

IV Международный студенческий форум ChemCamp
(осень 2015)

ЗАДАНИЕ ОЧНОГО ЭТАПА ХИМИЧЕСКОЙ ОЛИМПИАДЫ



Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
20 ноября 2015 г.

Коллектив авторов:

Коробов Михаил Валерьевич, д.х.н., проф.

Лисичкин Георгий Васильевич, д.х.н., проф.

Носова Юлия Николаевна, асп.

Петров Владимир Геннадьевич, к.х.н., доц.

Федотов Станислав Сергеевич, асп.

Рецензирование и редакция:

Ерёмин Вадим Владимирович, д.ф.-м.н., проф.

Редакция и оформление:

Иванов Никита Михайлович

Осипов Александр Константинович

Юдина Элла Сергеевна

© 2015 Международный студенческий форум ChemCamp

Копирование, распространение и использование без письменного разрешения правообладателей не допускается.

www.chemcamp.ru

Отзыв о комплекте задач

Комплект задач – интересный и очень требовательный. У него много достоинств: представлен современный уровень химии, хорошо сочетаются расчетные и качественные вопросы, теоретические и экспериментальные подходы, фундаментальные и прикладные задачи, вопросы на знание и на умение думать. В каждой задаче есть несколько вопросов, которые позволяют рассмотреть проблему с разных точек зрения. Из условий можно узнать много нового о химии.

Недостатком комплекта можно считать то, что некоторые вопросы требуют специальных знаний, выходящих за рамки обычных студенческих курсов. Таковых немного, но они есть.

В целом, комплект хорошо сбалансирован. Химик любого типа – теоретик, синтетик, практик и т.п. – найдет в нем интересное для себя. Уверен, что все участники олимпиады получат большое удовольствие – если не от своего результата, то уж от процесса решения точно.

В. В. Еремин, профессор Химического факультета МГУ

Задача №1

Неорганическая химия и химическое материаловедение

«Магнетизм и жизнь»

Создание сильных магнитов без редкоземельных элементов (РЗЭ) представляет собой технологически важную задачу. Один из самых сильных постоянных магнитов изготавливается на основе трех элементов: Nd, Fe и В — например, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

- 1) Почему сильный постоянный магнит содержит РЗЭ? Объясните роль каждого элемента в предложенном магните.

Известно, что более 90% рынка по сбыту редкоземельных элементов и изделий на их основе принадлежит Китаю. В связи с этим нахождение аналогов РЗЭ для создания постоянных магнитов является актуальной проблемой.

- 2) Учитывая роль РЗЭ, на что можно его заменить в сильном магните, сохранив при этом магнитные свойства материала? Почему попытки до сих пор не увенчались успехом?
- 3) На рисунке 1 представлена типичная петля гистерезиса для $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Определите коэрцитивную силу, остаточную индукцию и максимальную удельную энергию такого магнита.

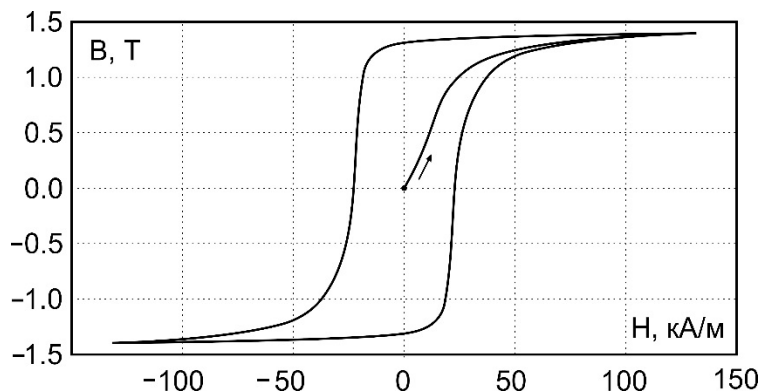


Рис. 1. Петля магнитного гистерезиса $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Перовскитоподобные манганиты с общей формулой $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Ln — РЗЭ, $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{K}$) проявляют эффект колоссального магнетосопротивления (КМС), который выражается в значительном падении электрического сопротивления во внешнем магнитном поле. Известно, что для состава $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ эффект КМС составляет более 120 000 % при 77 К.

- 4) Какова степень окисления (СО) марганца в данном соединении? Как можно понизить СО марганца относительно исходного LaMnO_3 ?
- 5) Идеальный перовскит имеет кубическую кристаллическую решетку. В чем заключается причина искажения кристаллической структуры перовскитоподобных манганитов $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ относительно идеальной кубической?
- 6) Предложите способ получения $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (исходные реагенты, уравнение реакции, условия синтеза, атмосфера и пр.)

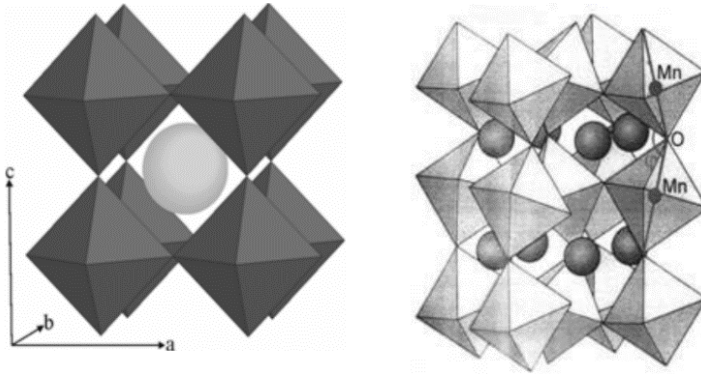


Рис. 2. Идеальная структура перовскита (слева) и искаженная структура манганитов (справа).

Магнетокалорический эффект заключается в изменении температуры магнитного вещества при его адиабатическом намагничивании (размагничивании). Он широко применяется в системах охлаждения для достижения колоссально низких температур (сотые и тысячные К). Некоторые интерметаллиды, например, $Gd_5Si_2Ge_2$, проявляют данный эффект и при комнатной температуре, что впоследствии можно использовать для создания потребительских «бесфреоновых» холодильных установок с очень высоким КПД. Максимальное адиабатическое изменение температуры ΔT , вызванное данным эффектом можно рассчитать, как интеграл:

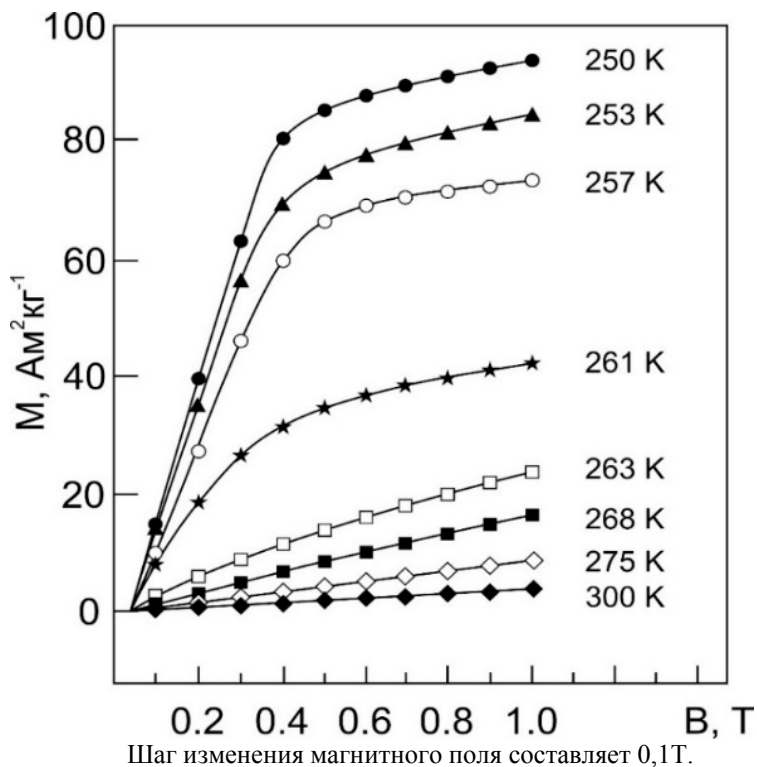
$$\Delta T = T \int_0^{B_f} \frac{\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,B}}{C_{p,B}} dB,$$

где ΔT — искомая величина, T — средняя температура, при которой ведутся наблюдения. $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)$ — частная производная намагниченности по температуре, B_f — конечная величина магнитного поля, знак “-” компенсирует

отрицательное изменение намагниченности с ростом температуры (см. рисунок 3), dB — приращение значения прикладываемого магнитного поля, $C_{p,B}$ — теплоемкость при постоянном давлении и B .

На рисунке 3 представлен график зависимости удельной намагниченности M ($A \cdot m^2/kg$) от величины прикладываемого магнитного поля B (Т) при различных температурах.

Рис. 3. Изотермы намагниченности в $Gd_5Si_2Ge_2$.



- 7) Используя рисунок и считая теплоемкость в исследуемом интервале температур и полей постоянной и равной $300 \text{ Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, оцените адиабатическое изменение температуры ΔT $Gd_5Si_2Ge_2$ при $T = 259 \text{ К}$ и 262 К . На основании полученных данных определите T_c (точку перехода ферромагнетик–парамагнетик) для Gd_5Si_2Ge

Задача №2

Физическая химия

«Константы равновесия»

Константы равновесия — важнейшие физико-химические характеристики веществ. С их помощью проводят расчеты молекулярного состава фаз. Использование констант равновесия для расчетов в жидкой фазе вызывает определенные затруднения. Обсуждению таких затруднений и возможных в этом случае ошибок посвящена наша задача.

Стандартные энергии Гиббса образования жидких веществ **A**, **B**, **C**, **D** равны соответственно -50, -30, -100 и +25 кДж·моль⁻¹ при температуре $T = 400$ К.

- 1) Рассчитайте константу равновесия реакции $A + B = C + D$ (1) в жидкости при $T = 400$ К.
- 2) На рисунке 1 представлен график зависимости отношения концентраций $Q = \frac{C_D \times C_C}{C_A \times C_B}$ от суммарной концентрации

$$C = C_D + C_C + C_A + C_B$$

в растворе (растворитель — **P₁**). Система достигла состояния равновесия.

Прокомментируйте график на рисунке 1.

- а) Почему Q между точками (а) и (б) сохраняет постоянное значение?. Может ли $\ln Q$ при $C \rightarrow 0$ иметь указанное на графике значение? Сравните $\ln Q$ с $\ln K$, рассчитанным в пункте (1).
- б) Почему Q между точками (б) и (в) меняется?
- в) Что изменится на графике, если растворитель **P₁** заменить на **P₂**? Изобразите на одном рисунке кривые $\ln Q$ от C для реакции (1) в двух

растворителях. Укажите все возможные отличия. Могут ли две кривые пересечься? Изменится ли константа равновесия K , рассчитанная в пункте 1, при замене растворителя P_1 на P_2 ?

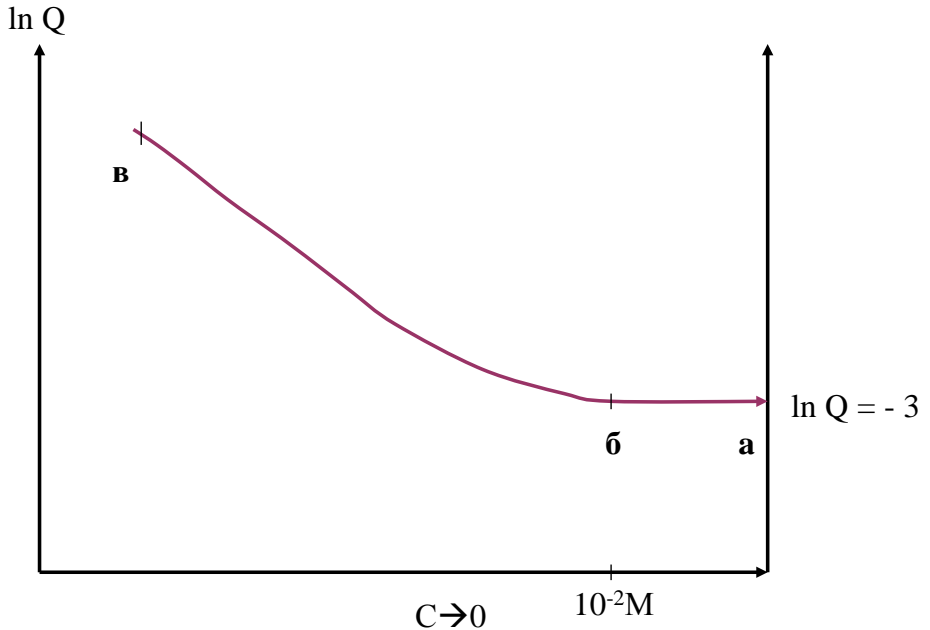


Рис. 1. Зависимость $\ln Q$ от C .

Внимание: на кривой нет точек перегиба! Положение точки (в) произвольно.

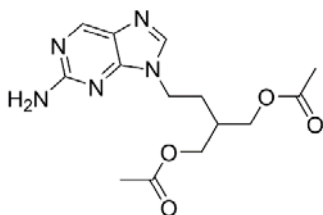
Важно только, что она находится левее точки (б).

- 3) Рассчитайте константу газовой реакции $A + B = C + D$ при $T = 400$ К, если давление насыщенного пара C в три раза больше давления A , а давление насыщенного пара B превышает давление D на порядок ($T = 400$ К).

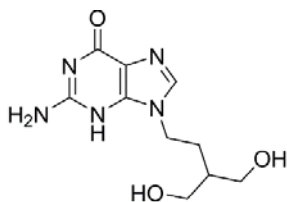
Задача №3

Органическая, медицинская и фармацевтическая химия

«Вирусы атакуют? Нужно срочно действовать!»



Фамцикловир



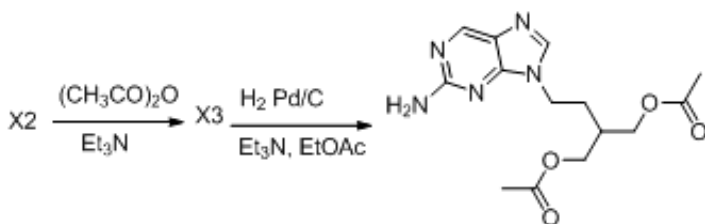
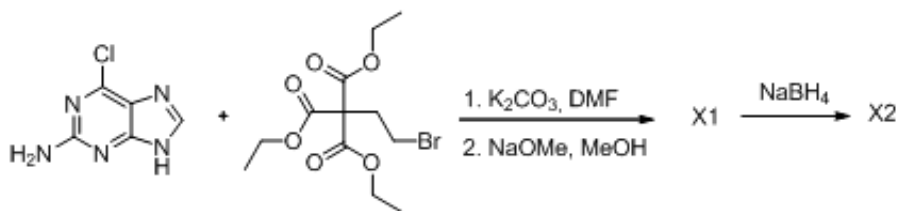
Пенцикловир

Ацикловир — эффективное лекарство в борьбе с вирусом герпеса. Однако его биодоступность в случае перорального применения низка. Поиск новых соединений привел к высокоэффективному аналогу — пенцикловиру, который,

к сожалению, также обладает низкой биодоступностью (порядка 1-3%). Был проведен направленный поиск пролекарства пенцикловира. Пролекарство — неактивная или малоактивная молекула, которая в результате гидролиза и других путей метаболизма трансформируется в активное соединение. Был исследован ряд соединений, среди которых наилучший результат показал фамцикловир.

Фамцикловир — пролекарство пенцикловира для перорального применения. Быстро превращается *in vivo* в пенцикловир, который демонстрирует *in vitro* противовирусную активность относительно вирусов простого герпеса.

- 1) Ниже представлен синтез фамцикловира из коммерчески доступного 2-амино-6-хлоропурина. Восстановите структуры **X1**, **X2** и **X3**.



Фамциклоvir

Обработка 2-амино-6-хлоропурина бромпроизводным в слабощелочной среде приводит к образованию двух продуктов, которые возможно разделить только хроматографически. Однако метод хроматографии плохо реализуем в массовом производстве. Именно поэтому смесь, не разделяя, обрабатывают раствором метилата натрия в метаноле. В результате образуются два новых продукта: **X1** и побочный.

- 2) Какой побочный продукт образуется помимо **X1**? Предложите структуру. Объясните причину образования побочных продуктов, основываясь на структуре 2-амино-6-хлоропурина.

На данной стадии разделение возможно, так как **X1** кристаллизуется из раствора, в то время как побочный продукт остаётся в растворе. С чем может быть связана его хорошая растворимость?

- 3) Почему в качестве алкилирующего агента на первой стадии не может быть выбран диэтиловый эфир 2-(2-бромэтил)-малоновой кислоты?

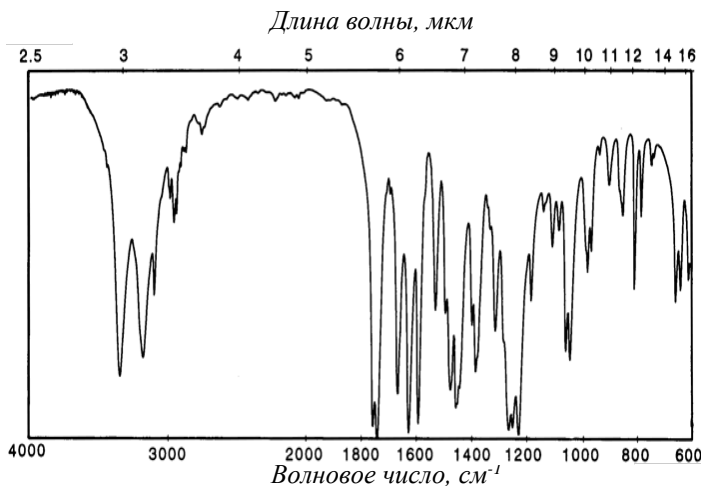
Подтвердите ваше объяснение химической структурой и соответствующей реакцией.

- 4) Далее представлен электронный спектр поглощения фамцикловира в различных средах. Определите молярный коэффициент светопоглощения во всех трёх случаях.



условия: Концентрация — 1 мг/100 мл			
Растворитель обозначение графика	Вода - - - - -	0.1M HCl - · - · - ·	0.1M NaOH · · · · ·
Максимум поглощения, нм	305	314	305
A^{1cm}	221	131	226
ϵ , см ² /моль	?	?	?


- 5) Представлен ИК спектр фамцикловира. К каким колебаниям относятся следующие полосы поглощения? Дополните таблицу.



Волновое число ($см^{-1}$)	Колебания группы
3404 и 3310	?
3080	Валентные колебания С-Н
1748, 1733, 1724	?
1664, 1636	Валентные колебания С=N
1088, 1060, 1029	Внутри плоскостные деформационные колебания С-Н ароматического кольца

- 6) Ниже представлен протонный спектр фамцикловира. Соотнесите структуру и спектр (на структуре пронумеруйте протоны, указанные в таблице). Интерпретируйте пик 7.28, относится ли он к веществу? Если

нет, то какой примеси он соответствует? Можно ли в данном случае считать соединение чистым?

 <p>8.701 7.775</p> <p>Протон</p>	<p>Мульти- плетность</p>	<p>δ, м.д.</p>
Н-6 (1H)	синглет	8.70
Н-8 (1H)	синглет	7.77
Н-10 (2H)	синглет	5.05
Н-1' (2H)	триплет	4.18-4.23
Н-4',5' (4H)	дублет	4.13-4.15
Н-7',9' (6H)	синглет	2.06
Н-2',3' (3H)	мультиплет	1.91-2.03

Задача №4

«Химия и ядерная энергетика»

На сегодняшний день одним из наиболее вероятных сценариев удовлетворения возрастающих потребностей в электроэнергии является развитие атомной энергетики. Одним из основных компонентов ядерного топлива в настоящий момент является изотоп урана с массовым числом 235.

- 1) При делении одного атома урана-235 образуется 202,5 МэВ энергии, а теплота сгорания углерода составляет 393,5 кДж/моль. Оцените во сколько раз 1 г ядерного топлива, содержащего 5% урана-235, выделит больше энергии, чем такая же масса антрацитового угля (считать за чистый углерод)?

В природе содержание U-235 относительно низкое, поэтому необходимо предварительное обогащение урана по этому изотопу, для чего уран переводят в форму гексафторида.

- 2) Какое строение имеет гексафторид урана?
Предложите метод получения гексафторида урана из диоксида урана.
При синтезе UF_6 из металлического урана используют фторид хлора (III). Напишите уравнение реакции.

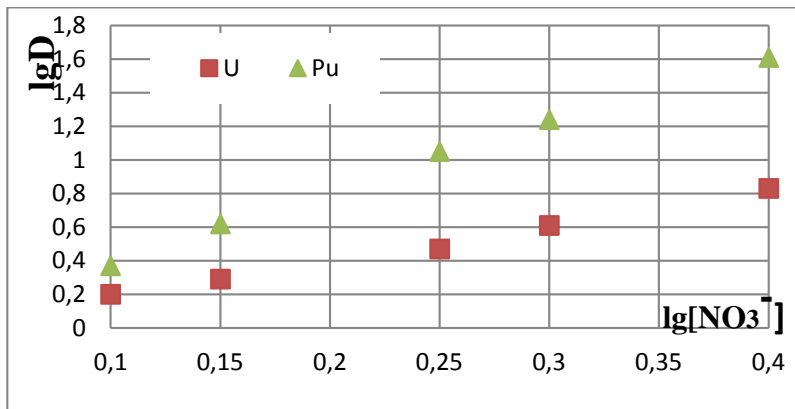
В случае реализации замкнутого ядерно-топливного цикла топливо из реактора идет на переработку и дальнейшее производство новой партии топлива из очищенного урана. Одной из стадий такой переработки является разделение урана и плутония после растворения отработанного ядерного топлива в азотной кислоте.

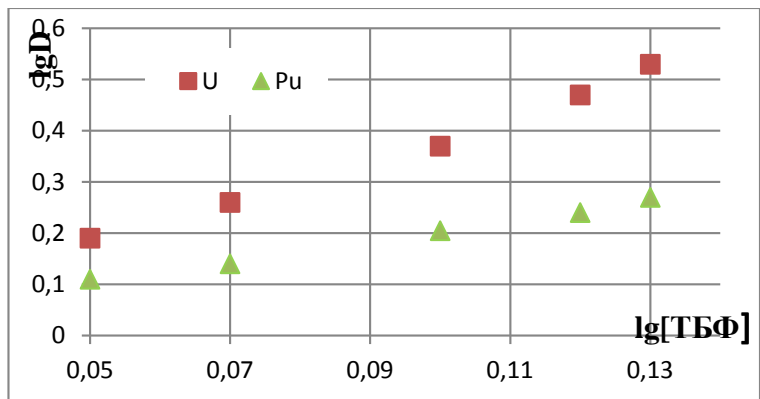
- 3) Напишите уравнения ядерных превращений, протекающих при образовании плутония-239 из урана-238 в реакторе.

Для разделения урана и плутония используют метод жидкость–жидкостной экстракции. В качестве экстрагента используется трибутилфосфат (ТБФ) в керосине. Метод основан на различной экстракционной способности разных валентных форм актинидов. Эффективность протекания экстракции характеризуют с помощью коэффициента распределения (D):

$$D = \frac{c(\text{металл в органической фазе, } M)}{c(\text{металл в водной фазе, } M)}$$

Известно, что экстракция протекает за счёт образования электронейтрального комплексного соединения в органической фазе. На приведенных ниже рисунках представлены зависимости логарифмов коэффициентов распределения урана и плутония от логарифмов равновесных концентраций нитрат-анионов в водной фазе и трибутилфосфата в органической фазе:





4) а) Нарисуйте структурную формулу трибутилфосфата.

б) Какие валентные состояния наиболее устойчивы для урана и плутония? В какой ионной форме существуют различные степени окисления в кислых растворах?

в) Каким образом, исходя из представленных экспериментальных данных, можно установить состав экстрагируемых комплексов? Установите состав экстрагируемых комплексов для урана и для плутония.

г) Определите чистоту переработанного урана, если общая активность по урану составляет 1,45 МБк/л, активность по плутонию 230 МБк/л, а содержание урана-235 составляет 3 масс. % от всего урана. Для расчета принять, что присутствуют только следующие радионуклиды: ^{238}U , ^{235}U , ^{239}Pu .

Периоды полураспада:

^{238}U – $4,47 \cdot 10^9$ лет, ^{235}U – $7,04 \cdot 10^8$ лет, ^{239}Pu – $2,41 \cdot 10^4$ лет.

1 МБк = 10^6 распадов в секунду. 1 Дж $\approx 6,24 \cdot 10^{18}$ эВ.

Задача №5

Химическая технология

«Гетерогенизация металлокомплексов»

Металлокомплексные катализаторы, получившие интенсивное развитие в последней трети XX столетия, несмотря на свои выдающиеся достоинства — высокую селективность и активность — не оправдали возлагавшихся на них надежд. Хотя они и применяются в химической технологии, но далеко не столь широко как предполагалось. Это обусловлено в первую очередь их так называемой «гомогенностью» — трудностями их использования в непрерывных гетерогенно-каталитических процессах, необходимостью отделения от продуктов и непрореагировавшего сырья. Поэтому усилия технологов были направлены на разработку способов закрепления металлокомплексов на поверхности носителей, т.е. на получение гетерогенных металлокомплексных катализаторов.

- 1) Предложите два способа гетерогенизации эффективного гомогенного катализатора гидрирования — комплекса Уилкинсона $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3\text{RhCl}$ — на выбранном Вами органическом полимере и два способа гетерогенизации на поверхности силикагеля.
- 2) Какие носители металлокомплексов предпочтительнее для химико-технологических процессов – минеральные или органические?
- 3) В чём, по Вашему мнению, причины того, что гетерогенные металлокомплексные катализаторы не получили широкого распространения в промышленности?
- 4) Сколько граммов родия требуется для получения 10 кг катализатора «комплекс Уилкинсона на силикагеле», если плотность прививки комплекса $\rho = 1$ молекула/ nm^2 (удельная площадь поверхности силикагеля – $300 \text{ м}^2/\text{г}$)?