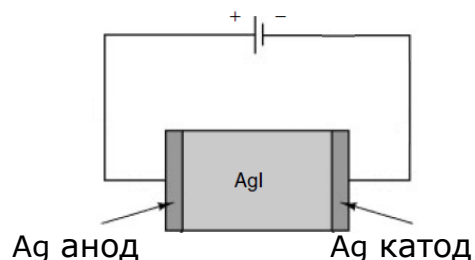




5. α -AgI – проводник электрического тока**10 6**

В 1914 г. Тубанд и Лоренц показали, что твердый иодид серебра при температуре выше 147 °С переходит в α -AgI модификацию, являющуюся хорошим проводником электричества. Температуру 147 °С можно рассматривать как точку плавления субрешетки иона серебра. Остальная субрешетка иона иодида является стабильной до 557 °С. Установлено, что ионы иодида образуют объемноцентрированную кубическую субрешетку (ВСС) с константой решетки (параметр решетки) $5.04 \cdot 10^{-10}$ м.

На рисунке приводится принципиальная схема электрохимической ячейки Тубанда.



В данной ячейке серебряные электроды массой оба по 0.1000 г находятся в контакте с таблеткой из твердого AgI. Через ячейку пропускают электрический ток 35.2 мА в течение 15.5 мин. После этого серебряные электроды вынимают из твердого электролита (таблетки) и помещают в две маркированные мерные колбы объемом 100.0 см³ (маркировка "**раствор А**" для анода и "**раствор В**" для катода). В обе колбы добавляют избыток разбавленного водного раствора HNO₃(aq). После растворения металлических электродов обе мерные колбы заполняют дистиллированной водой до метки. **Раствор А** и **раствор В** используют для титрования 10.00 см³ 0.0113 моль·дм⁻³ раствора NaCl, содержащего небольшое количество K₂CrO₄. Конечную точку титрования определяют по образованию осадка кирпично-красного цвета.

а) Напишите уравнения полуреакций, которые показывали бы, что происходило на аноде и на катоде во время пропускания электрического тока.

На аноде:

На катоде:

б) Напишите уравнение химической реакции (с расставлением коэффициентов), которая протекала при действии разбавленного раствора азотной кислоты HNO₃(aq) на электроды.

Уравновешенное уравнение:

- с) Напишите формулу соединения кирпично-красного цвета, которое осаждается в конечной точке титрования.

Формула соединения кирпично-красного цвета:

- д) Рассчитайте отношение $V(\text{раствор А})/V(\text{раствор В})$ (отношение объемов соответствующих растворов, израсходованных на титрование взятого объема раствора NaCl).

отношение $V(\text{раствор А})/V(\text{раствор В}) = \underline{\hspace{2cm}}$

- е) Определите радиус иона иодида в объемноцентрированной кубической субрешетке

Радиус $I^- = \underline{\hspace{2cm}}$

f) Рассчитайте плотность твердого проводника AgI.

Плотность проводника AgI = _____

g) AgI является светочувствительным соединением, используемым в фотографии. В черно-белой фотографии изображение нужно зафиксировать (закрепить) растворением оставшегося иодида серебра (или других солей серебра). Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ является хорошим фиксирующим средством. В реакции с иодидом серебра при этом образуется соединение, содержащее по массе 26.9% серебра. Напишите уравнение химической реакции, которая показывает, что происходит при фиксации (закреплении) черно-белой фотографии .

Уравнение реакции:

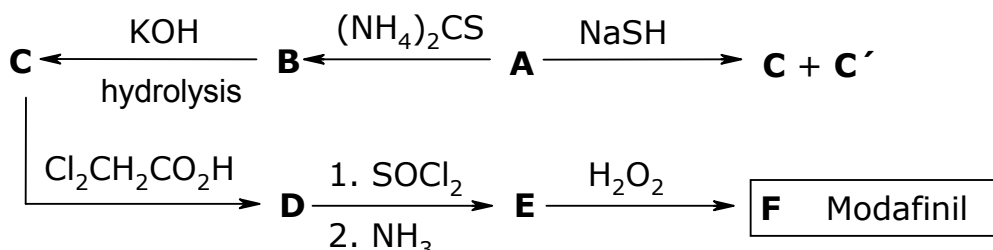
6. Модафинил – работа без сна?

10 6

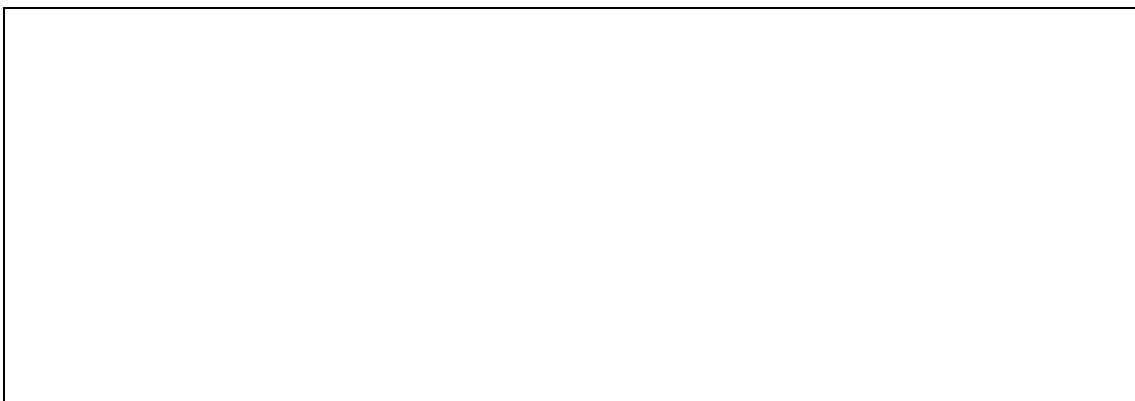
Модафинил первоначально использовался как препарат от нарколепсии (состояние, когда пациент впадает в сон на неопределенное время), однако его стали широко употреблять в среде студентов и бизнесменов. Продуктивный день после бессонной ночи – звучит нереально, однако это не единственный эффект от модафинила. Он действует как антидепрессант и в некоторых случаях улучшает память. У модафинила значительно меньше побочных эффектов, чем у кофеина, однако, так как нет данных о его действии при продолжительном применении, то он приобретается по рецепту. Но это не является препятствием для распространения его через интернет-магазины или нелегальных дилеров.



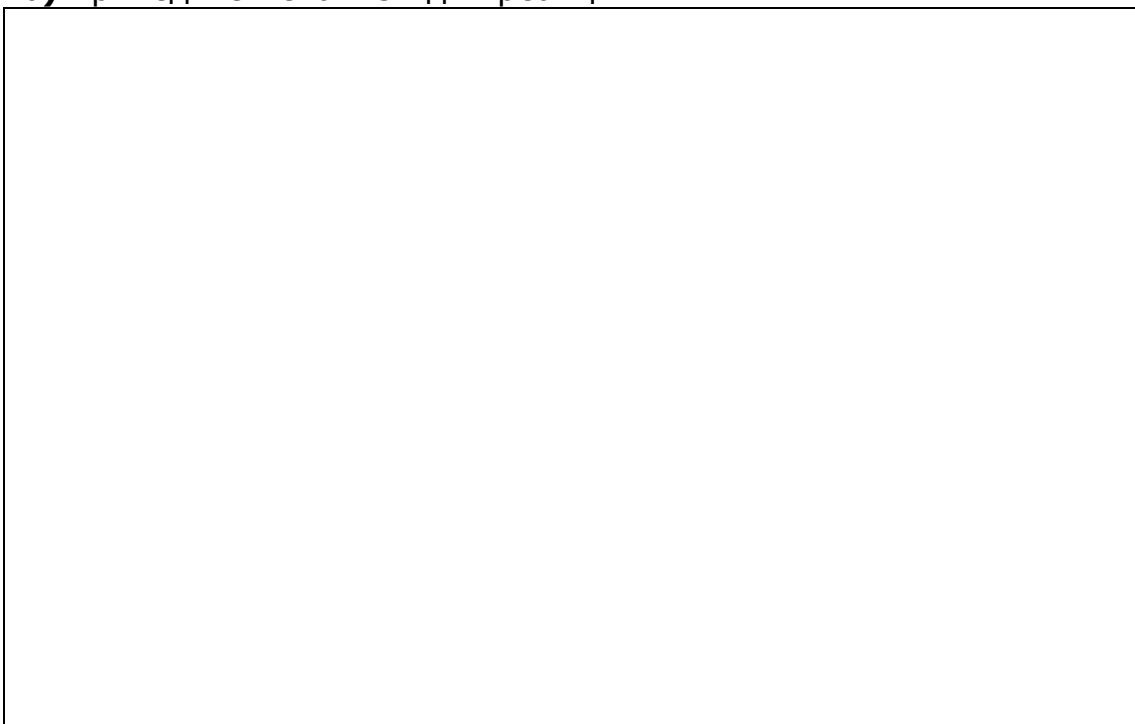
Схема промышленного получения модафинила приводится ниже. В ^1H NMR спектре вещества **A** есть один синглет (6.0 ppm) и в десять раз более интенсивный мультиплет (7.3 ppm). В масс-спектре есть два равных по интенсивности сигнала молекулярных ионов (при 246 и 248 m/z). После обработки вещества **A** гидросульфидом натрия обнаружили побочный продукт **C'**. Чтобы избежать образования **C'**, добавили еще один этап синтеза.



а) Нарисуйте структурные формулы всех обозначенных буквами соединений.



b) Приведите механизм для реакции **D** → **E**.



Модафинил является на самом деле смесью двух энантиомеров, где только R изомер имеет упомянутую выше биологическую активность.

c) Нарисуйте структурную формулу активного энантиомера модафинила.

