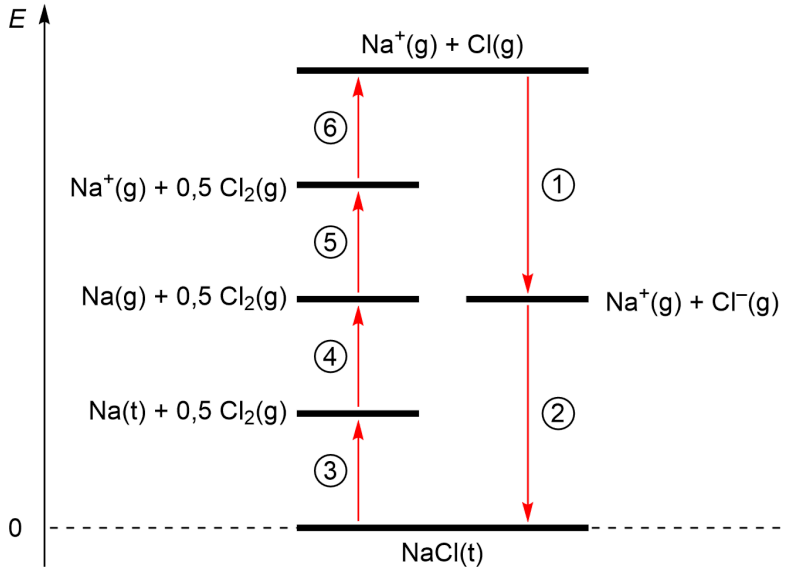
Задачи заключительного тура олимпиады по химии 2021/22 уч.г.
11–12 классы

Задача 1. Энергия кристаллической решетки (10 б)

Энергия кристаллической решетки – это энергия, которая выделяется при образовании кристалла из газообразных ионов. Энергию кристаллической решетки невозможно измерить напрямую, но ее можно рассчитать с помощью цикла Борна–Габера, который позволяет выразить ее, как один из этапов цикла. На рисунке снизу приведен цикл Борна–Габера для NaCl.

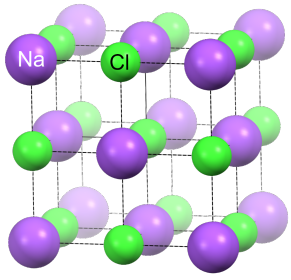


a) Сопоставь приведенные на рисунке процессы (**1–6**) и виды энергии из таблицы. *NB! названия энергий не обязательно отвечают направлению процесса в цикле Борна–Габера.* (3)

Вид энтальпии	Символ	Значение (кДж моль$^{-1}$)
Энергия сродства к электрону Cl	E_{ea}(Cl)	–356
Диссоциация Cl_2	$D_0(Cl_2)$	242
Сублимация Na	ΔH_{sub}(Na)	109
Ионизация Na	IE(Na)	494
Энтальпия образования NaCl	ΔH_f(NaCl)	–411
Энергия кристаллической решетки NaCl	ΔU(NaCl)	

b) Рассчитай энергию кристаллической решетки NaCl, используя цикл Борна–Габера. (2)

Кристаллическая структура NaCl – кубическая (изображена на рисунке снизу). Плотность NaCl равна ρ_{NaCl} = 2,17 г см$^{-3}$.



c) Рассчитай расстояние (d_{NaCl}) между ионами Na^+ и Cl^- в кристалле NaCl. (2)

В случае кристаллических решеток наибольшим компонентом энергии кристаллической решетки является электростатическое взаимодействие (ΔU_{el}) между противоположно заряженными ионами. Его можно рассчитать с помощью формулы:

$$\Delta U_{el} = A\frac{N_A z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 d}$$

где A – постоянная Маделунга, N_A – число Авогадро ($6{,}022 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$), z_+ и z_- – это, соответственно, заряды катиона и аниона, e – элементарный электрический заряд ($1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Кл), ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума ($8{,}854 \cdot 10^{-12}$ Кл^2 Дж$^{-1}$ м$^{-1}$) и d – расстояние между ионами.

d) Рассчитай электростатическую составляющую энергии кристаллической решетки для NaCl. При расчетах используй A = 1,748 и найденное в пункте **c)** значение d_{NaCl}. Если у тебя не получилось решить пункт **c)**, используй d_{NaCl} = 2,80 Å. (1)

e) Предполагая, что $d_{NaCl} = d_{BaO}$, объясни, какое соединение имеет более высокую температуру плавления: NaCl или BaO? (1)

Энергии кристаллических решеток остальных галогенидов натрия равны ΔU(NaF) = 923 кДж моль$^{-1}$, ΔU(NaBr) = 747 кДж моль$^{-1}$ и ΔU(NaI) = 704 кДж моль$^{-1}$.

f) Кратко объясни закономерность, наблюдаемую между значениями энергий кристаллических решеток для галогенидов натрия. (1)

Задача 2. Фазовые переходы оливинов (10 б)

Мантия Земли состоит в основном из силикатов. Наибольшая часть из них – это Mg-Fe силикаты, основным представителем которых является минерал оливин с общей формулой $(Mg_xFe_{1-x})_2SiO_4$. По пропорциям Mg и Fe, оливины варьируются от богатых магнием (Mg_2SiO_4, форстерит) до богатых железом (Fe_2SiO_4, фаялит), образуя т.н. изоморфный ряд, в котором ионы магния и железа в кристаллической структуре оливина могут свободно заменять друг друга. Соотношение Mg и Fe влияет на важные физические и химические свойства оливинов, в том числе и на температуру плавления. На рисунке 1 изображена фазовая диаграмма, описывающая плавление оливина.

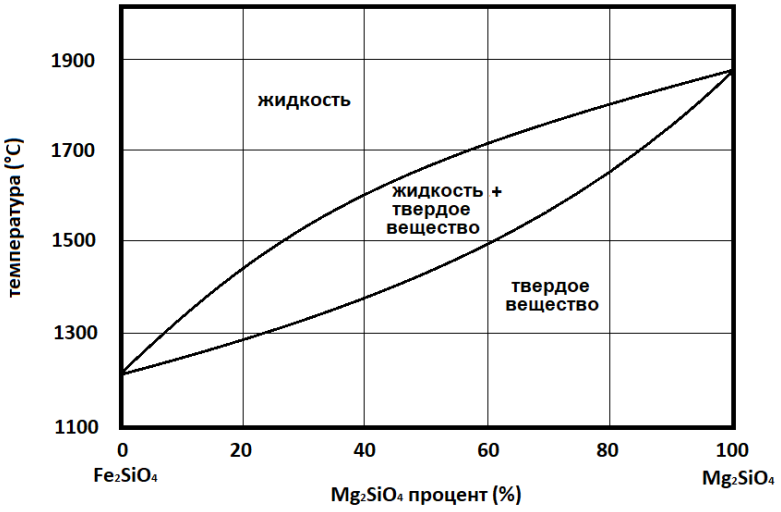


Рисунок 1. Фазовая диаграмма состав-температура для оливина.

Фазовые переходы изоморфных минералов – это многоэтапные процессы, в ходе которых состав жидкой и твердой фаз могут изменяться.

a) Оцени с помощью фазовой диаграммы температуры, при которых начинаются **i)** плавление оливина с 35%-ым содержанием форстерита и **ii)** затвердевание жидкого оливина с 65%-ым содержанием форстерита. (1)

Твердый 35%-ый форстерит нагревают в закрытой системе (т. е. ни единая часть оливина не покидает систему) пока он не начинает плавиться. Нагревание продолжают, пока весь оливин не расплавиться.

b) **i)** Оцени при какой температуре соотношение жидкого и твердого оливина равно 1:1. (1)

ii) Оцени состав твердого оливина при температуре из пункта **b) i)**. (1)

Температура и давление под землей растут с увеличением глубины, из-за чего на разных глубинах стабильны разные Mg-Fe силикаты. Из-за этого оливин присутствует в мантии в нескольких формах, которые имеют идентичный химический состав, но разные кристаллические структуры.

c) С помощью расчетов найди формулу самого распространенного оливина в мантии, если массовое содержание Mg в нем равно 29,76%. (2)

При сверхвысоких давлениях оливин с общей формулой M_2SiO_4 больше не стабилен и превращается в перовскит (Mg-Fe силикат) и оксид. На рисунке 2 приведена элементарная ячейка перовскитов. Большие шарики обозначают катионы металлов (Fe, Mg), маленькие синие – атомы Si и самые маленькие красные шарики – атомы O.

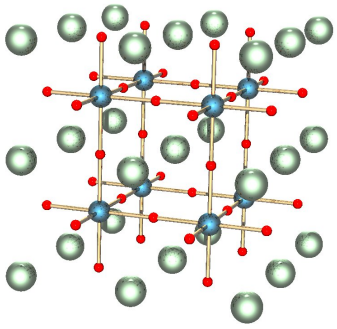


Рисунок 2. Элементарная ячейка перовскита (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Perovskite.jpg).

d) **i)** Рассчитай сокращенную формулу перовскита, используя элементарную ячейку. (1,5)

ii) Напиши и расставь коэффициенты в уравнении реакции для перехода $M_2SiO_4 \rightarrow$ перовскит + оксид. Для обозначения катионов металлов используй общее обозначение M. (0,5)

На рисунке 3 приведена фазовая диаграмма для оливинов при разных температурах и давлениях, встречающихся в мантии. В таблице внизу представлены плотности разных фаз $(Mg, Fe)_2SiO_4$.

Фаза оливина	Плотность (г см$^{-3}$)
α-оливин	3,25
β-оливин	3,84
γ-оливин	3,90

e) Используя приведенную информацию, нанеси названия подходящих фаз оливина (α-оливин, β-оливин, γ-оливин, перовскит+оксид) на фазовую диаграмму снизу. (1)

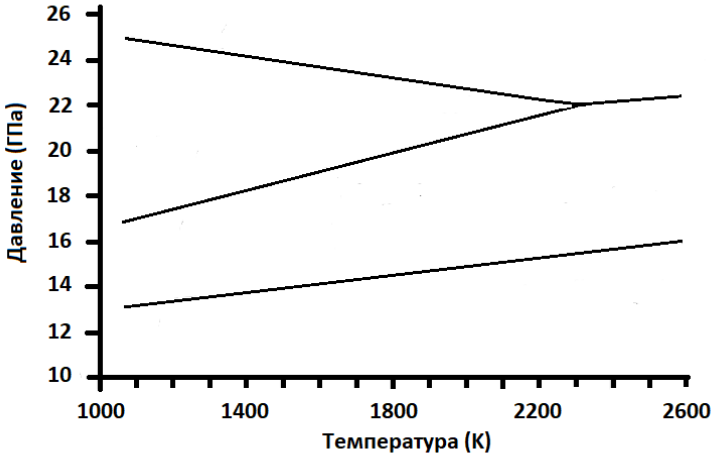


Рисунок 3. Фазовая диаграмма температура-давление для оливина.

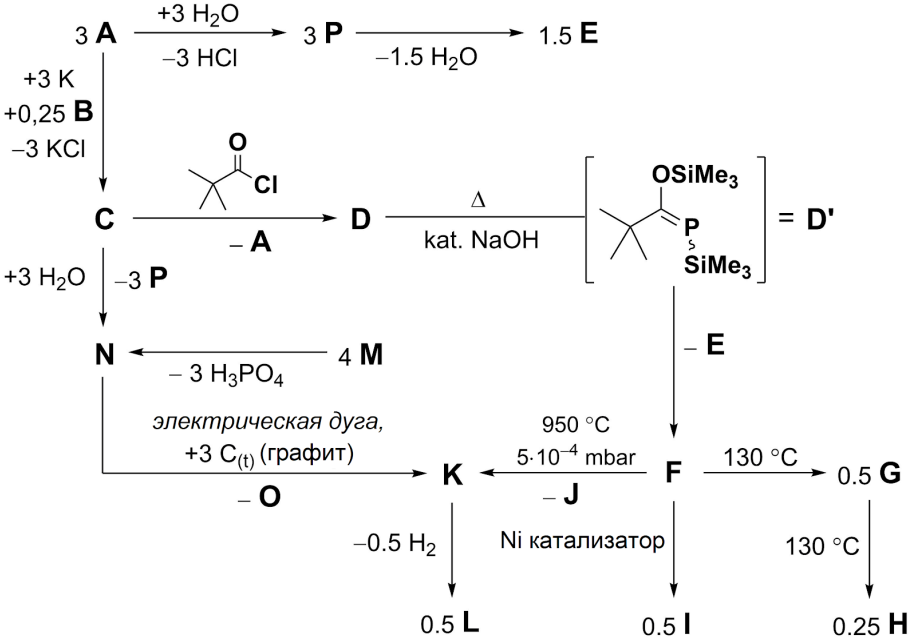
Скорость сейсмических волн, образующихся при землетрясениях, зависит от структуры минералов, через которые она проходит. С помощью сейсмологических исследований было обнаружено, что в мантии есть две глубины, при которых скорость этих волн глобально меняется. Это происходит на глубине в z_1 = 410 и z_2 = 660 км.

f) **i)** Учитывая, что росту давления в 1 ГПа соответствует в среднем 29 км, оцени, какие фазовые переходы отвечают за изменение скорости на каждой глубине. (1)

ii) Рассчитай температурный градиент (изменение температуры при увеличении глубины) в мантии и нанеси его на фазовую диаграмму. (1)

Задача 3. Интересные соединения фосфора (10 б)

Химия фосфора очень разнообразна. Вдобавок к его важной роли в биохимии, фосфор также является исходным веществом для производства различных неорганических и органических соединений. На следующей схеме приведены возможные пути для синтеза некоторых интересных соединений фосфора. Все реакции, приведенные на схеме, уже уравновешенны и других побочных продуктов не образуется.



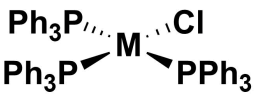
Простое вещество **B** известно также как белый фосфор. **D** образуется в результате реакции нуклеофильного замещения. Брутто-формула **E** – $C_6H_{18}Si_2O$. **F** – это аналог нитрилов из 3-го периода. В соединении **G** три плоскости симметрии. Соединения **H** и **I** содержат только одинарные связи, к тому же **H** не содержит связей фосфор-фосфор. Молекула соединения **I** по форме схожа с молекулой простого вещества **B**. В алкене **J** не содержится вторичных углеродов. Газ **O** – наипростейший представитель своего класса – образуется как побочный продукт при получении **K** из **N** при высоком напряжении в присутствии углеродного электрода. **M** – двухпротонная кислота.

a) Определи соединения **A**–**P**. (8)

b) Какие реакции можно описать следующими понятиями? Диспропорционирование, Вакуумный пиролиз, Дегидратация, [1,3]-силильный сдвиг. (2)

Задача 4. Каталитическое гидрирование (10 б)

Сэр Джефри Уилкинсон (1921–1996) был английским химиком, который наиболее известен своей работой в области органометаллических соединений переходных металлов, за которую он был награжден Нобелевской премией в 1973-ем году. Важной частью его научной работы было открытие т. н. катализатора Уилкинсона (см рисунок), понимание реактивности которого послужило началом для современного гомогенного катализа. Это комплексное соединение можно синтезировать, например, восстановлением кристаллогидрата металла 5-го периода **M** – **M**$Cl_3 \cdot 3H_2O$, используя избыток трифенилфосфина (PPh_3, где Ph = C_6H_5).



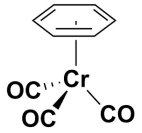
катализатор Уилкинсона

Количество валентных электронов в комплексных соединениях можно посчитать, используя следующие правила:

1. ион металла предоставляет в комплексное соединение все электроны из валентных атомных орбиталей, это количество равно номеру группы металла

2. лиганды, которые образуют ковалентные связи с металлом (например H, галогены и тд) предоставляют один электрон в валентный слой
3. лиганды, которые связываются с металлом через свободную пару электронов (например CO, NH_3 и тд) предоставляют два электрона в валентный слой
4. ненасыщенные углеводороды (например алкены) связываются с металлом через молекулярные орбитали, образованные из p-орбиталей атомов, которые связаны через кратные связи. Они предоставляют *x* электронов в валентный слой, где *x* – количество координированных с металлом атомов углерода. Такие лиганды обозначаются греческой буквой η и верхним индексом *x*.

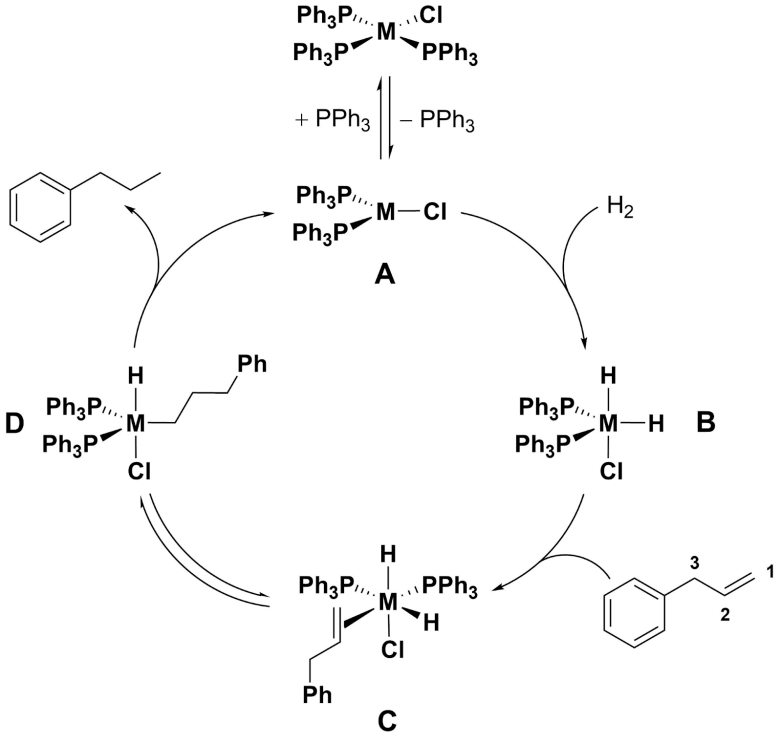
На рисунке внизу приведены примеры подсчета валентных электронов.



6 e^- (Cr)	10 e^- (Ni)
3·2 e^- = 6 e^- (3x CO)	2·1 e^- = 2 e^- (2x Br)
6 e^- (η^6-C_6H_6)	2·2 e^- = 4 e^- (2x N)
Сумма = **18 e^-**	Сумма = **16 e^-**

a) i) Определи с помощью расчетов металл **M**, если известно, что в валентном слое катализатора Уилкинсона 16 электронов и **ii)** напиши и расставь коэффициенты в уравнении реакции получения катализатора Уилкинсона. (2)

На схеме внизу приведен каталитический цикл реакции гидрирования на примере 3-фенилпропена. Каталитическая реакция проходит через промежуточные соединения **A–D**.



b) Рассчитай, сколько валентных электронов в промежуточных соединениях **A–D**. (2)

Из-за наличия свободных координационных позиций, в растворе промежуточное соединение **A** обратимо димеризуется. Геометрия **M** центров в котором – плоскоквадратная.

c) i) Нарисуй структурную формулу димера промежуточного соединения **A ii)** рассчитай количество валентных электронов на каждый атом **M**. (1,5)

Эффективность катализаторов характеризуется числом *TON* (от англ. turnover number), которое описывает, сколько молекул продукта образуется на одну молекулу катализатора. Студент

Андреас хотел оценить *TON* реакции, приведенной выше, для чего он решил провести эксперимент. Прежде всего, он приготовил раствор 0,480 г 3-фенилпропена в 10 мл метанола в круглодонной колбе. Затем он подсоединил к колбе газовый баллон и заменил воздух на водород таким образом, чтобы давление в колбе во время реакции поддерживалось на p = 1,00 атм. Напоследок, он добавил 1,600 мл 0,010 М раствора катализатора Уилкинсона и проводил реакцию при T = 20,0 °C до тех пор, пока потребление водорода не прекратилось. В конце концов, в ходе реакции израсходовалось ΔV = 0,043 дм^3 водорода. Уравнение состояния идеального газа: $pV = nRT$, где R = 8,314 Дж К$^{-1}$ моль$^{-1}$.

d) Рассчитай **i)** выход реакции и **ii)** значение *TON* для катализатора, используя уравнение состояния идеального газа. (2)

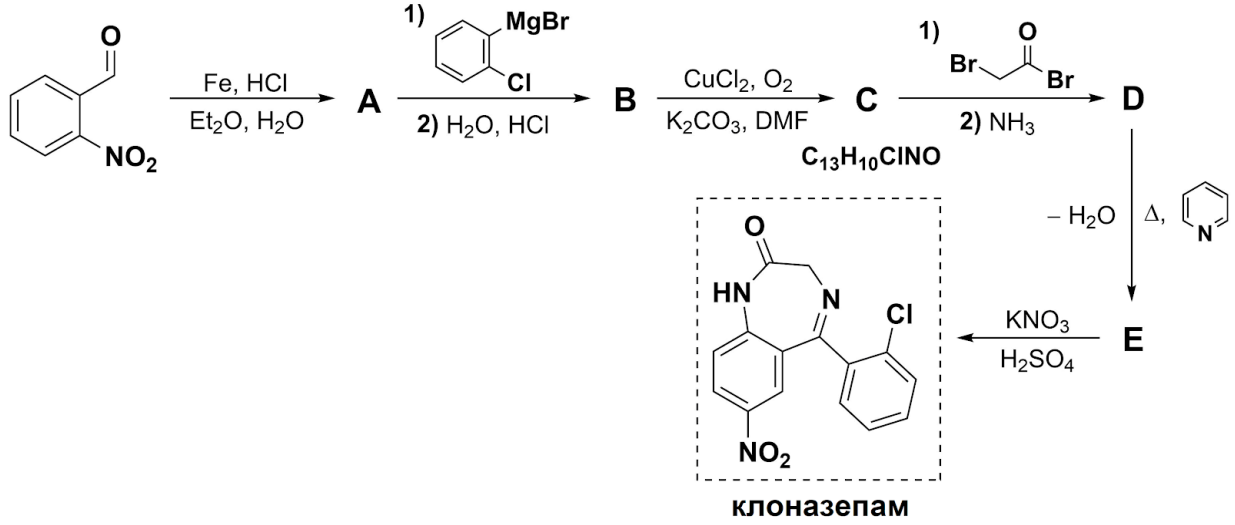
e) Кратко объясни, почему в данной системе восстанавливается только несопряженная двойная связь. (1)

Хоть на этапе **C** ⇌ **D** связь **M**–C может теоретически образоваться как у первичного, так и вторичного атома углерода в алкене, но из-за стерических препятствий связь между металлом и терминальным углеродом (на рисунке обозначен номером 1) более предпочтительна.

f) Учитывая обратимость реакции **C** ⇌ **D**, определи, какие ненасыщенные побочные продукты могут образоваться в ходе реакции гидрирования. (1,5)

Задача 5. Успокаивающий синтез (10 б)

Бензодиазепины – это психоактивные лекарства, которые используют для облегчения тревожности и расстройств сна. В их число также входит клоназепам, который, по состоянию на 2019 год, являлся 46-ым самым выписываемым рецептурным лекарством в США. Клоназепам можно синтезировать из 2-нитробензальдегида следующим способом.



a) Какие из следующих функциональных групп присутствуют в клоназепаме? Выбери все подходящие группы: *аминогруппа, кетогруппа, альдегид, енамин, иминогруппа, оксим, нитрогруппа, спирт, карбоксильная группа, цианогруппа, сложный эфир, азидогруппа, эпоксигруппа, галогенид.* (2)

b) Нарисуй структурные формулы соединений **A**–**E**. (5)

c) Почему синтез соединения **D** из **C** надо проводить в два этапа и в порядке, указанном на рисунке? (1)

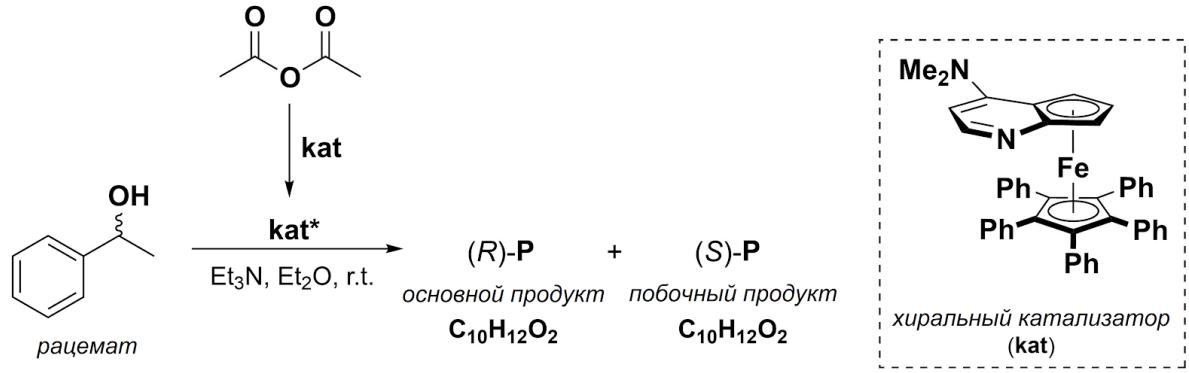
Для нитрования **E** вместо классической смеси HNO_3 и концентрированной H_2SO_4 были использованы более мягкие условия в виде KNO_3 и H_2SO_4.

d) Кратко объясни выбор данных условий. (1)

e) Какого типа органических реакций являются превращения **i) D → E** и **ii) E → клоназепам**? (1)

Задача 6. Кинетическое разделение энантиомеров (10 б)

Кинетическое разделение – это метод разделения энантиомеров, основывающийся на их химических свойствах. Данный метод можно использовать, если один из энантиомеров исходного вещества реагирует с хиральным реагентом или катализатором значительно быстрее, чем второй стереоизомер. В действительности может быть сложно получить идеальное разделение, где прореагировал бы только один энантиомер, поэтому в малом количестве также образуется продукт нежелательного изомера. Далее мы рассмотрим метод ацилирования рацемических спиртов на примере 1-фенилэтанола. В этом случае *R*-изомер исходного вещества реагирует с активной формой катализатора (**kat***), образованной из хирального катализатора (**kat**) и ангидрида этановой кислоты, быстрее, чем *S*-изомер.



Использованные сокращения:
Et = C_2H_5, Me = CH_3, Ph = C_6H_5

a) **i)** Нарисуй структурную формулу энантиомера катализатора (**kat**). (1)

ii) выбери, какого типа хиральность присутствует в катализаторе: центральная, аксиальная, планарная, спиральная. (0,5)

b) Нарисуй структурные формулы активной формы катализатора (**kat***) и обоих стереоизомеров продукта (*R*)-**P** ja (*S*)-**P** (2,5)

Допустим, что **A** – энантиомер 1-фенилэтанола, который реагирует медленно, а **K** – быстро. Селективность хирального катализатора описывает параметр $s = \frac{k_K}{k_A}$, где k_K и k_A обозначают константы скорости реакции первого порядка соответствующих изомеров. Селективность можно оценить, если известна конверсия реакции (X) в момент времени t и энантиомерный избыток исходного вещества в тот же самый момент. Они определены как:

$$X = 1 - \frac{[A]_t + [K]_t}{[A]_0 + [K]_0} \qquad ee = \frac{[A]_t - [K]_t}{[A]_t + [K]_t}$$

где $[A]_t$ и $[K]_t$ обозначают соответствующие концентрации **A** и **K** в момент времени *t*, а $[A]_0$ и $[K]_0$ – в момент времени $t = 0$. Проинтегрированное уравнение реакции первого порядка для произвольного соединения **Z**: $[Z]_t = [Z]_0 \cdot e^{-k_Z t}$.

c) Выведи уравнение для s через X и *ee,* и рассчитай его значение, если для ацилирования рацемического 1-фенилэтанола *ee* исходного вещества равно 0,888 при конверсии $X = 0{,}58$. (5)

d) Почему нельзя рацемат 1-фенилэтанола нельзя разделить на энантиомеры, например, с помощью экстрагирования, дистилляции или перекристаллизации? (1)