

## Задача 1

Навеску бурых водорослей (100 г) проэкстрагировали водой, а полученный раствор облучили УФ-светом в закрытом реакторе, не удаляя кислород, до полного перехода йодидов в элементный йод.

1. Запишите реакцию образования йода из неорганического йодида.

Отметим, что осадок йода в полученном растворе не образовался. В раствор ввели бромид цетилтриметиламмония  $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBг$  (ЦТМА), в результате чего выпал осадок **A** соли органического катиона. Осадок промыли, высушили и взвесили; его масса составила 1.205 г. Осадок растворили в смеси этанол – вода (1:1 об.) в мерной колбе вместимостью 100 мл, довели до метки, отобрали аликвоту объёмом 10.00 мл и оттитровали ее 0.1000 М раствором тиосульфата до исчезновения окраски, израсходовав при этом 3.9 мл титранта.

2. Какое количество йода содержалось в осадке **A**? Запишите предполагаемый состав и уравнение реакции образования осадка.

3. Рассчитайте содержание йода в водорослях в г/100 г.

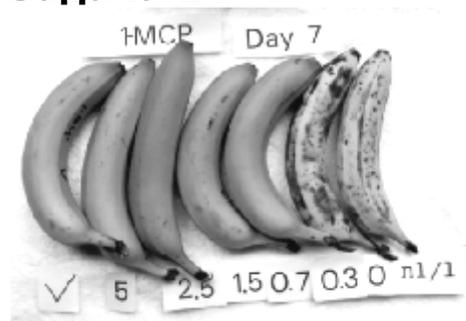
Навеску NaI (8.0 ммоль) добавили к 100 мл 0.040 М раствора иодата натрия в 1 М НВг, при этом после кратковременного окрашивания образовался практически бесцветный раствор вещества **B**.

4. Запишите уравнение реакции, если ни одно из веществ не находилось в избытке. Учтите, что дальнейшее добавление к раствору **B** твердого иодида натрия в количестве 12 ммоль и избытка ЦТМА позволило получить 12 ммоль осадка **A**.

5. Запишите уравнения превращения **B** в **A**.

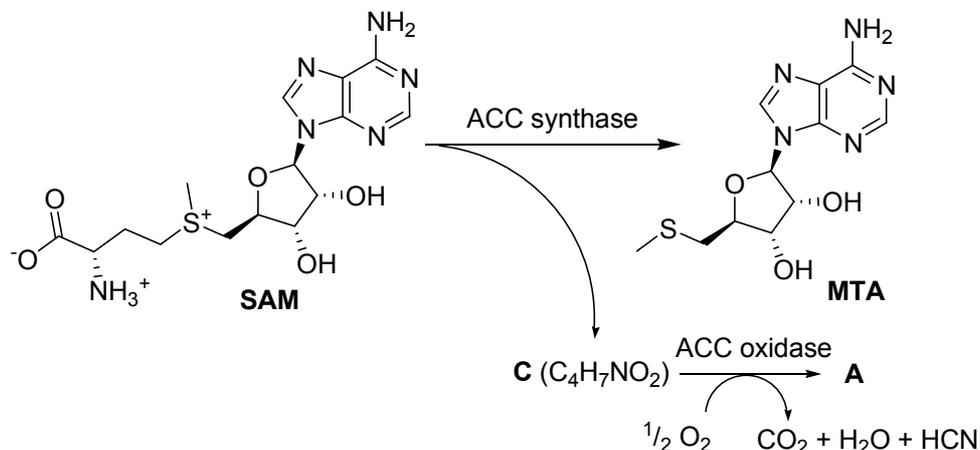
6. Запишите уравнение гидролиза **B**. Какая среда (кислая или щелочная) будет способствовать гидролизу? Подтвердите уравнением реакции.

## Задача 2

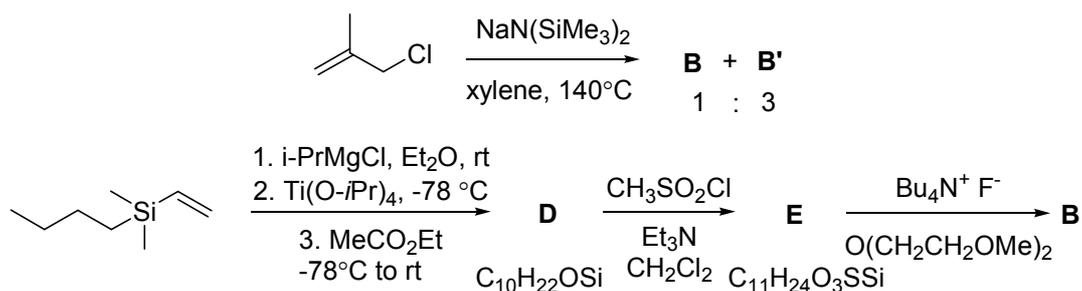


**Рисунок.** Бананы, обработанные соединением **B** при концентрации от 0 до 0.005 ppm, с последующей обработкой соединением **A** при 300 ppm и экспозицией на воздухе в течение 7 дней.

Два бинарных, газообразных при нормальных условиях вещества **A** и **B** (содержат 14.37% и 11.18% элемента **X**, соответственно), являются регуляторами созревания плодов растений и широко используются при перевозке и хранении фруктов и овощей. Вещество **A** синтезируется в природе в результате цикла Янга, фрагмент которого приведен на схеме:



Вещество **B** не является природным. Изначально его получили при обработке метиллихлорида сильными основаниями в смеси с изомером **B'**, который обладал большей симметрией, чем **B**. Однако этот метод не получил практического применения, так как не давал возможности четкого дозирования газообразного вещества **B**. В 2012 году эта проблема была решена химиками из Egun Biotechnologies (Южная Корея), предложившими метод, приведенный на нижеприведенной схеме. Возможность строгого дозирования **B** основана на том, что вещество **E**, которое было получено при мезилировании продукта реакции Кулинковича **D**, при обработке рассчитанным количеством фторид-иона количественно дает необходимое количество вещества **B**.



1. Напишите структурные формулы соединений **A**, **B**, **B'** и **C**, если известно, что **B** и **B'** имеют такой же углеродный скелет, как и ахиральное соединение **C**.
2. Расшифруйте соединения **D** и **E**, если известно, что они являются *транс*-изомерами.
3. Рассчитайте необходимое количество (в мл) 2.3 М раствора Bu<sub>4</sub>NF в ДМФА и минимальное количество соединения **E** (в г) для достижения концентрации соединения **B** в контейнере с размерами 12.0 · 2.3 · 2.4 м уровня 0.005 ppm.

50-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2016	Москва
I теоретический тур	Задания

### Задача 3

Металл **A** получают путем восстановления его оксида **B** углем после обжига сульфида, который получают при переработке полиметаллических (CuS, PbS) сульфидных руд. Металл **A** известен как один из основных компонентов сплава Вуда.

Растворяется **A** только в кислотах окислителях. Например, взаимодействие с 30%-ной HNO<sub>3</sub> приводит к образованию нитрата **C**, который при попадании в воду легко подвергается гидролизу с образованием основных солей, состав одной из которых можно записать как [A<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O. Поэтому соли металла **A** растворяют не в воде, а в растворах соответствующих кислот.

Добавление же щелочи к **C** приводит к выпадению осадка гидроксида **D**. Окислением **D** персульфатом калия в щелочной среде получают соединение **E**, которое используют в практике неорганического синтеза в качестве сильного окислителя. Так, взаимодействие **E** с сульфатом переходного металла приводит к получению другого окрашенного окислителя **F**, раствор которого имеет интенсивную широкую полосу поглощения в зеленой области (550 нм).

При нагревании осадка **D** до 150°C образуется **B**, представляющий собой желтые кристаллы, причем потеря массы при этом процессе составляет 10.4%. Соединение **B** обычно получают термолизом различных органических соединений металла **A**: ацетатов, β-дикетонатов и других МОС. Сплавлением **B** с пероксидом натрия в атмосфере кислорода синтезируют натриевый аналог **E**.

1. Определите соединения **A – F** и запишите перечисленные реакции их получения.
2. Укажите элементный состав сплава Вуда, и из предложенных вариантов применения сплава Вуда в листе ответов выберите верные.
3. Изобразите строение шестиядерного катиона [A<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>6+</sup>, если известно, что структура содержит такие элементы симметрии как три оси второго порядка и три плоскости зеркального отражения.
4. Какова окраска соединения **F**? В рамках какой модели (МВС, ТКП, ММО) можно объяснить возникновение окраски **F**? Дайте краткое пояснение.

Задача получения **B** приобрела в последние десятилетия особое значение в связи с обнаружением ВТСП свойств у сложных оксидных материалов, содержащих **A**.

5. Укажите признаки сверхпроводящего состояния среди вариантов, приведенных в листе ответов.

50-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2016	Москва
I теоретический тур	Задания

## Задача 4

The Coca-Cola Company в рамках борьбы за уменьшение антропогенного влияния на биосферу разработала и внедрила в производство пластиковую тару для своих напитков, которая, по уверению компании, содержит до 30% материалов растительного происхождения (так называемая технология PlantBottle). В действительности пластиковая бутылка отформована из единственного полимера **X** – продукта поликонденсации этиленгликоля с двухосновной ароматической карбоновой кислотой состава  $C_8H_6O_4$ .



1. Предложите три изомерные структурные формулы **X** и выберите ту из них, которая с наибольшей вероятностью используется в промышленном производстве.
2. Исходя из количественного содержания материалов растительного происхождения в самой таре (без наклейки и крышки), установите, какой компонент пластика получают из биосырья.

При производстве биобутылок в качестве сырья преимущественно используется сахарный тростник, одно из наиболее активно поглощающих атмосферный  $CO_2$  и эффективно использующих фотосинтез растений.

3. Предложите промышленный способ получения искомого компонента пластика из сахарного тростника. Запишите соответствующие реакции.
4. Как Вы считаете, существует ли возможность отличить обычную пластиковую бутылку от биобутылки, если они имеют идентичные геометрические размеры, рельеф и т.д.

В одном из научно-популярных обзоров содержание биокомпонента в пластике, полученном The Coca-Cola Company, рассчитывали двумя разными путями. В первом случае было получено значение 20%, во втором – 31.25%.

5. Установите, каким образом были получены эти два значения, приведя соответствующие математические уравнения и/или химические формулы.

Технология PlantBottle была внедрена в 2009 году. На начало 2014 года было выпущено 20 миллиардов биобутылок, что позволило сохранить, по данным The Coca-Cola Company, 445000 баррелей нефти (один баррель равен 159 л).

6. Оцените, бутылки какой массы использовали маркетологи в своих расчетах для демонстрации экологичности новой упаковки.

50-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2016	Москва
I теоретический тур	Задания

## Задача 5

Ниже приведена методика лабораторного синтеза вещества **A**.

На первой стадии процесса навеску дигидрата щавелевой кислоты массой 31.5 г растворяют при 70–75°C в 200 мл воды. Небольшими порциями добавляют при помешивании 6.32 г растертого в порошок перманганата калия. После окончания реакции также небольшими порциями добавляют 6.90 г поташа, а затем полученный раствор охлаждают до 4–5°C и разбавляют 160 мл охлажденной воды.

1. Приведите уравнение химической реакции, протекающей на первой стадии синтеза вещества **A**.

Вторую стадию синтеза следует по возможности проводить в полной темноте. К полученному на первой стадии раствору прибавляют 1.58 г растертого в порошок перманганата калия. Полученную смесь интенсивно перемешивают в течение 10 мин при температуре 0–2°C. Полученный красно-фиолетовый раствор фильтруют при охлаждении, а затем добавляют 200 мл сильно охлажденного этанола. Для кристаллизации смесь оставляют на 2 часа в смеси льда и соли. Выпавшие кристаллы (массовая доля калия 23.92%) отделяют на стеклянном фильтре и сушат при комнатной температуре на воздухе.

2. Установите формулу вещества **A** и приведите уравнение химической реакции, протекающей на второй стадии его синтеза.

3. Приведите суммарное уравнение получения вещества **A** по описанной методике и рассчитайте его практический выход, если масса полученного конечного продукта равна 12.8 г.

Если выделение вещества **A** проводить на свету, то оно загрязняется веществами **B** и **C** (массовая доля калия 22.65%).

4. Приведите формулы веществ **B** и **C** и уравнение соответствующей реакции.

Концентрированные водные растворы **A** окрашены в глубокий красно-фиолетовый цвет. Однако при разбавлении или подкислении окраска раствора изменяется на желтовато-коричневую.

5. Чем вызвано изменение окраски при разбавлении или подкислении водного раствора вещества **A**? Приведите уравнения соответствующей реакции.

## Задача 6

В 1888 году Ридбергом и Ритцем была выведена эмпирическая формула, которая позволила определить положения линий в спектре поглощения света атомами водорода:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right),$$

где  $\lambda$  – длина волны поглощения,  $R$  – постоянная Ридберга,  $n_1$  и  $n_2$  – натуральные числа. Спектральная серия поглощения, соответствует переходу электрона из разных состояний  $n_2$  в данное состояние  $n_1$ .

Спектральная серия	$n_1$	$n_2$	$\lambda$ , нм
Лаймана	1	3	~100
	1		121
Брэкетта	4		1456
Бальмера		3	

1. Используя данные в таблице, рассчитайте константу Ридберга  $R$  и заполните пустые клетки.

В 1913 году Бор предложил теорию строения атома водорода. Теория основана на предположении о существовании стационарных орбит, на которых электрон не излучает энергию. Переход же электрона с орбиты  $n_1$  на орбиту  $n_2$  сопровождается поглощением света (фотона) определенной длины волны.

Потенциальная энергия электрона в электростатическом поле ядра

$$E_n = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n},$$

где  $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$  Кл – элементарный заряд,  $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м – электрическая постоянная,  $r_n$  – радиус  $n$ -й орбиты. При этом  $r_n = a_0 n^2$ ,  $a_0$  – радиус первой орбиты или боровский радиус.

Известно, что кинетическая энергия электрона в атоме водорода в 2 раза меньше по абсолютному значению и противоположна по знаку потенциальной энергии.

2. Какая серия спектрального поглощения соответствует переходу электрона в основное состояние?

3. Исходя из полученного значения  $R$ , рассчитайте энергию 1 моля атомов водорода в основном состоянии.

4. Найдите радиус  $a_0$  и расстояние между 3-й и 2-й орбитой.

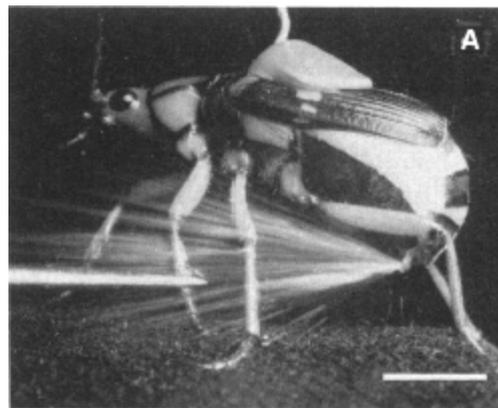
5. Какова энергия ионизации атома водорода?

6. Учитывая, что полная энергия молекулы водорода равна  $-3070$  кДж/моль (отсчитывается от энергии покоящихся ядер и электронов, находящихся на бесконечном расстоянии друг от друга), рассчитайте энергию связи атомов водорода в молекуле  $H_2$ .

Дополнительные данные:  $h = 6.627 \cdot 10^{-34}$  Дж·с,  $c = 3 \cdot 10^8$  м·с<sup>-1</sup>.

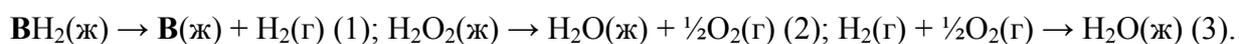
## Задача 7

Жуки-бомбардиры обладают уникальным защитным механизмом. В случае опасности они извергают горячую струю раствора репеллента, отгоняющую обидчика (см. рисунок). Струя формируется за счет химической реакции с участием пары веществ, поступающих в реакционную камеру из резервуаров в теле жука. Один из компонентов реакционной смеси – вещество класса гидрохинонов ( $\text{BH}_2$ ).



1. Массовая доля кислорода в  $\text{BH}_2$  25.78%. Установите его структуру.

Второй компонент реакционной смеси – пероксид водорода. В реакционной камере в присутствии ферментов каталазы и пероксидазы протекает следующий набор реакций:



2. Запишите суммарное термохимическое уравнение реакции  $\text{BH}_2$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Стандартные энтальпии образования  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$  и  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{ж})$  равны, соответственно,  $-285.83$  кДж/моль и  $-187.78$  кДж/моль.

3. Определите стандартную энтальпию реакций (2) и (3).

Стандартный электродный потенциал электрода ( $\text{BH}_2/\text{B}$ ) относительно стандартного водородного электрода равен  $0.7175$  В при  $0^\circ\text{C}$  и  $0.6805$  В при  $50^\circ\text{C}$ .

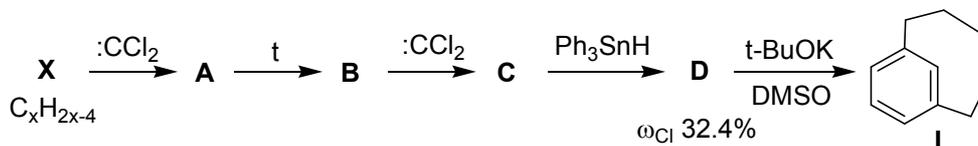
4. Определите стандартную энтальпию реакции (1) и суммарной реакции, записанной вами при ответе на вопрос 2.

Состав смеси в реакционной камере жука: 10 масс.%  $\text{BH}_2$ , 25 масс.%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , остальное – вода.

5. Приближенно считая, что теплофизические свойства всех участников описанных реакций примерно соответствуют таковым для воды (удельная теплоемкость в жидкой фазе  $4.2$  Дж/град·г и в паре  $2$  Дж/град·г, удельная теплота испарения  $2256$  Дж/г) установите конечную температуру извергаемой жуком смеси. Из списка в Листе ответов выберите корректное с точки зрения физической химии название извергаемой бомбардиром смеси.

### Задача 8

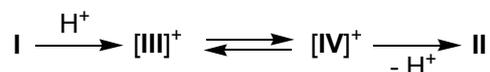
В 1984 году L. W. Jenneskens с сотрудниками впервые получили углеводород **I**, имеющий необычную структуру. При этом в качестве исходного соединения был использован моноциклический углеводород **X**.



Известно, что: а) соединение **A** и его изомер **B** можно описать как продукты 1,2- и 1,4-присоединения дихлоркарбена к **X**; б) **X** реагирует с акролеином ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ ) с образованием бициклического продукта **E**; в) при озонировании 1 моля **X** с последующим восстановлением озонида цинком в уксусной кислоте образуются 2 моля  $\text{CH}_2\text{O}$  и 1 моль соединения **F**, в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  которого наблюдаются 3 сигнала с соотношением интенсивностей 2:2:1; г) для **D** существует 4 диастереомера.

1. Напишите структурные формулы веществ **X**, **A** – **F**.
2. Приведите строение диастереомеров **D**.

Углеводород **I** обладает необычными для класса аренов химическими свойствами. Так, он способен вступать в реакции присоединения, а в кислой среде изомеризуется в термодинамически более стабильное вещество **II**, причем реакция протекает через промежуточное образование изомерных карбокатионов  $[\text{III}]^+$  и  $[\text{IV}]^+$ .



3. Напишите структурные формулы **II** – **IV**, учитывая, что **I** и **II** – изомеры положения.