



BCHO [16]
Time for Chemistry!

16-ая Балтийская Химическая Олимпиада
Теоретический Тур
Задания
версия на русском

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:

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$$

Planck constant:

$$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

Nernst equation:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$$

Speed of light:

$$c = 3.000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Arrhenius equation:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

Zero of the Celsius scale:

$$273.15 \text{ K}$$

Lambert-Beer law:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$$

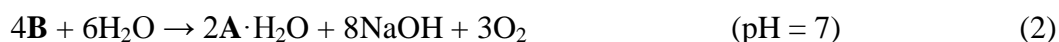
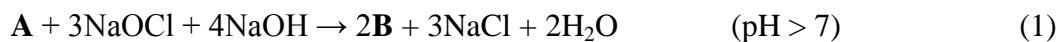
Periodic table with relative atomic masses

1																		18	
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 -

Задание 1 – Засекреченные соединения

Соединение **A** – оксид, а соединение **D** – соль (сульфат). Используя уравнения с расставленными коэффициентами и информацию, описанную ниже, определите соединения **A–D**. Свой ответ подтвердите расчётами.



Раствор, содержащий соединение **B**, обладает насыщенным пурпурно-красным цветом. Если 0,10 г соединения **C** растворить в 100 мл дистиллированной воды, образуется раствор с pH равным 12,2 (**B** полностью диссоциирует).

1) Определите соединения **A–D**.

Вюстит – минерал оксида железа (II). Это нестехиометрическое соединение с недостатком атомов железа, Fe_{1-x}O ($0,04 < x < 0,11$). Недостаток положительного заряда, вызванный наличием вакансий Fe^{2+} , возмещен присутствием ионов Fe^{3+} в решетке.

2) Сколько ионов Fe^{3+} необходимо для компенсации вакансии иона Fe^{2+} ?

3) Выразите отношение $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Fe}^{2+})$, как функцию от x .

Атомы железа в вюстите образуют гранецентрированную решетку. Атомы кислорода занимают октаэдрические пустоты между атомами железа.

4) Рассчитайте константу решетки и расстояние между соседними атомами железа (в Å) в вюстите ($\text{Fe}_{0,925}\text{O}$, плотность – $6,02 \text{ г/см}^3$).

5) Рассчитайте расстояние между двумя соседними атомами кислорода в вюстите.

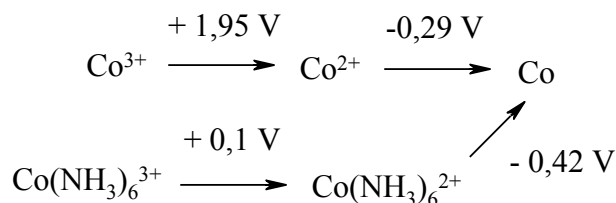
6) Выразите плотность вюстита как функцию от x , т.е. $\rho(x)$. Параметры решетки не изменяются в данном интервале значения x .

Задание 2 – Кобальт – хамелеон

Кобальт – один из наиболее известных металлов. Со времён античности, соли кобальта использовались для окраски стекла и изготовления эмалей. Различные соединения кобальта были найдены в скульптурах древнего Египта, персидских украшениях и среди развалин города Помпеи.

Уже более 100 лет ученые исследуют комплексные соли кобальта, в которых он обладает степенью окисления +2 и, реже, +3.

- Используя данные из диаграммы Латимера, докажите, что кобальт (II) может диспропорционировать в кислой среде. Дайте объяснения тому факту, что наиболее стабильная степень окисления кобальта в комплексах равна +3, в то время, как для классического иона кобальта +2.



В конце 19-го столетия большую популярность приобрели исследования комплексов кобальта с аминами, например, соединения с общей формулой $[\text{Co}(\text{NH}_3)_{6-x}\text{Cl}_x]\text{Cl}_{3-x}$, где x натуральное число.

- Напишите все возможные изомеры с данной общей формулой, предполагая, что координационное число равно 6, а степень окисления +3.
- Устойчивость комплексного иона может быть определена на основании результатов электрохимических измерений. Используя предоставленную выше информацию, рассчитайте константу стабильности аминных комплексов кобальта (II) и (III).

В начале 20-го столетия широко исследовались комплексы кобальта с органическими молекулами, например, комплексы кобальта с этилендиамином (en).

- Напишите формулу этого соединения и нарисуйте структурные формулы всех возможных изомеров, а также объясните различия в физических свойствах этих изомеров. В чем заключается разница между этилендиамином и такими лигандами, как аммиак и хлорид ион, в их способности связывания?

Хорошо известно, что d орбитали расщепляются на подуровни в поле лигандов.

- Нарисуйте диаграмму расщепления d орбиталей кобальта в комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Для каждого энергетического уровня подпишите, какой орбитали он соответствует. Поясните свой ответ.
- По спектру, приведенному ниже, определите разницу в энергии между d орбиталями.

Задание 3 – Отрицательная энергия активации!?

По результатам исследований прямая реакция $2\text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \xrightleftharpoons[k']{k} 2\text{NO}_{2(g)}$ имеет отрицательную кажущуюся энергию активации.

	[NO] (моль/дм ³)	[O ₂] (моль/дм ³)	$r = d[\text{NO}]/dt$, моль·дм ⁻³ ·с ⁻¹
1	0,010	0,010	$2,5 \cdot 10^{-5}$
2	0,020	0,010	$1,0 \cdot 10^{-4}$
3	0,010	0,020	$5,0 \cdot 10^{-5}$

- 1) Определите порядок реакции по каждому из компонентов по данным таблицы.
- 2) Рассчитайте константу скорости реакции k .

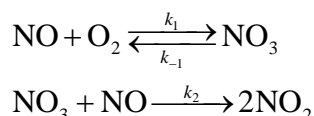
Для обратной реакции константа скорости (k') при температуре 327 и 372 °С равна, соответственно, 83,9 и 407 дм³·моль⁻¹·с⁻¹.

- 3) Вычислите энергию активации обратной реакции (E'_a).
- 4) Рассчитайте энтальпию реакции (ΔH_r) по данным из таблицы.

	NO	NO ₂
$\Delta H_f / \text{кДж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	90,29	33,10

- 5) Схематично нарисуйте энергетическую диаграмму реакции в координатах энергия–путь реакции, отметьте на ней E_a , E'_a , ΔH_r .

На основании экспериментальных данных был предложен механизм реакции:



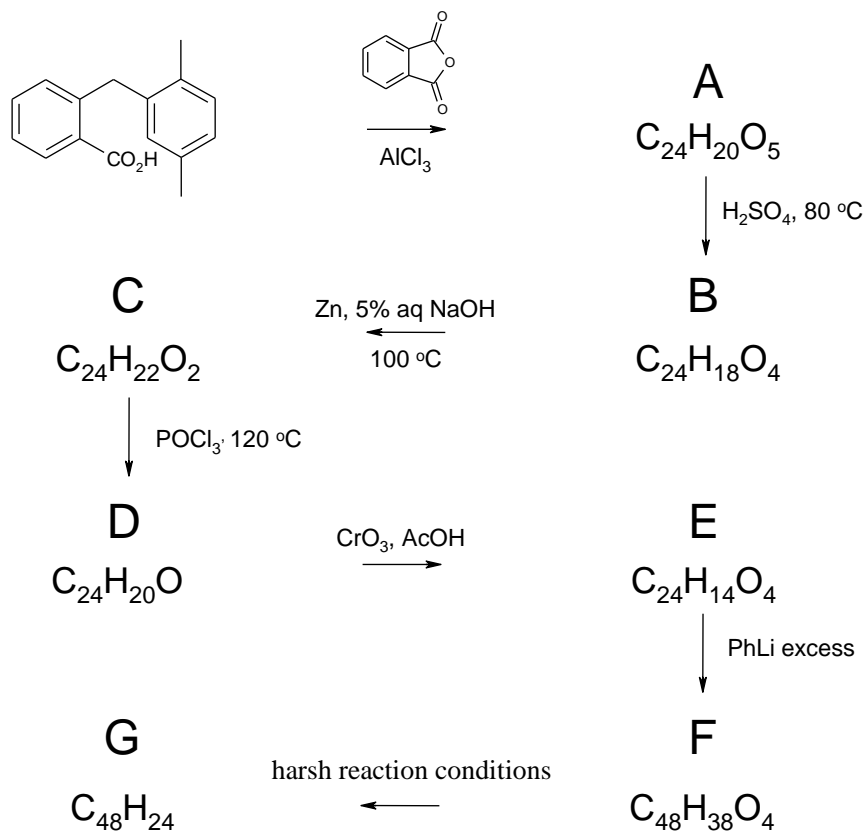
- 6) Выведите кинетическое уравнение реакции.
- 7) Подтверждает ли предложенный механизм кинетические и термодинамические данные? Объясните, почему значение кажущейся энергии активации меньше нуля, а также зависимость константы скорости прямой реакции от температуры.

Задание 4 – Элегантная химия прошлого века

Центральное соединение этой задачи (**G**) относится к полициклическим ароматическим углеводородам. Оно было синтезировано в 1964 году проф. Эрихом Кларом в университете Глазго. В то время синтез этого типа соединения ассоциировался с теоретическими основами ароматичности. В настоящее время, в связи с быстрым развитием нанотехнологии, ожидается, что подобные соединения найдут применение, в качестве новых материалов, используемых в качестве жидких кристаллов и синтетических «металлов».

Определите структуры соединений **A–G** из приведенной ниже схемы. Воспользуйтесь следующими заметками:

- Дикарбоновая кислота **A** – основной продукт из всех возможных продуктов реакции ацилирования.
- В соединении **B** образуется только одно новое кольцо.
- Соединение **D** состоит из пяти циклов.
- В ^1H ЯМР спектре соединения **E** наблюдаются три группы сигналов с отношением интегралов (площадей) 2:2:3.
- Последнее химическое преобразование необычно и характеризуется ничтожно малым выходом, но приводит к элегантной структуре **G**.



Задание 5 – Литиевые батареи

Для работы видеокамер, фотоаппаратов, часов и т.д., необходим источник тока – батарея. Идеальная батарея должна быть надежной, лёгкой, стабильной и безопасной для окружающей среды. Батарея состоит из анода, катода и электролита.

В качестве **анода** используются металлы. Некоторые характеристики металлов, наиболее подходящих для анода, приведены в таблице.

Металл	ρ (г/см ³)	E^0 (В)
Li	0,53	-3,04
Ca	1,54	-2,87
Al	2,70	-1,66
Cd	8,64	-0,40

- 1) Напишите уравнения полуреакций этих металлов.
- 2) Рассчитайте электрохимическую ёмкость металлов, которая определена как максимальное количество заряда на 1 г металла (А·ч/г).
- 3) Какой из металлов лучше всего подходит для анода? Приведите две причины.

Стандартный потенциал восстановления воды равен $-0,83$ В.

- 4) Напишите реакцию восстановления воды.
- 5) Какие из металлов реагируют с водой при комнатной температуре? Напишите уравнения реакций и поясните ответ.
- 6) Рассчитайте константу равновесия реакции лития с водой. Поясните, является ли этот процесс самопроизвольным?

Ионы, образующиеся при окислении металла, сольватируются в **электролите**. Образующийся раствор должен обладать хорошей электропроводностью. Для улучшения проводимости, в растворитель добавляют гексафторфосфат (V) лития.

- 7) Какой из растворителей лучше всего подходит для литиевых батарей: (а) вода, (b) этанол, (с) диметилсульфоксид, (d) гексан? Поясните ответ.
- 8) Используя VSEPR теорию, изобразите пространственные структурные формулы диметилсульфоксида и гексафторфосфата (V) лития. Определите гибридизацию и парциальный заряд (+ δ , - δ) серы и фосфора.

В качестве **катода** используются сульфиды, оксиды и галогениды.

- 9) Напишите суммарные уравнения реакций, происходящих в литиевых батареях с катодом из (а) Bi_2O_3 , (b) FeS_2 , (с) CuCl_2 (в реакции образуется простое вещество – металл). Для реакции в какой батарее (а–с) максимальная полезная работа имеет наибольшее значение? В таблице приведены значения стандартных энергий образования Гиббса.

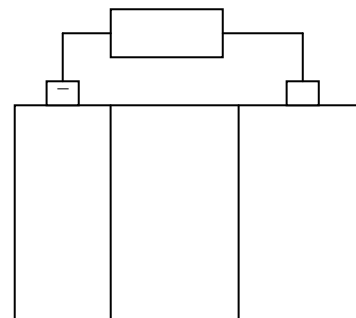
В-во	$\Delta_f G^0$ (кДж/моль)
Bi_2O_3	-493,47
FeS_2	-160,07
LiCl	-384,02
Li_2O	-562,11
Li_2S	-439,08
CuCl_2	-384,02

FeS_2 используется в качестве катода в литиевых батареях с электролитом из диметилсульфоксида с добавкой гексафосфата

(V) лития.

10) Напишите схему данной литиевой батареи. Напишите уравнение полуреакции происходящей на катоде и рассчитайте ее стандартный потенциал.

11) Пометьте на схематичном изображении литиевой батареи: Li, FeS₂, гексафторфосфат(V) лития, «+», диметилсульфоксид, анод (А), катод (К), электролит и мотор. Укажите направление движения электронов во внешней цепи.



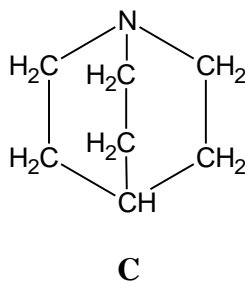
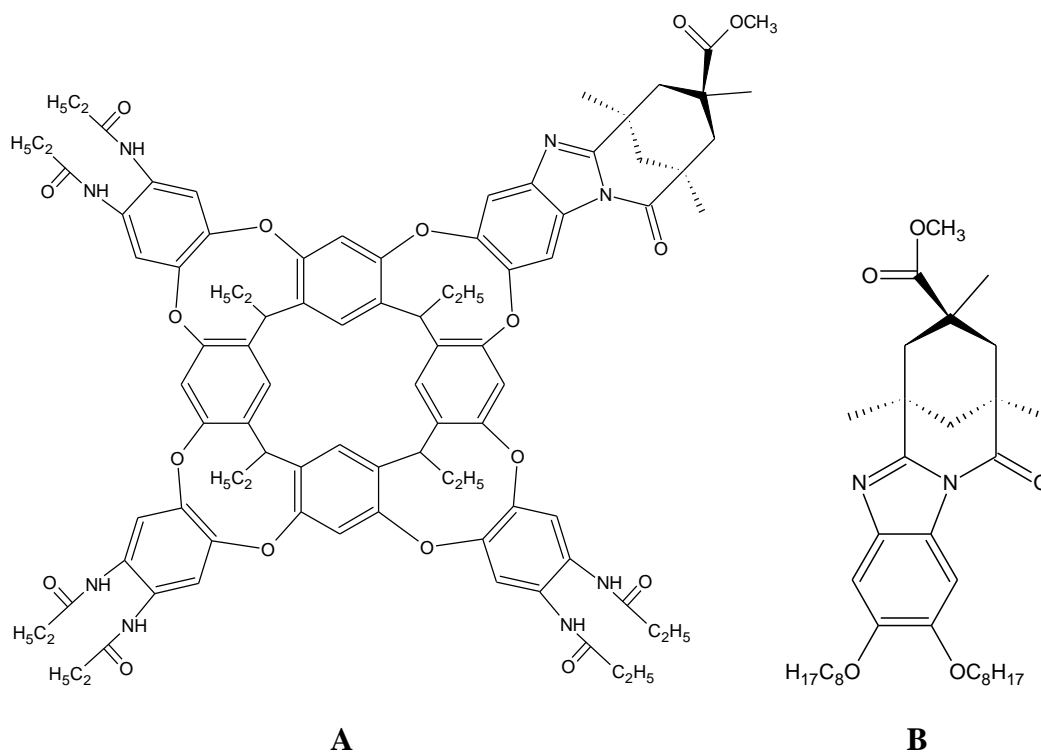
12) Какой из реагентов должен браться в избытке? Почему?

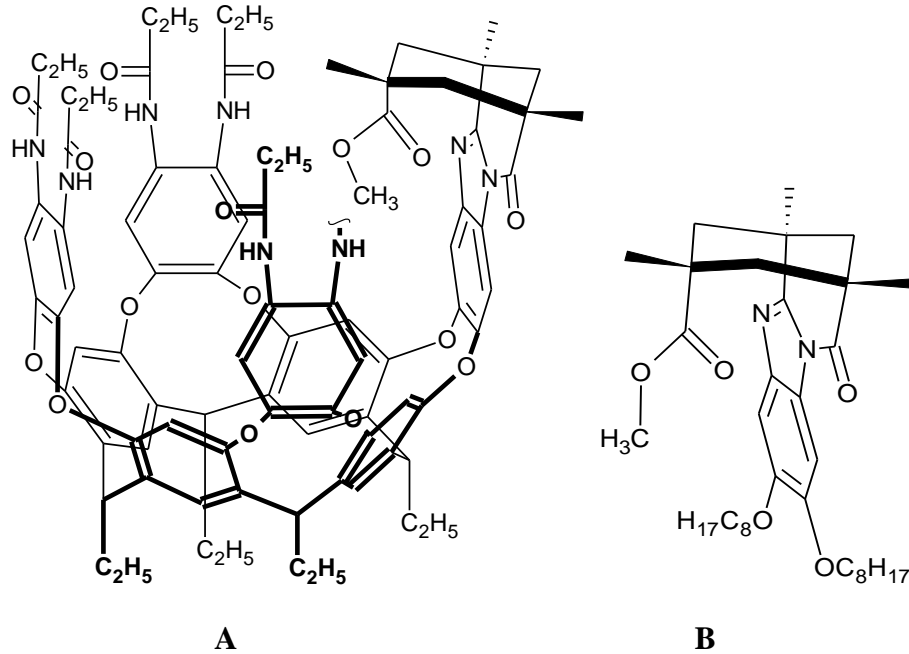
Задание 6 – Супрамолекулярная корзина

Хорошо известно, что метиловый эфир карбоксильной кислоты реагирует с третичными аминами:



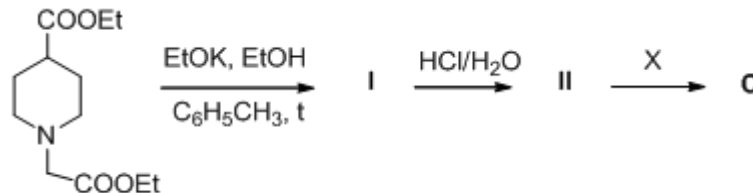
- 1) Напишите реакцию и её механизм.
- 2) Реакция (1), как правило, протекает медленно - от одного часа до одного дня. Почему данная реакция протекает быстрее в таких полярных растворителях, как диметилформамид, чем в неполярных, например, в гептане?
- 3) Соединения **A** и **B** – сложные эфиры, которые реагируют с хинуклидином **C** аналогично реакции (1). Несмотря на то, что расположение атомов вблизи группы $COOCH_3$ одинаково для соединений **A** и **B**, эфир **A** в мезитиле (1,3,5-триметилбензол) реагирует полностью с хинуклидином за 3 минуты, однако реакция соединения **B** с хинуклидином в тех же условиях настолько медленная, что практически не наблюдается.





(Остатки пропановой кислоты не показаны полностью затем, чтобы не заслонять вид на эфирную группу)

- 4) Объясните, почему эфир **A** имеет форму корзины, а не плоский.
- 5) Определите промежуточные продукты синтеза хинуклидина. Напишите механизм реакции образования соединения **I** и определите реагент **X**, используемый на последнем этапе. Нарисуйте объемную структуру соединения **C** и приведите его номенклатурное название (IUPAC). Пометьте хиральные атомы в структурах **II** и **C**.



- 6) Нарисуйте объемную структуру переходного комплекса реакции между эфиром **A** и хинуклидином и нарисуйте её продукт. (Зарисуйте схематично, не тратьте время на соблюдение точных пропорций и вырисовывание отдельных связей и атомов. Покажите форму молекул в общем, их взаимное расположение и положение реагирующих групп: метилового эфира и атома азота.
- 7) Рассчитано, что объем полости «корзины» эфира **A** равен 160 \AA^3 . Предположите, что полость имеет форму сферы (объем сферы равен $4/3 \cdot \pi r^3$), длины всех связей в хинуклидине равны $1,2 \text{ \AA}$, а радиус атома водорода $1,2 \text{ \AA}$. Оцените размер молекулы хинуклидина и рассчитайте сколько таких молекул может поместиться в полость одной «корзины» эфира **A**.
- 8) Рассчитайте концентрацию хинуклидина в полости (моль/л).
- 9) Реакция хинуклидина с эфиром **A** в хлороформе (трихлорметан) протекает так же медленно, как и реакция с эфиром **B**. Объясните это наблюдение.