

**Задачи заключительного тура олимпиады по химии 2018/19 уч.г.
11 и 12 классы**

Задача 1. Закон Гесса

Известны стандартные энтальпии следующих реакций:

- | | |
|--|---|
| 1. $\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ | $\Delta H_{\text{r1}}^\circ = -44,01 \text{ кДж}$ |
| 2. $\text{CO}(\text{г}) + 0,5\text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{г})$ | $\Delta H_{\text{r2}}^\circ = -282,98 \text{ кДж}$ |
| 3. $\text{C}(\text{тв}) + 0,5\text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{CO}(\text{г})$ | $\Delta H_{\text{r3}}^\circ = -110,53 \text{ кДж}$ |
| 4. $\text{C}(\text{тв}) + 2\text{H}_2(\text{г}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{г})$ | $\Delta H_{\text{r4}}^\circ = -74,52 \text{ кДж}$ |
| 5. $\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$ | $\Delta H_{\text{r5}}^\circ = -90,41 \text{ кДж}$ |
| 6. $2\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж}) + 2,5\text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{г}) + \text{CO}(\text{г}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ | $\Delta H_{\text{r6}}^\circ = -1245,44 \text{ кДж}$ |

а) Напиши уравнение реакции полного сгорания метана. (1)

б) Рассчитай энтальпию сгорания метана. (2)

На электростанции сжигают метан (скорость потока $v_1 = 932 \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1}$, энтальпия потока $h_1 = 13,73 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) в избытке кислорода (скорость потока $v_2 = 17260 \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1}$, энтальпия потока $h_2 = 8,968 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Из камеры сгорания ($T_3 = 1750 \text{ К}$) газы направляются в турбину, эффективность производства электричества которой составляет $\eta = 32\%$. Из турбины газы выходят при температуре $T_4 = 880 \text{ К}$ (энтальпия потока $h_4 = 18,52 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).

с) Рассчитай, сколько электроэнергии производит электростанция (МВт). (3)

д) Приведи два способа того, как можно использовать смесь газов из турбины для повышения эффективности работы электростанции. (2) **8 р**

Задача 2. Спектроскопические методы

Химик-аналитик Сиим спутал результаты анализа вещества **У** с документами по другим веществам. К счастью, около его весов находилось лишь семь веществ: пропилацетат, пропан-2-ол, метилэтиловый эфир, этилацетат, пропан-1-ол, пропионитрил и уксусная кислота. У аналитика Сиима были инфракрасный спектр (ИК), а также спектр ядерного магнитного резонанса (^1H ЯМР) вещества **У**.

ИК спектр возникает вследствие поглощения инфракрасного излучения анализируемым веществом в диапазоне волновых чисел прим. $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$), в результате которого увеличивается амплитуда колебания связанных между собой атомов. Поглощение ИК-излучения зависит от атомов и типа связи между ними. Различным комбинациям атомов и связей соответствуют различные волновые числа. Например, C--H связи в алкенах поглощают ИК-излучение с волновыми числами чуть более 3000 см^{-1} , а связь C--O в простых эфирах в промежутке прим. $1050\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$. Линии поглощения характерные для некоторых связей приведены в таблице.

Связь	Классы соединений	Волновое число (см^{-1})	Интенсивность поглощения
C--H	ненасыщенные соединения, например, алкены и арены	3010–3095	средняя
C--H	большинство органических веществ	2800–3000, 1340–1470	средняя–высокая
$\text{C}\equiv\text{N}$	Нитрилы	2000–2300	средняя–высокая
$\text{C}=\text{C}$	Алкены	1610–1680	различная
C--O	спирты, эфиры, карбоксильные кислоты и сложные эфиры	1050–1300	высокая
C=O	альдегиды, кетоны, карбоксильные кислоты, сложные эфиры	1690–1760	высокая

В ^1H ЯМР спектроскопии сигналы обусловлены атомами водорода в молекуле. Атомам водорода, связанным с идентичными атомами, соответствуют сигналы в одной и той же части спектра. Например, в спектре пропан-1,2-диена есть только один сигнал, соответствующий всем четырем атомам водорода. Атомам водорода, связанным с отличающихся друг от друга группами, соответствуют сигналы в разных частях спектра. Так, например, в спектре 1-хлоро-3-фторпропан-1,2-диена есть два сигнала: один соответствует атому водорода, сосед которого связан с хлором, а другой атому водорода, сосед которого связан с фтором. Спектр выглядит сложнее, если рядом с соседом связанного с данным водородом атома находится другой атом водорода. Например, на рисунке 1 сигнал от водорода, обозначенного кружочком, расщепляется на два. Если соседний (по отношению к атому, связанному с водородом) атом связан с большим количеством атомов водорода, то и сигнал расщепляется на большее число сигналов, как например сигнал водорода, обозначенного ромбом на рисунке 1.

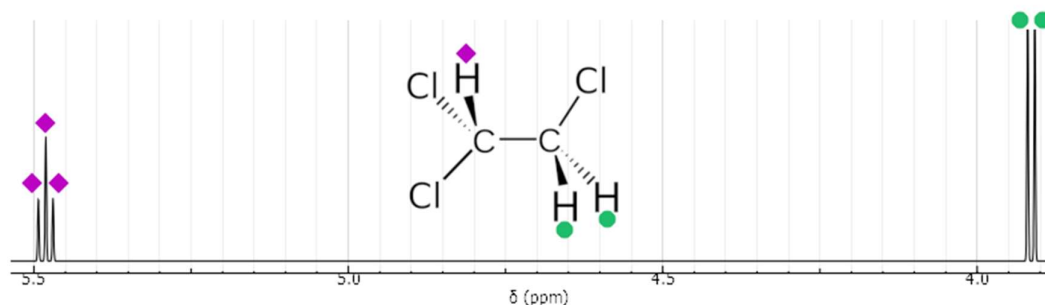
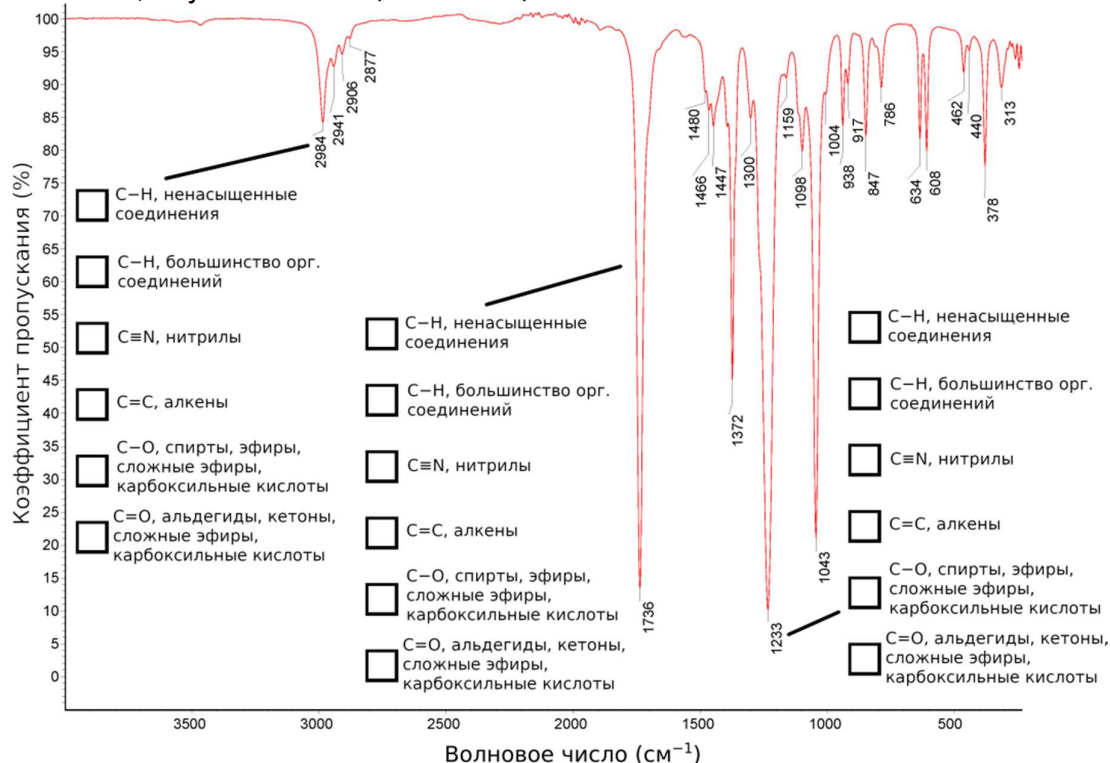
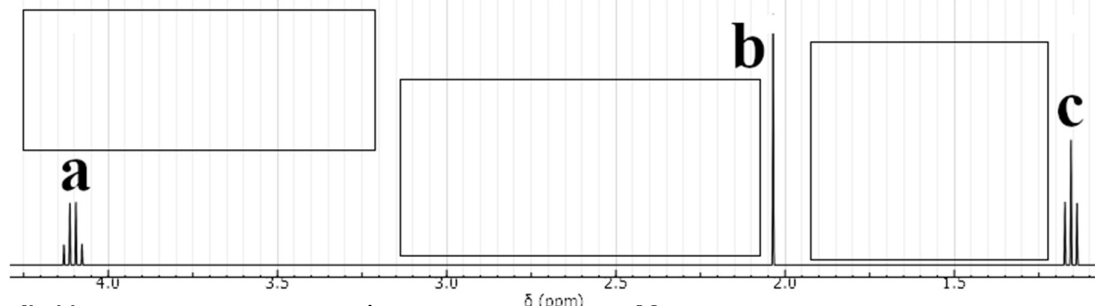


Рисунок 1: Интерпретация ^1H ЯМР спектра на примере 1,1,2-трихлорэтана. Атомы водорода, обозначенные одинаковым маркером, эквивалентны, и им соответствуют сигналы, помеченные тем же маркером.

а) Интерпретируй наиболее значимые сигналы в ИК спектре, отметив крестиком связи, обуславливающие поглощение. (3)



- б) Отметь крестиком те соединения, в чьих спектрах не может быть трёх полос поглощения, интерпретированных в пункте а). (2)
- с) Интерпретируй ЯМР спектр, вписав в отведенные для этого места соответствующие структурные части вещества **Y** и отметив атомы водорода, которые соответствуют сигналам, обозначенным **a**, **b** и **c**. Приведенные структурные части должны объяснять расщепление сигналов. (3)

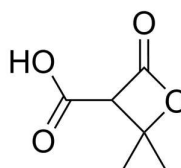


- д) Напиши структурную формулу вещества **Y**. (1) 9 p

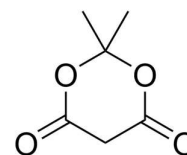
Задача 3. Кислота Мельдрума

Кислота Мельдрума широко используется в органическом синтезе. Впервые ее получил в 1908 году А. Н. Мельдрум в результате реакции конденсации между пропанолом и пропандиовой кислотой.

Мельдрум предположил, что структура полученного соединения – **A**, так как вещество реагирует с щелочами как одноосновная кислота, а при нагревании разлагается с выделением CO_2 . Правильную структуру кислоты Мельдрума (**B**) определили только спустя 40 лет. Структура **A**, предложенная Мельдрумом, соответствует экспериментальным наблюдениям, так как в ней присутствует одна карбоксильная группа, а также карбонильная группа в β -положении, что способствует разложению соединения при нагревании.

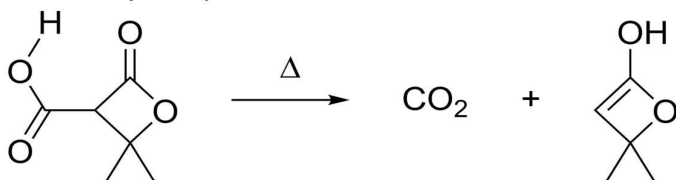


A



B

- а) Дополни нижеприведенную схему, обозначив стрелками движение электронов в ходе реакции.



A

C

(1)

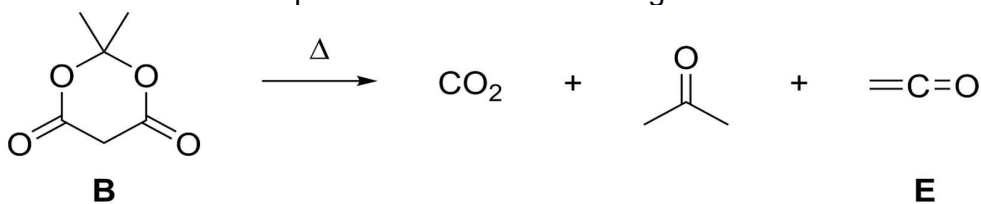
Соединение **C** находится в равновесии с таутомером **D**.

- б) Приведите структурную формулу таутомера **D**. (1)
- с) Какой из таутомеров (**C** или **D**) стабильнее? Отметь правильный ответ крестиком. (1)

Подлинная структура кислоты Мельдрума также соответствует экспериментальным наблюдениям: имеется кислый протон и возможна реакция разложения, приводящая к выделению CO_2 .

- д) Напиши уравнение реакции между кислотой Мельдрума (**B**) и основанием (NaOH). Объясните, чем обусловлена кислотность **B**. (2)

- e) Meldrumi happe (**B**) termilisel lagunemisel moodustuvad atsetoon, süsihappegaas ja keteen (**E**). Täienda alltoodud reaktsiooniskeemi, näidates nooltega, kuidas toimub elektronide ümberpaiknemine reaktsiooni käigus.



(1)

- f) Кислота Мельдрума (**B**) разлагается, при термическом воздействии, на ацетон, углекислый газ и кетен (**E**). Дополни нижеприведенную схему, обозначив стрелками движение электронов в ходе реакции.

(1)

Кислоту Мельдрума до сих пор синтезируют по методу, опубликованному в 1908 году. Для реакции между пропанолом и пропандиовой кислотой используют ацетангидрид в качестве реагента и серную кислоту в качестве катализатора. На первом этапе пропандиовая кислота реагирует с одним эквивалентом ацетангидрида, в результате чего образуется вещество **F**. Затем вещество **F** реагирует с енольной формой пропанона (**G**), в результате чего образуется кислота Мельдрума.



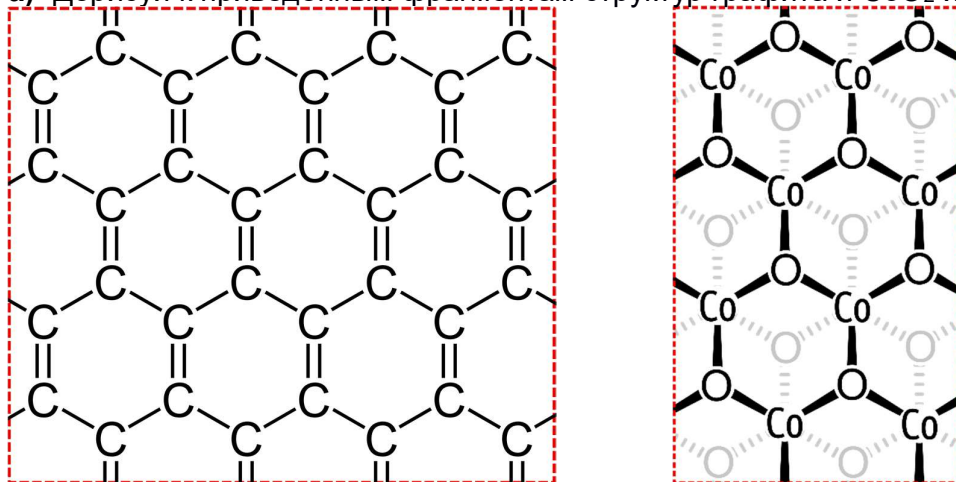
- g) Нарисуйте структуры вещества **F** и енольной формы пропанона **G**.

(2) 9 p

Задача 4. Химические источники тока

Никола Тесла изобрел секретную машину времени и отправился назад во времени в эпоху Майкла Фарадея, чтобы вместе с ним посетить 2019ый год. Во время поездки они нашли батарею на заводе Теслы и обнаружили, что она может быть хорошо описана законами Фарадея об электролизе. Один из электродов в литий-ионной батарее – это графитовый электрод, а второй электрод изготовлен из оксида лития-кобальта(III). Во время электролиза и зарядки в батарее происходят следующие полуреакции: $\text{LiC}_6 = \text{графит} + \text{Li}^+ + \text{e}^-$ и $\text{CoO}_2 + \text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{LiCoO}_2$.

- a) Дорисуй к приведенным фрагментам структур графита и CoO_2 ионы лития.



(2)

- б) Рассчитай максимальную теоретическую плотность энергии ($\text{Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$) данной батареи, предположив, что масса электролита пренебрежимо мала, электроды реагируют на 100%, потери энергии не происходит, а напряжение в 3,85 В остается постоянным во время разрядки. (2)

Чтобы продлить срок службы литий-ионной батареи, ее заряжают последовательно в двух режимах – в режиме постоянного тока и в режиме постоянного напряжения.

- с) Рассчитайте, сколько времени потребуется для зарядки 1,00 кг литий-ионной батареи в режиме постоянного тока ($I = 0,80 \text{ A}$) при номинальном напряжении 3,85 В. (1)
- Никола Тесла и Майкл Фарадей встретились с Хамфри Дэви, отцом топливных элементов, который тоже переместился в будущее. Дэви тщательно изучил современный водородный топливный элемент. Он обнаружил, что для топливного элемента водород хранится в виде газа под давлением в $7,0\cdot 10^7 \text{ Па}$ при температуре 0°C . $\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) = -241,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

- д) Рассчитай плотность энергии идеализированного топливного элемента i) по массе ($\text{Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$) и ii) по объему ($\text{Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{дм}^{-3}$), предполагая, что массы и объемы топливного элемента и бака пренебрежительно малы. (3) 8 p

Задача 5. Цемент

Для гарантии постоянства свойств цемента, состав различных его типов строго определен. Серый портландцементный клинкер (цементное сырье, обработанное в печи) состоит из четырех минералов: алит (3CS) – $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; белит (2CS) – $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; алюминатная фаза (3CA) – $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$; и алюминатферритная фаза (4CAF) – $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Для получения типичного клинкера портландцемента из местного сырья в Эстонии смешивают известняк и глину в соотношении 3:1 и обрабатывают при температуре около 1450°C .

- а) Рассчитайте процентное содержание минералов 3CS , 2CS , 3CA и 4CAF в клинкере, если известно, что известняк содержит по массе 93% CaCO_3 , а глина 55% SiO_2 , 13,4% Al_2O_3 и 6% Fe_2O_3 . (5)

В последнее время производится все больше и больше белого цемента, потому что он лучше подходит для производства цветного цемента, чем серый цемент. Здание Физического института Тартуского университета является примером цветного бетонного здания. Используемый там коричневый краситель представляет собой смесь веществ **A**, **B** и **C**. Процентное содержание металла **X** в оксиде **A** составляет 72,36%, а в соединении **B** – 62,85% по массе. Вещества **A** и **B** являются побочными продуктами процесса Лаукса – производства аминбензола из нитробензола. Вещество **B** может быть получено путем окисления в щелочной среде продуктов реакции металла **X** с серной кислотой. Вещество **C** может быть получено путем окисления соединения **A** или нагревания соединения **B**.

- б) Путем расчётов, определи металл **X** и соединения **A–C**. (2)

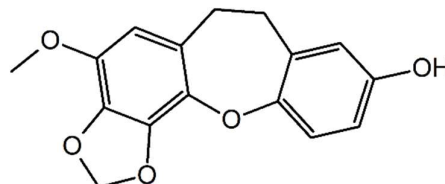
с) Закончи и расставь коэффициенты в схемах описанных реакций:

1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{X} \rightarrow \text{A} + \dots$
2. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{X} \rightarrow \text{B} + \dots$
3. $\text{X} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
4. $\dots + \text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{B} + \dots$
5. $\text{A} + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}$
6. $\text{B} \rightarrow \text{C} + \dots$

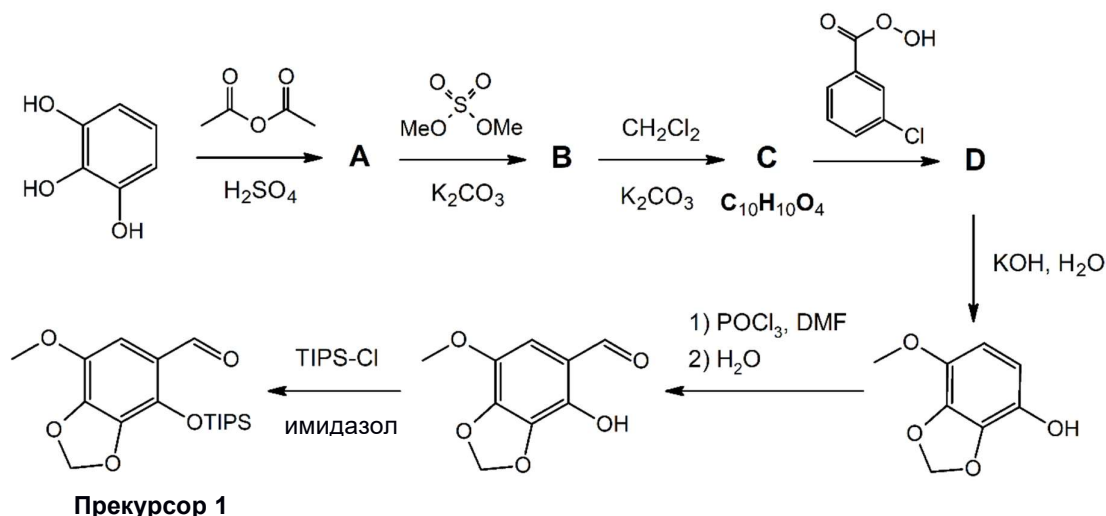
(5) 12 p

Задача 6. Синтез Бульбофилла-В

Бульбофиллол-В (см. рисунок) является редким природным соединением, встречающимся в орхидеях *Bulbophyllum kwangtungense* и *Bauhinia purpurea*. Было установлено, что бульбофиллол-В ингибирует



выработку радикалов в организме человека, а также является потенциальным противоопухолевым препаратом. Впервые лабораторный синтез бульбофилола-В был выполнен в три стадии в 2008 году. На первой стадии из 1,2,3-тригидроксibenзола был синтезирован в семь этапов **прекурсор 1**. На первом этапе соединение **A** было получено путем электрофильного замещения в ароматическом ядре. Используемые сокращения: Me – метильная группа (CH_3 –), Ph – фенильная группа (C_6H_5 –), Bn – бензильная группа ($\text{C}_6\text{H}_5\text{--CH}_2$ –).

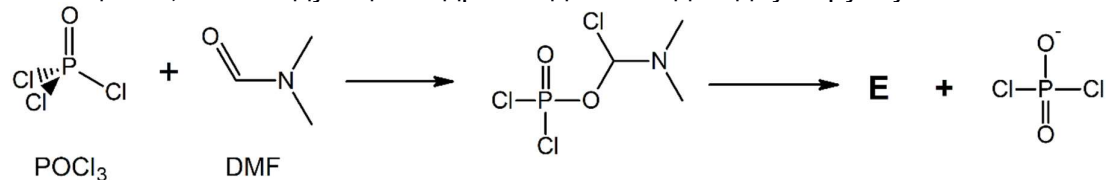


a) Нарисуй структурные формулы веществ **A–D**. (4)

На последнем этапе синтеза прекурсора 1, в присутствии имидазола в вещество ввели триизопропилсилильную группу (TIPS).

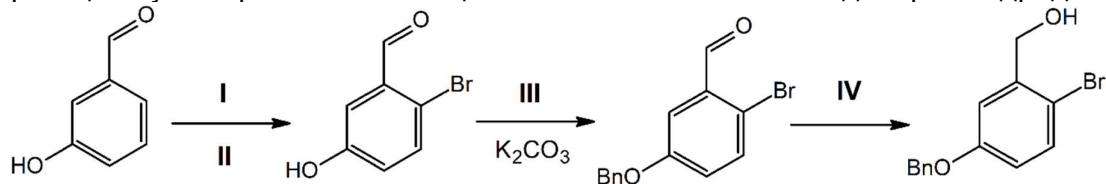
b) Чем является группа TIPS? Почему введение группы TIPS важно с точки зрения синтеза бульбофилола-В? (1)

Одной из наиболее интересных реакций в синтезе прекурсора 1 является реакция Вильсмейера-Хаака, в результате которой альдегидная группа была добавлена к ароматическому кольцу после щелочного гидролиза **D**. Механизм этой реакции относительно сложен, но известно, что в реакции POCl_3 и N,N -диметилформамида (DMF) в реакционной смеси образуется нестабильный интермедиат, который при распаде приводит к образованию электрофильной частицы **E**. Между частицей **E** и бензольным кольцом происходит реакция ароматического электрофильного замещения, и последующий гидролиз дает альдегидную группу.



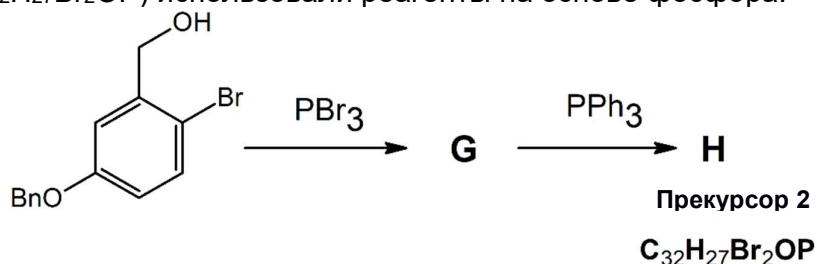
c) Нарисуй структурную формулу частицы **E**. (1)

На стадии синтеза второго прекурсора использовали обычные реагенты, а исходным соединением был *мета*-гидроксибензальдегид. Известно, что с помощью реагента **II** из реагента **I** получили сильный электрофил. Добавление реагента **III** привело к реакции нуклеофильного замещения. Реагент **IV** является донором гидрид-иона (H^-).



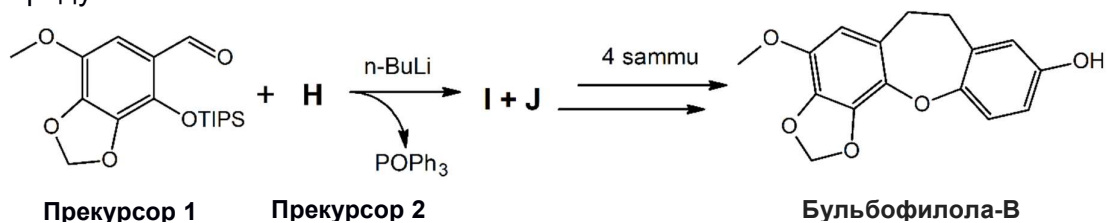
d) Приведи формулы реагентов I–IV. (4)

На последних этапах синтеза второго прекурсора (соединение **H**, брутто-формула $C_{32}H_{27}Br_2OP$) использовали реагенты на основе фосфора.



e) Нарисуй структурные формулы веществ **G** и **H**. (2)

На заключительной стадии синтеза изомеры **I** и **J** были получены в результате реакции Виттига между предварительно приготовленными прекурсорами в присутствии *n*-бутиллития. В качестве побочного продукта также был получен оксид трифенилфосфина. Смесь соединений **I** и **J** была затем превращена в конечный продукт в 4 этапа.



f) Приведи структурные формулы веществ **I** и **J**, полученных в реакции Виттига. (2) 14 p