

Задача 1

Each metal has a certain power, which is different from metal to metal, of setting the electric fluid in motion...

Алессандро Вольта (1745–1827)

Первый гальванический элемент был изобретён в 1800 году А. Вольтой, который основывался на экспериментах Л. Гальвани. Впоследствии гальванические элементы нашли широкое применение в науке, технике и быту.

Левая полуячейка электрохимического элемента состоит из железного электрода (в избытке), который окисляется при работе, и водного раствора нитрата железа (III) с концентрацией 0.01 М. Правая – из графитового электрода и смеси нитратов железа (II) и (III) с концентрациями 0.05 М и 0.30 М соответственно. Объём каждой полуячейки равен 1 л.

1. Укажите, какой из электродов является катодом, а какой – анодом, а также род этих электродов
2. Запишите схему ячейки в виде $(-)\dots||\dots| \dots(+)$
3. Запишите полуреакции на электродах и общую реакцию
4. Основываясь на данных о подвижности ионов (μ°), выберите самое подходящее ионное соединение(-я) для солевого мостика

Катион	$\mu^\circ, \text{м}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}\cdot 10^9, 25^\circ\text{C}$	Анион	$\mu^\circ, \text{м}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}\cdot 10^9, 25^\circ\text{C}$
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$	61.6	$\text{F}^{-}(\text{aq})$	51.5
$\text{K}^{+}(\text{aq})$	73.5	$\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	70.3
$\text{NH}_4^{+}(\text{aq})$	76.1	$\text{NO}_3^{-}(\text{aq})$	74.1
$\text{H}^{+}(\text{aq})$	205	$\text{Br}^{-}(\text{aq})$	81.8

Из термодинамических данных известно, что стандартные энтропии $\text{Fe}(\text{тв})$, $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ и $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ при 25°C составляют 27.3, -137.7 и -316.0 Дж/моль·К, соответственно. Увеличение температуры на 20°C приводит к уменьшению константы равновесия общей реакции в ячейке K в 85 раз.

5. а) Укажите ион, стандартная энтропия которого в водном растворе условно принимается равной нулю? б) Укажите причину того, что энтропия трёхзарядного иона намного ниже, чем двухзарядного (выберите вариант в листе ответов); в) Рассчитайте энтропию, энтальпию и энергию Гиббса (при 25°C) полной реакции. Считайте, что $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ – постоянные величины в данном диапазоне температуры. $R = 8.314$ Дж/моль·К, $F = 96485$ Кл/моль (константа Фарадея)
6. Рассчитайте (в вольтах, с точностью до 3-х знаков после запятой) начальную ЭДС ячейки и начальные потенциалы катода и анода при 25°C , если известно, что $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.447$ В.
Ячейка работала 3 ч 20 мин до полного использования.
7. Какова была средняя сила тока в цепи?

52-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2018	Минск
I теоретический тур	Задания

Задача 2

Кислоту **B** ($pK_a = 0.77$) в лабораторных условиях удобно получать действием одной из кислот **X** ($pK_a = -1.74$), **Y** ($pK_a = -1$) или бинарной **Z** ($pK_a = 11.65$) на твердое (при н.у.) простое вещество **A** при нагревании. На практике при синтезе во всех случаях из раствора выделяются газы, а очень хорошо растворимый в воде продукт остается в растворе. После окончания реакции полученный водный раствор аккуратно упаривают и получают конечный продукт. При нагревании до 110°C полученный продукт плавится с разложением и превращается в вещество **C**, в котором массовая доля химического элемента, из которого состоит **A**, составляет 74.69%. Нагревание **C** в токе воздуха при 220°C приводит к потере 1.77% массы и образованию твердого вещества **D**. При нагревании **D** на воздухе до 300°C приводит к его полному разложению, при этом в тигле не остаётся твердого остатка.

Прокаливание безводной бариевой соли кислоты **B** при определенной температуре на воздухе приводит к потере массы и превращению в соль **E**, которую невозможно получить в водной среде.

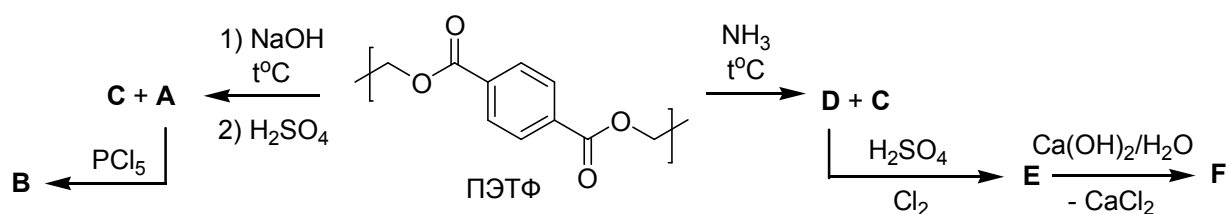
Если навеску **B** массой 6.00 г нагреть в чашке с избытком концентрированной серной кислоты, то из реакционной смеси можно выделить соединение **F**, в котором массовая доля химического элемента, из которого состоит **A**, составляет 66.46%. В ходе этого синтеза также выделяется 382 см^3 (н.у.) газа, плотность которого по воздуху немного больше 1. Если после выделения и сушки соединение **F** медленно промывать холодной водой на стеклянном фильтре, то оно превращается в вещество **G**, имеющее такой же качественный состав, как **D**, но содержащее в 1.190 раз меньше кислорода.

1. Установите формулы **A – D**, **X**, **Y** и **Z**.
2. Приведите уравнения реакций, протекающих в ходе описанных в задаче способов получения **B**.
3. Установите состав соли **E** и приведите уравнение ее получения.
4. Установите состав **F** и приведите уравнение ее получения.
5. Установите состав вещества **G** и приведите уравнения соответствующих реакций.
6. В водном растворе кислота **B** при комнатных условиях реагирует с кислотой **H** с образованием двух новых кислот. Предложите уравнение реакции.

Задача 3

В середине 60-х годов прошлого века в лабораториях компании DuPont было разработано высокопрочное волокно на основе полимера **X**, синтезируемого поликонденсацией эквимольной смеси мономеров **B** и **F**. Благодаря образованию межмолекулярных водородных связей, это волокно устойчиво к динамическим нагрузкам (в несколько раз прочнее стали). Это волокно используется для изготовления легких и прочных деталей спортивного снаряжения, бронежилетов, тросов и кабелей. Волокно сохраняет выдающиеся механические свойства при температуре от -196 до 420°C , что позволяет применять его в производстве пожарного снаряжения и криогенного оборудования.

B и **F** можно получить при переработке пластиковых бутылок, изготовленных из полиэтилентерефталата (ПЭТФ).



1. Расшифруйте цепочку реакций, протекающих при переработке ПЭТФ.
2. а) Изобразите структуру повторяющегося звена **X**.
 б) Определите среднюю степень полимеризации n (количество повторяющихся фрагментов) в полимере, полученном из **B** и **F** в равновесных условиях с константой равновесия реакции между функциональными группами **B** и **F** $K_{\text{равн}} = 10^6$.
3. Рассчитайте, сколько бутылок массой 20 г необходимо переработать для изготовления одного бронежилета, содержащего 2 кг **X**, если каждая из стадий, приведенных на схеме, протекает с выходом 90% (переход ПЭТФ \rightarrow **A** – одна стадия).
4. Изобразите водородные связи между полимерными цепочками, содержащими минимум по два повторяющихся звена. Укажите, сколько водородных связей образуется в расчете на повторяющееся звено.
5. Рассчитайте массы защитных элементов бронежилета размером 60·60 см, выполненных из стали и из армирующего волокна на основе **X**, способных остановить пулю массой 4.7 г диаметром 5 мм, летящую перпендикулярно жилету со скоростью 247 м/с. $\rho_{\text{стали}} = 7.7 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{X}} = 1.44 \text{ г/см}^3$. Глубина проникновения пули: $L = \alpha \cdot m \cdot \left(\frac{V}{d}\right)^2$, где d , V , m – диаметр, скорость и масса пули; коэффициент α для полимера и стали равен $1.35 \cdot 10^{-9}$ и $5.84 \cdot 10^{-10} \text{ м} \cdot \text{с}^2/\text{кг}$, соответственно.

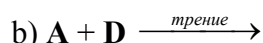
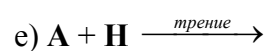
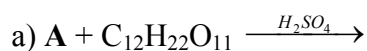
Задача 4

До середины XIX века разжигание огня было весьма утомительным занятием. Коренные изменения произошли с открытием веществ, способных воспламеняться при достаточно невысоких температурах. Первый шаг к созданию подобия современных спичек был сделан в 1805 году. Головка первых спичек покрывалась смесью веществ **A**, **B**, **C**, сахарной пудрой и смолой, выделенной из акации. Однако зажигались они не от трения, а при погружении спички в концентрированную H_2SO_4 . Более удобными в использовании стали спички, сделанные в 1826 году. Головки этих спичек состояли из веществ **A**, **D** и также акациевой смолы. Изъяном этого варианта было выделение большого количества газа **E** с неприятным запахом. С целью устранения этого недостатка, в 1830 году были предложены спички, загорающиеся при реакции **A** и ядовитого вещества **F**, инициирующей даже малейшим трением. Чтобы снизить риск самовоспламенения, в 1836 году вещество **A** было заменено на **G**. Для создания «безопасных спичек» **F** было заменено на нетоксичное вещество **J**, образующегося при медленном нагревании **F** в герметичном сосуде. К началу XX века стали производиться спички, в основе которых были вещества **A** и **H**, которое получается при нагревании **F** и **B** выше $100^\circ C$.

1. Определите вещества **A – J**, **L**, если известно, что:

- 1) газ **E** образуется при сгорании веществ **B**, **C**, **D**, **H** и **L** в токе кислорода.
- 2) массовая доля **B** в веществе **H** 43.6%.
- 3) при реакции **G** и 0.80 г **B** выделяется 690 мл газа **E** ($400^\circ C$, 1 атм) и образуется 2.99 г твердого вещества черного цвета **L** ($G + 2B \rightarrow E + L$), окисляющегося в токе кислорода при $1200^\circ C$ и давлении 1 атм также с выделением **E** в объеме 1.51 л ($2L + 3O_2 \rightarrow 2E + \dots$).
- 4) **C** восстанавливается железом до металла, находящегося при н.у. в жидком агрегатном состоянии.
- 5) элементарная ячейка **D** имеет следующие параметры: $a = 1.131$ нм, $b = 0.3837$ нм, $c = 1.123$ нм, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, число формульных единиц $z = 4$. Расчетная плотность **D** равна 4.63 г/см³.
- 6) вещество **A** было впервые получено всего за 19 лет до начала его применения в производстве спичек при пропускании хлора через горячий раствор KOH.
- 7) **F** обладает высокой реакционной способностью, сгорает в Br_2 и Cl_2 , легко окисляется кислородом воздуха. Напрямую не взаимодействует с водородом, однако гидрид **F** может быть получен при его взаимодействии с раствором щелочи.

2. Напишите уравнения реакций:



52-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2018	Минск
I теоретический тур	Задания

Задача 5

При длительной жарке или хранении в жирах накапливаются продукты радикального окисления. Окисление жиров изучают, нагревая их в присутствии кислорода. Один и тот же растительный жир подвергли различной обработке.

1. Исходный триглицерид в количестве 88 мг растворили в подходящем растворителе, ввели уксусную кислоту и 0.5 мл 5.0 М раствора перекиси водорода (при этом *in situ* образуется надуксусная кислота, переводящая связь C=C в эпоксид). Оставшийся после реакции избыток перекиси выделил из KI количество иода, эквивалентное 8.8 мл 0.50 М раствора тиосульфата. Считая эпоксидование количественным, оцените количество двойных связей в образце. Запишите необходимые уравнения реакций и структуру исходного жира, если все жирнокислотные остатки в нем одинаковы.

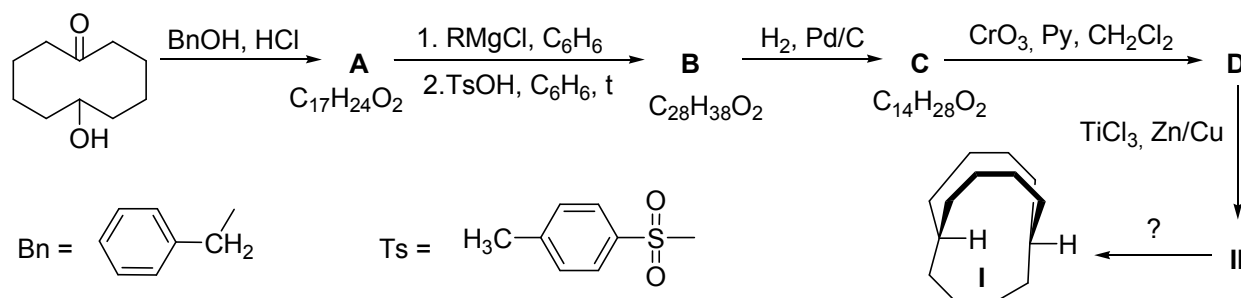
2. Другую порцию такого же жира массой 10 г длительно нагревали на воздухе при 50°C, при этом образовались гидропероксиды, содержащие фрагмент C–O–O–H. К жиру добавили избыток KI и оттитровали выделившийся иод 2.2 мл 0.100 М тиосульфата. Изобразите структуру одного из моногидропероксидов (взаимодействует только один из жирнокислотных остатков) и запишите реакции его образования и взаимодействия с KI в кислой среде. Определите перекисное число жира ПЧ (ммоль поглощенного O₂/кг жира).

3. а) Такой же жир в количестве 88 мг (если вы не определили структуру жира в п. 1, примите его молярную массу равной 700 г/моль) эмульгировали в растворе поверхностно-активного вещества и окислили перманганатом в кислой среде при нагревании, для чего потребовалось 0.48 ммоль KMnO₄. Сколько электронов теряет молекула жира в этой реакции? Запишите формулы продуктов, образовавшихся после окисления жира KMnO₄.

б) Аналогичная процедура, проведенная с 88 мг жира, содержащего гидропероксиды, потребовала 0.54 ммоль KMnO₄. Запишите уравнение реакции продукта термодеструкции с перманганатом, если на месте перокси-группы образуется кето-группа. Рассчитайте количество гидропероксидных групп на молекулу жира.

Задача 6

В 1984 году группой Джона МакМурри – американского химика, автора известного на Западе учебника «Organic Chemistry», который претерпел уже 9-е издание – были синтезированы интересные мостиковые полициклические соединения **I** и **II** по схеме:



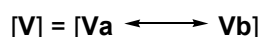
1. В синтезе **I** превращение **D** в **II** – т.н. реакция МакМурри. Если вместо **D** в нее ввести $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**III**), то будет получено соединение C_6H_{12} (**IV**). Установите строение **III** и **IV**, если в ИК-спектре **III** присутствует интенсивная полоса поглощения при 1715 см^{-1} , а в ЯМР ^1H спектре **IV** обнаружен только один синглет.

Для **I** и **II** характерен необычный тип стереоизомерии – т.н. in/out-изомерия.

2. Изобразите структурные формулы **Ia** и **Ib** (in,in- и out,out-стереоизомеров **I**, соответственно).

3. Расшифруйте структуры **A** – **D**, RMgCl , **II** и укажите реагенты на стадии $\text{II} \rightarrow \text{I}$, если в спектре ЯМР ^1H реактива Гриньяра RMgCl ($w_{\text{C}} = 59.24\%$, $w_{\text{Mg}} = 10.90\%$) присутствуют синглет, триплет, триплет, квинтет, квинтет и мультиплет ($\delta = 7.5$ м.д.) с соотношением интегральных интенсивностей 2:2:2:2:2:5, а **B** содержит эндоциклическую двойную связь. Укажите конфигурацию **B** (*Z/E*).

При обработке **II** CF_3COOH при 40°C он количественно превращается в **[V]**, который обладает повышенной для данного класса интермедиатов стабильностью. Альтернативно **[V]** можно синтезировать из **I** при действии трифторметансульфоновой кислотой, что сопровождается выделением газа **X**. Структура **[V]** содержит мостиковую двухэлектронную трехцентровую связь и более симметрична по сравнению с **I**, о чем свидетельствуют данные спектров ЯМР ^1H (в частности, молекула **[V]** имеет на одну плоскость симметрии больше, чем **I**). Описанные закономерности и повышенная устойчивость **[V]** связаны с тем, что для него можно представить две резонансные структуры:



4. Напишите структурные формулы **[V]**, **Va**, **Vb**, **X**. Предположите, какой из in/out-стереоизомеров **I** (**Ia** или **Ib**) сможет вступить в аналогичные превращения.

Задача 7

За некоторым необратимым химическим превращением вещества **X** в вещество **W**, проходящим в растворе, и включающим в себя только последовательные стадии, наблюдали при помощи спектрофотометрии на длине волны $\lambda_1 = 320$ нм в кювете длиной оптического пути 0.5 см. Исходно был взят 0.00131 М раствор чистого вещества **X**. Полученная зависимость оптической плотности A от времени представлена в таблице:

t , мин	0	2	4	6	10	20	50	100	∞
A	0.982	2.073	2.538	2.727	2.883	2.713	2.369	1.919	0.681

- Каково минимальное число последовательных стадий, составляющих превращение **X** в **W**?
- Вычислите коэффициент экстинкции (с указанием его размерности) вещества **X** на указанной длине волны.
- Серия стандартных растворов конечного продукта превращения (**W**) была исследована спектрофотометрически при длине волны 320 нм в кювете с длиной оптического пути 1 см. По приведённым данным прибора рассчитайте коэффициент экстинкции **W**.

$c(\mathbf{W})$, М	0.00100	0.00200	0.00300	0.00500
A	0.56	1.08	1.60	2.64

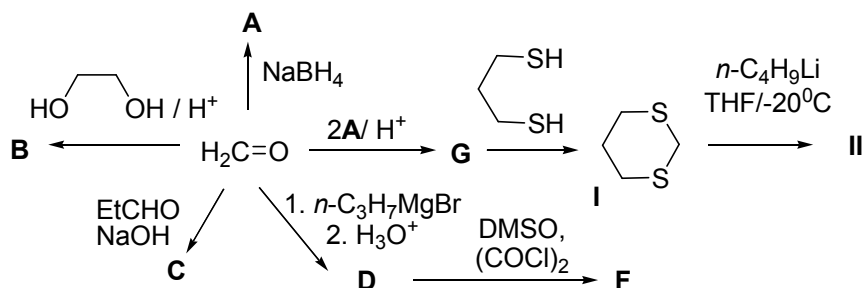
- Принимая предложенное вами число элементарных стадий (1-й порядок), запишите схему превращения **X** (используйте данные пункта 3).
- Оцените коэффициенты экстинкции на длине волны 320 нм для промежуточных веществ, участвующих в предложенной вами схеме.
- Оцените все константы скорости (мин^{-1}) для предложенной вами кинетической схемы.
- У начального и конечного веществ существует изобестическая точка на длине волны $\lambda_2 = 710$ нм, причём известно, что ни одно из промежуточных веществ в этой точке не поглощает излучение. Схематично изобразите зависимость оптической плотности от времени (включите условную точку $t = \infty$), если за раствором следить на этой длине волны. Укажите особенности вашего графика, если они есть.

Для справок: Закон Бугера-Ламберта-Бера: $A = \epsilon lc$, для реакции 1-го порядка: $c(t) = c_0 \cdot \exp(-kt)$. Изобестическая точка пары веществ – длина волны, при которой коэффициенты экстинкции обоих веществ равны

Задача 8

Синтоны для вермикулина. В 1967 году Элайасом Дж. Кори в органический синтез было введено понятие «синтон» – реальная или идеализированная структурная единица молекулы, которая может быть введена в химический синтез известными приёмами. Синтон не существует как конкретный реагент, это формальная частица (ион, радикал или карбен). Каждому синтону может соответствовать один или несколько реальных реагентов, и наоборот, один

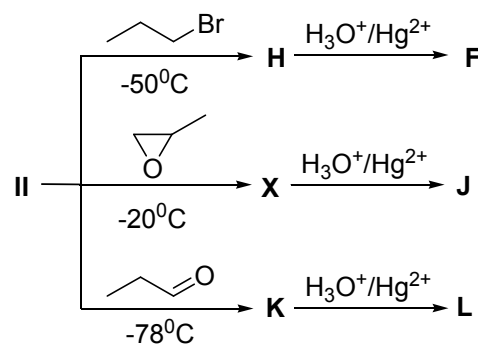
реагент может являться синтетическим эквивалентом для нескольких синтонов. Ярким примером таких реагентов является формальдегид, который может в реакциях выступать как C₁-электрофил, а при превращении в 1,3-дитиан **I** претерпевает ретросинтетическое изменение полярности и становится C₁-нуклеофилом. Реальным нуклеофильным реагентом в данном случае является литийорганическое соединение **II**.



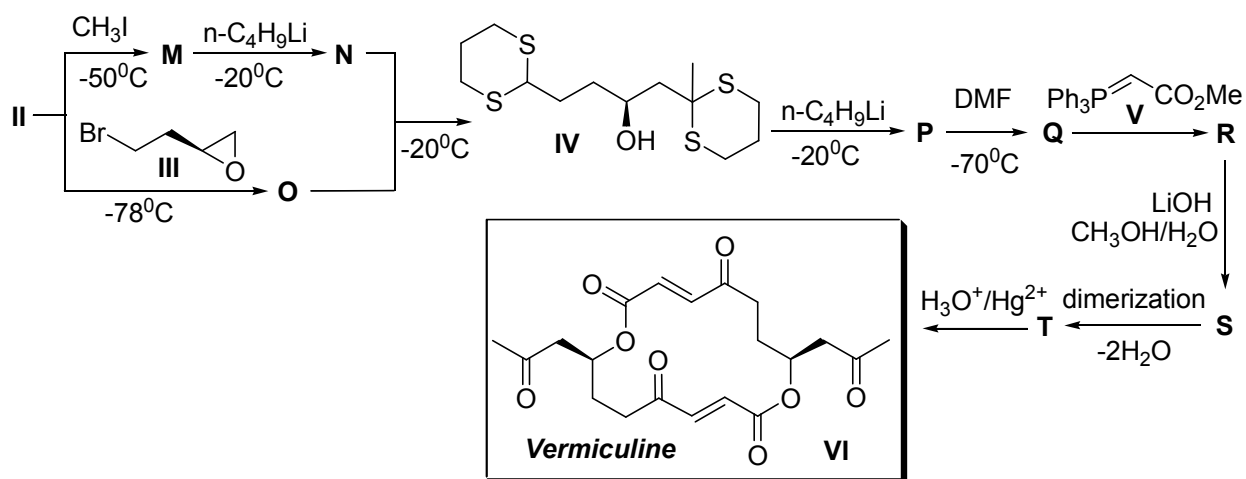
1. Расшифруйте вещества **A, B, C, D, F, G, II**.

Соединение **II** успешно используется для селективного синтеза гомо- и полифункциональных соединений (см. схему справа)

2. Расшифруйте вещества **H, X, J, K, L**, если **J, L** и **C** – изомеры, спектры ЯМР ¹H которых в области ~ 10 м.д. содержат дублет (для **L** и **C**) и триплет (для **J**).



Использование дитиана **I** позволило разработать эффективные “короткие” варианты синтеза полифункциональных природных соединений, например, антибиотика – вермикулина (**IV**), выделенного из *Talaromyces vermiculatus*:



3. Расшифруйте вещества **M, N, O, P, Q, R, S, T** в схеме, если молярная масса **IV** меньше, чем молярная масса **Q** на 8.64%. Структуры **T** и **III** – изоцикличны, причем в молекуле **T** количество атомов водорода вдвое больше, а атомов кислорода вдвое меньше, чем в **VI**, а число атомов углерода в **T** на 60% больше, чем в **VI**.